

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТИ ПАРОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ АММИАКА И ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ТРИФТОРИДОМ АЗОТА И ФТОРОМ

Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк

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

Определены концентрационные пределы распространения пламени смесей $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{воздух}$, $\text{CCl}_3\text{H}/\text{NF}_3/\text{воздух}$, $\text{CCl}_4/\text{NF}_3/\text{воздух}$, $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{H}/\text{NF}_3$ и $\text{C}_8\text{F}_{16}/\text{NF}_3$. Определены температуры самовоспламенения смесей $\text{CCl}_3\text{H}/\text{NF}_3$, CCl_4/NF_3 , $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{H}/\text{NF}_3$ и $\text{C}_8\text{F}_{16}/\text{NF}_3$ при атмосферном давлении. Исследован характер взаимодействия аммиака и фтора в зависимости от скорости натекания аммиака в смесь фтора с воздухом.

Ключевые слова: взрывоопасность, трифторид азота, фтор, аммиак, трихлорметан, тетрахлорметан, 1,1-дифтор-1,2,2-трихлорэтан, перфтор-1,3-диметилциклогексан.

Настоящая работа выполнена в связи с оценкой взрывоопасности производств, на которых получают или применяют трифторид азота (NF_3).

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА

Определение концентрационных пределов распространения пламени при различных давлениях и температурах проводилось в расположенном вертикально цилиндрическом автоклаве, изготовленном из нержавеющей стали (объем 0.325 л, диаметр 48 мм).

Смеси готовились непосредственно в автоклаве. Состав смесей задавался по парциальным давлениям компонентов. В нижней части автоклава устанавливалась электрическая спираль для интенсификации перемешивания компонентов смеси. Диаметр спирали 9 ÷ 10 мм, диаметр нихромовой проволоки 1.1 мм, число витков 18. Время полного перемешивания смеси при токе через спираль 2 А составляло 12 мин, что было проверено газохроматографическим анализом.

Выбор температуры при испытаниях определялся требованием исключить конденсацию паров исследуемых веществ в автоклаве. Температура автоклава и прилегающих к нему трубопроводов и вентиля поддерживалась на необходимом уровне с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ с помощью электронагревателя, теплоизоляции и автоматического электронного регулятора.

Воспламенитель устанавливался на расстоянии 30 ÷ 40 мм от нижнего торца автоклава вблизи вертикальной оси. В каче-

стве воспламенителя использовалась проволока (медь или нихром) диаметром 0.1 мм и длиной 3 ÷ 4 мм, переплавляемая подачей напряжения от конденсатора емкостью до 500 мкФ, предварительно заряженного до напряжения 280 ÷ 450 В. Напряжение на воспламенитель от заряженного конденсатора подавалось с помощью мощного импульсного тиристора. Основная часть энергии, запасенной в конденсаторе, выделялась в дуговом разряде, возникавшем после переплавления проволоки.

На верхнем торце автоклава устанавливался малоинерционный датчик давления ДД-10 (собственная частота колебаний мембраны датчика не менее 10 кГц), мембрана датчика располагалась заподлицо с внутренней стенкой автоклава. Сигнал датчика через электронный усилитель-преобразователь ИВП-2 подавался на компьютер.

Факт наличия или отсутствия распространения пламени устанавливался по виду записи давления после срабатывания воспламенителя. В качестве критерия воспламенения испытываемых смесей принят максимальный подъем давления после инициирования зажигания более чем на 30 % от начального давления смеси. Меньший уровень подъема давления связан с выделением энергии в зоне воспламенителя.

За концентрационный предел распространения пламени принимали среднее арифметическое ближайших значений состава исследуемых смесей, в одном из которых наблюдалось воспламенение, а в другом — нет.

Корректность использованной методики подтверждается полученными значениями кон-

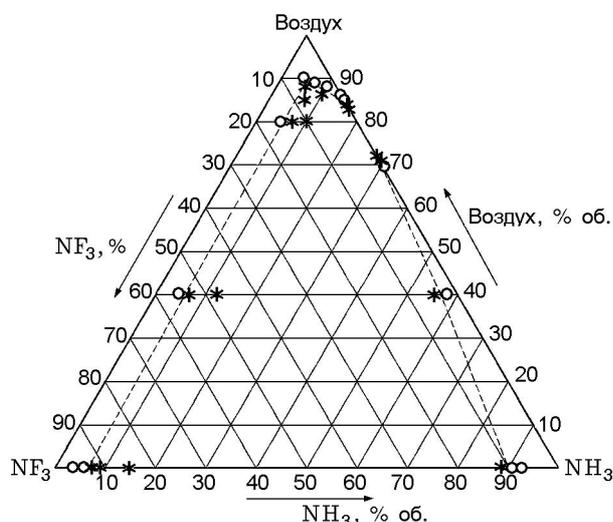


Рис. 1. Область распространения пламени в смесях $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{воздух}$:

$p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 16 \div 20$ °С; результаты испытаний: * — взрыв, o — нет взрыва

центрационных пределов воспламенения аммиака в воздухе (15.8 ÷ 29.5 % по объему), близкими к результатам, полученным на стандартных установках (см. рис. 1 и [1]).

