

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗРЫВООПАСНОСТИ СМЕСЕЙ ХЛАДОНОВ 31 И 32 С ВОЗДУХОМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк

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

Определены концентрационные пределы взрываемости и максимальные значения давления взрыва и скорости роста давления при взрыве. Обнаружено сильное влияние начального давления смеси хладона 31 с воздухом на верхний концентрационный предел взрываемости. Предложено объяснение этого явления.

Эксперименты проводились в вертикально расположенном цилиндрическом автоклаве из нержавеющей стали объемом 0,344 л, диаметр 48 мм. Давление при взрыве испытываемых смесей регистрировалось при помощи малоинерционного датчика ДД-10 (собственная частота колебаний мембраны не менее 10 кГц), электронного преобразователя ИВП-2 и электронно-лучевого осциллографа С8-17. Датчик давления устанавливался в верхнем торце автоклава. Воспламенитель размещали на расстоянии  $20 \div 25$  мм от нижнего торца автоклава вблизи его оси симметрии. В качестве воспламенителя использовали нихромовую проволоку диаметром 0,25 мм и длиной  $5 \div 7$  мм, переплавляемую подачей электрического напряжения  $75 \div 80$  В.

Смеси хладонов 31 ( $\text{CH}_2\text{FCl}$ ) и 32 ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ) с воздухом готовили непосредственно в автоклаве по парциальным давлениям компонентов. В нижней части автоклава устанавливалась 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. Время полного перемешивания смеси составляло 10 мин, что было проверено газохроматографическим анализом.

Испытания проводили при начальном давлении  $p_0 = 0,1; 0,5$  и  $1,0$  МПа и в основном при комнатной начальной температуре. При  $p_0 = 1,0$  МПа и объемном содержании хладона 31 в смеси выше 30 % начальная температура смеси поддерживалась на уровне  $60 \div 62$  °С из-за низкой летучести хладона.

Экспериментальные значения пределов взрываемости и параметры взрыва вышеуказанных смесей представлены в таблице и на рис. 1 и 2. Как видно, для смесей хладона 31 с воздухом при увеличении начального давления наблюдаются значительное расширение области взрываемости в сторону избытка хладона и смещение области максимальных значений параметров взрыва в ту же сторону. Для смесей хладона 32 с воздухом оба предела взрываемости слабо зависят от давления, а состав смеси, при котором наблюдаются максимальные значения параметров взрыва, практически не зависит от давления.

Чтобы исключить возможную связь данного явления с небольшим размером испытательного сосуда и недостаточной мощностью воспламенителя, были проведены контрольные испытания при атмосферном давлении в сферическом автоклаве объемом 10 л с применением пиротехнического воспламенителя (масса таблетки 0,2 г, состав (по массе): 88,5 %  $\text{BaO}_2$ , 8,85 %  $\text{Al}$ , 2,65 % ацетилцеллюлозы). Энергия, подводимая к газу в зоне воспламенителя, выросла в этом случае в 15–20 раз, а пределы взрываемости для смесей обоих хладонов практически совпали со значениями, приведенными в таблице, т. е. влияние объема автоклава и увеличения энергии воспламенителя на концентрационные пределы взрываемости не обнаружено.

Одним из объяснений наблюдаемого смещения верхнего предела взрываемости для смесей хладона 31 при росте давления может быть следующее: во фронте пламени при высоких давлениях наряду с реакцией взаимодействия

Концентрационные пределы распространения пламени  
и максимальные значения параметров взрыва смесей хладонов 31 и 32 с воздухом

Марка хладона	$p_0$ , МПа	$C_n$ , %	$C_B$ , %	$(p/p_0)_{\max}$	$(dp/dt)_{\max}$ , МПа/с	$C_{\max}$ , %
Хладон 31	0,1	$12,5 \pm 0,5$	$27,5 \pm 1,0$	$6,1 \pm 0,6$	$5,7 \pm 1,2$	16–19
	0,5	$10,5 \pm 0,5$	$40,5 \pm 1,0$	$8,1 \pm 0,8$	$160 \pm 30$	32–37
	1,0	$9,5 \pm 0,5$	$72,2 \pm 1,0$	$7,7 \pm 0,8$	$120 \pm 24$	32–50
Хладон 32	0,1	$13,5 \pm 0,5$	$29 \pm 1,0$	$7,2 \pm 0,7$	$18 \pm 4$	16–19
	0,5	$10,7 \pm 0,5$	$30 \pm 1,0$	$7,5 \pm 0,8$	$50 \pm 10$	16–19
	1,0	$9,3 \pm 0,5$	$31 \pm 1,0$	$8,6 \pm 0,9$	$120 \pm 24$	16–19

Примечание.  $p_0$  — начальное давление газовой смеси,  $C_n$  — нижний концентрационный предел взрываемости,  $C_B$  — верхний концентрационный предел взрываемости,  $(p/p_0)_{\max}$  — максимальное отношение давления взрыва к начальному давлению смеси,  $(dp/dt)_{\max}$  — максимальная скорость роста давления при взрыве,  $C_{\max}$  — концентрация хладона, соответствующая максимальной скорости роста давления при взрыве.