При определении температуры самовоспламенения смесей паров исследуемых веществ с NF_3 за основу был принят стандартный метод определения температуры самовоспламенения жидкостей и газов в воздухе [2, п. 4.8]. В качестве реакционного сосуда использовался цилиндр из плавленого кварца диаметром 52 мм, длиной 150 мм, со сферическим днищем с одной стороны и входной горловиной диаметром 16 мм и длиной 130 мм — с другой.

Сосуд в вертикальном положении горловиной вверх термостатировался в муфельной печи. Затем через трубку из нержавеющей стали диаметром 2×0.5 мм с помощью шприца в нижнюю часть сосуда медленно вводилась исследуемая жидкость в таком количестве, чтобы после полного ее испарения и прогрева до температуры печи объем паров составлял 3 ÷ 5 объемов реакционного сосуда. Через 3 мин, в течение которых жидкость испарялась, а пары, вытесняя из сосуда воздух, принимали температуру печи, через такую же трубку с помощью шприца медленно вводили NF_3 (до 60 мл), наблюдая за происходящим в сосуде через зеркало над ним. Данная технология введения реагентов позволяет избежать контакта NF_3 со стенками сосуда, так

как при температурах эксперимента NF_3 реагирует с кварцем с заметной скоростью.

Использовались следующие реагенты:

аммиак — массовое содержание основного вещества не менее 99.95 %, влага не более 0.05 г/м³;

фтор — массовое содержание основного вещества не менее 99.4 % (примеси: CO_2 не более 0.1 %, HF не более 0.2 %, O_2 не более 0.1 %, остальные не более 0.2 %);

трифторид азота — объемное содержание основного вещества не менее 98.5 % (основные примеси: N_2O и CF_4);

хлороформ (трихлорметан) — стабилизированный амиленами (до 0.01 %) по ГОСТ 20015-88;

тетрахлорметан — реактивный, химически чистый, ГОСТ 20288-74;

хладон 122 ($\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{H}$) — массовое содержание основного вещества не менее 99 %;

карбогал (перфтор-1,3-диметилциклогексан), C_8F_{16} — массовое содержание основного вещества не менее 99 %;

воздух атмосферный, очистке и осушке не подвергался.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты определения концентрационных пределов распространения пламени в бинарных смесях с трифторидом азота представ-

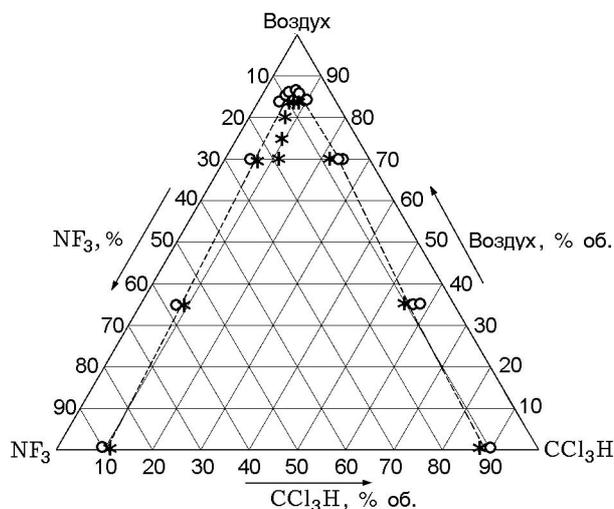


Рис. 2. Область распространения пламени в смесях $\text{NF}_3/\text{CCl}_3\text{H}/\text{воздух}$:

$p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 60 \div 62$ °С; результаты испытаний: * — взрыв, o — нет взрыва

Смеси	Параметры зажигания		Условия испытаний		Пределы распространения (пламени по горючему), % об.	
	C , мкФ	U , В	T_0 , °С	p_0 , кПа	нижний	верхний
NH_3/NF_3	500	300	16 ÷ 20	100 ÷ 102	6.7 ± 0.3	90 ± 1
$\text{CCl}_3\text{H}/\text{NF}_3$	250	300	16 ÷ 130	50 ÷ 800	10.5 ± 0.5 ¹⁾	89 ± 1 ²⁾
CCl_4/NF_3	250	300	74 ÷ 76	100 ÷ 102	13 ± 1	81 ± 1
$\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{H}/\text{NF}_3$	250	280	73 ÷ 75	100 ÷ 102	8 ± 1	78 ± 2
$\text{C}_8\text{F}_{16}/\text{NF}_3$ ³⁾	6 ÷ 250	280 ÷ 450	108 ÷ 110	100 ÷ 102	4.25 ± 0.25	64 ± 2

Примечания. ¹⁾ Данный предел не зависит от давления в интервале 50 ÷ 800 кПа. ²⁾ Данный предел не зависит от давления в интервале 100 ÷ 400 кПа. ³⁾ Варьирование емкости и напряжения зарядки конденсатора, питающего воспламенитель, позволило установить, что при запасенной в нем энергии 2 Дж и выше значения экспериментально определяемых концентрационных пределов распространения пламени перестают зависеть от энергии воспламенителя.

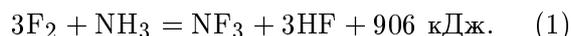
лены в таблице, результаты для тройных смесей — на рис. 1–3.

Температура самовоспламенения смесей трифторида азота с парами галоидпроизводных алканов при атмосферном давлении составляла:

хлороформ	410 ÷ 415 °С,
тетрахлорметан	435 ÷ 440 °С,
карбогал	550 ÷ 570 °С,
хладон 122	370 ÷ 380 °С.

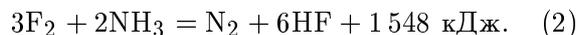
Смеси аммиак — фтор — воздух

Известно, что аммиак и фтор быстро реагируют уже при комнатной температуре даже при сильном разбавлении азотом [3, 4]. Состав продуктов реакции зависит от условий ее протекания. В условиях, близких к изотермическим, при сильном разбавлении инертным газом реакция идет в основном по схеме



Избыточный аммиак практически мгновенно вступает в реакцию с HF с образованием конденсированного продукта $\text{NH}_4\text{F} \cdot n\text{HF}$, где $n = 1 \div 2$.

В условиях, близких к адиабатическим (высокая температура), реакция проходит в основном по уравнению



Разбавление воздухом, как и азотом, не подавляло этих реакций, они протекали в процессе напуска второго реагента в автоклав в диффузионном режиме. Состав продуктов реакции зависел от скорости подачи аммиака в смесь фтора и воздуха. При медленном напуске небольшими порциями взаимодействие происходит по уравнению (1). На рис. 4 показано, как изменяется давление в камере при медленной подаче аммиака.

Снижение давления обусловлено реакцией аммиака и фтористого водорода с образованием фтористого аммония. После того как весь

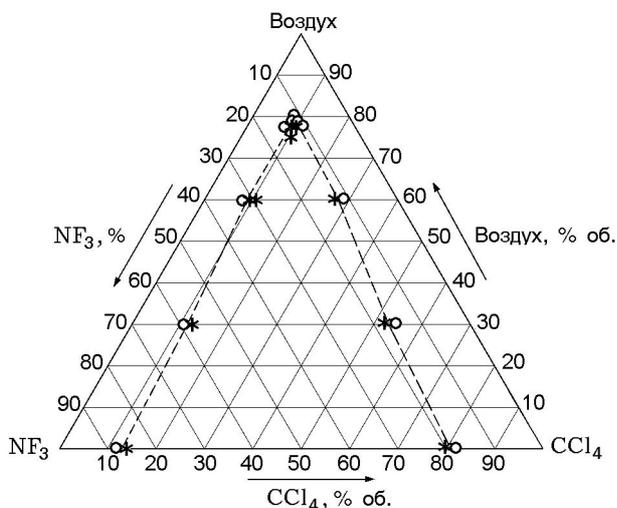


Рис. 3. Область распространения пламени в смесях NF_3/CCl_4 /воздух:

$p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 74 \div 76$ °С; результаты испытаний: * — взрыв, o — нет взрыва