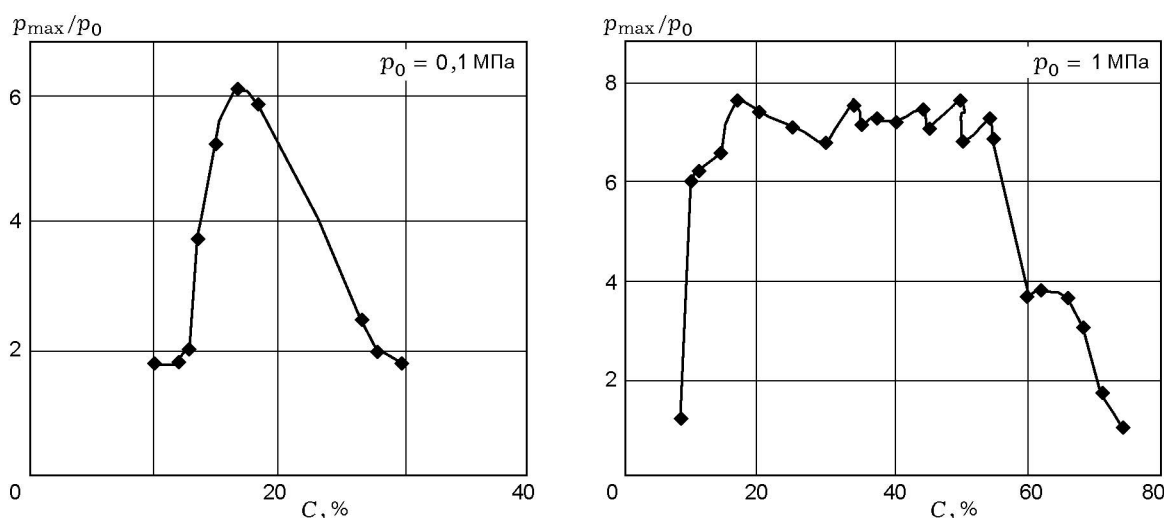
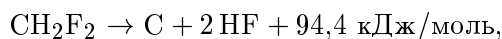


Рис. 1. Отношение максимального давления взрыва к начальному давлению в смесях хладона 31 с воздухом в зависимости от объемной концентрации хладона

с кислородом протекает экзотермическая реакция разложения хладона



Возможность самовоспламенения хладонов в результате экзотермической реакции разложения была экспериментально показана на примере хладона С318 в работе [1]. Аналогичная реакция возможна и для хладона 32:



но сильной зависимости верхнего предела взрываемости от давления здесь не наблюдается. Теплота реакции рассчитана по разности теплоты образования хладонов [2] и продуктов реакции [3].

В связи с вышеизложенным было проведено дополнительное сравнительное исследование условий самовоспламенения хладонов 31 и 32, обусловленного экзотермическими реакциями их разложения, без участия кислорода. Испытания проводили методом напуска хладонов в предварительно вакуумированный и термостатированный ( $900 \div 1250 \text{ К}$ ) цилиндрический сосуд (объем 150 мл, диаметр 50 мм) из нержавеющей стали. Время напуска  $\approx 0,1 \text{ с}$ . Давление регистрировалось с помощью малоинерционного датчика ДД-10 и осциллографа. В серии опытов при постоянной температуре и различном начальном давлении паров хладона определялось минимальное давление, при котором наблюдается распад хладона в режиме