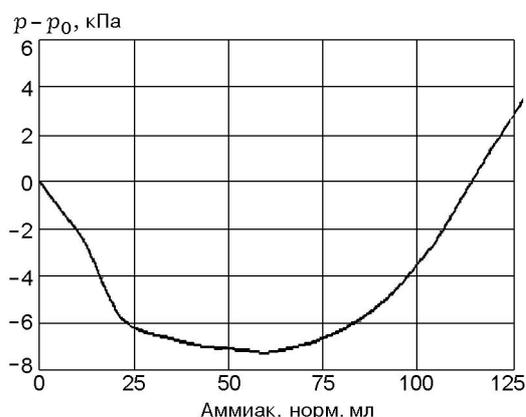


Рис. 4. Изменение давления в автоклаве, первоначально заправленном смесью воздуха с фтором (фтор — 20 % по объему, давление 125 кПа), при медленном введении в него аммиака

фтор и фтористый водород израсходованы, давление начинает расти. Анализ состава продуктов реакции подтвердил наличие в камере трифторида азота, причем содержание NF_3 соответствовало количеству заправленного фтора и протеканию реакции по уравнению (1). Таким образом, при медленном натекании фтора и аммиака в атмосфере образуется трифторид азота, что увеличивает взрывоопасность; с другой стороны, аммиак связывается фтористым водородом и выводится из газовой фазы.

При быстром напуске реакция проходит с большим разогревом и подъемом давления

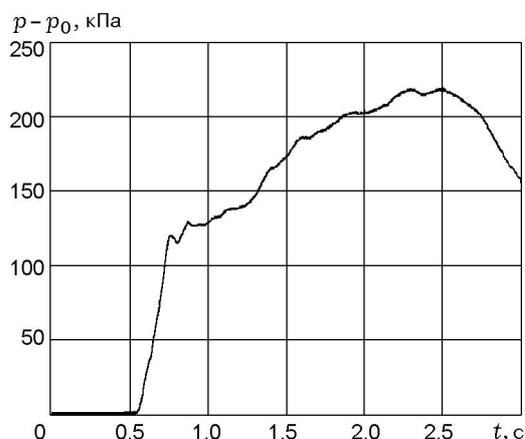


Рис. 5. Изменение давления в автоклаве, первоначально заправленном смесью воздуха с фтором (фтор — 20 % по объему, давление 125 кПа), при быстром введении в него аммиака

(рис. 5). В этом случае анализ продуктов реакции показал отсутствие NF_3 , что указывает на протекание реакции по уравнению (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Присутствие трифторида азота в воздухе значительно расширяет область воспламенения аммиака в нем и увеличивает скорость горения.

Фтор при натекании в атмосферу реагирует с аммиаком в диффузионном режиме. При медленном натекании фтора и аммиака в атмосфере образуется трифторид азота, что увеличивает взрывоопасность; с другой стороны, аммиак связывается образующимся фтористым водородом и выводится из газовой фазы.

Нижний предел воспламеняемости аммиака в воздухе при одновременном натекании фтора или трифторида азота составляет $(6.7 \pm 0.3) \%$ (по объему).

2. Пары трудногорючих галоидпроизводных алканов (трихлорметан, тетрахлорметан, хладон 122, карбогал), не взрывоопасные в смесях с воздухом, могут быть взрывоопасны в смесях с трифторидом азота и воздухом.

3. При разбавлении воздухом смесей $\text{CCl}_3\text{H}/\text{NF}_3$ нижний предел распространения пламени уменьшается с 10.5 до $(5.5 \pm 0.5) \%$ об. CCl_3H . При объемном содержании воздуха более $(85 \pm 1) \%$ смесь $\text{CCl}_3\text{H}/\text{NF}_3$ /воздух не взрывоопасна. Смесь также не взрывоопасна при содержании трифторида азота в ней менее $(6.5 \pm 0.5) \%$ об.

4. При разбавлении воздухом смесей CCl_4/NF_3 нижний предел распространения пламени уменьшается с 13 до $(9 \pm 0.2) \%$ об. CCl_4 . При объемном содержании воздуха более $(78 \pm 0.5) \%$ смесь CCl_4/NF_3 /воздух не взрывоопасна. Смесь также не взрывоопасна при объемном содержании трифторида азота в ней менее $(11.5 \pm 0.5) \%$.

5. Температуры самовоспламенения вышеуказанных галоидпроизводных в смеси с трифторидом азота значительно ниже их температур самовоспламенения в воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Пожаровзрывоопасность** веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд.: В 2 кн. / Под ред. А. Н. Баратова, А. Я. Корольченко. М.: Химия, 1990.

2. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.: Изд-во стандартов, 1990.
3. **Фтор** и его соединения / Под ред. Дж. Саймонса. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. Т. 1.
4. **Scott I. M., Donald D. P., Murray S. C.** Fluorination of ammonia // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 52, October, 20. P. 5301–5304.

*Поступила в редакцию 21/XII 2005 г.,
в окончательном варианте — 29/III 2006 г.*