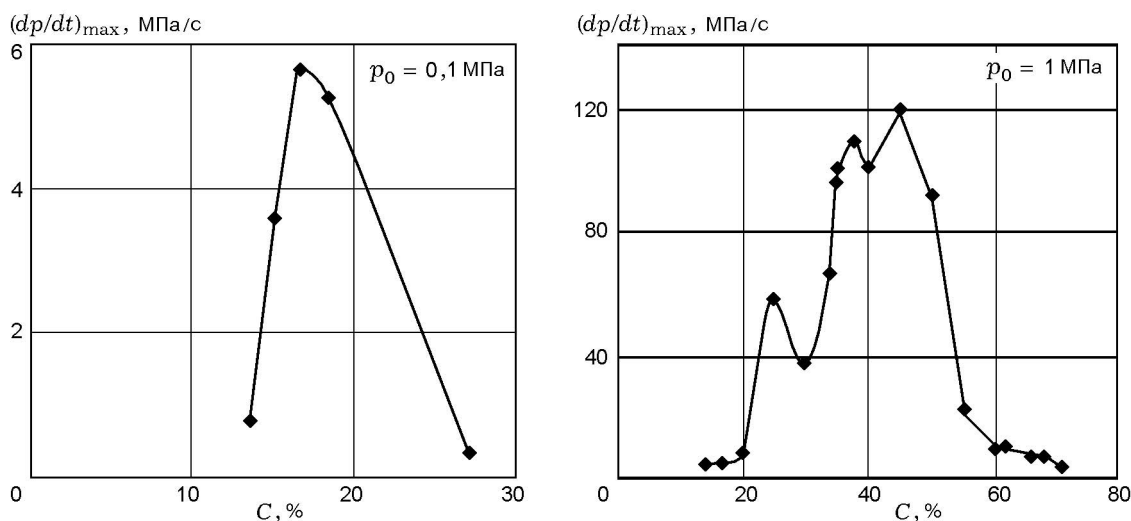


Рис. 2. Максимальная скорость роста давления взрыва в смесях хладона 31 с воздухом в зависимости от объемной концентрации хладона

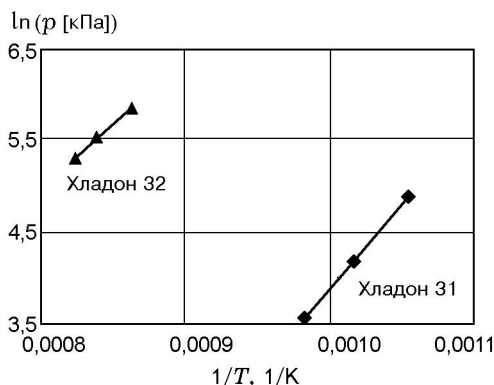


Рис. 3. Зависимость давления самовоспламенения паров хладонов 31 и 32 от температуры

теплового взрыва. Результаты экспериментов представлены на рис. 3. Видно, что температура самовоспламенения паров хладона 31 при сопоставимых давлениях на  $\approx 250 \text{ К}$  ниже, чем для паров хладона 32. Полученный результат согласуется с предположением, что сильная зависимость верхнего предела взрываемости от давления в смесях хладона 31 с воздухом объясняется подключением экзотермической реакции распада избыточного хладона. Отсутствие такой зависимости для смесей хладона 32 обусловлено его более высокой термостабильностью.

## ВЫВОДЫ

1. При атмосферном давлении пределы взрываемости в паровоздушных смесях хладонов 31 и 32 приблизительно равны. Для обоих хладонов максимальные значения параметров взрыва наблюдаются при соотношении хладон/кислород, близком к стехиометрии, причем скорость горения хладона 32 (определяемая по величине  $(dp/dt)_{\max}$ ) примерно втрое выше скорости горения хладона 31.

2. При повышении давления до 1 МПа пределы взрываемости паровоздушных смесей хладона 32 слабо зависят от давления, область максимальных значений параметров взрыва остается вблизи стехиометрии. Максимальная скорость роста давления при взрыве увеличивается примерно пропорционально начальному давлению испытаний.

3. Для паровоздушных смесей хладона 31 при повышении начального давления область взрываемости сильно расширяется по верхнему концентрационному пределу, а область максимальных значений параметров взрыва смещается в сторону избытка хладона. Объясняется это, по-видимому, подключением экзотермической реакции разложения избыточного хладона 31 на углерод и фтористый и хлористый водород.

При изменении начального давления от 0,1 до 0,5 МПа максимальная скорость роста давления при взрыве увеличивается в  $25 \div 30$  раз,

при дальнейшем увеличении начального давления (до 1 МПа) показатели взрыва незначительно снижаются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Бабенко Ю. И., Лисочкин Я. А., Позняк В. И.** Взрыв тетрафторэтилена в процессе неизотермической полимеризации // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 5. С. 56–61.
2. **Промышленные фторорганические продукты:** Справочник / Б. И. Максимов, В. Г. Барабанов, И. Л. Серушкин и др. Л.: Химия, 1990.
3. **Термодинамические** свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Л. В. Гуревич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. 3-е изд. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 2.

*Поступила в редакцию 10/V 2000 г.,  
в окончательном варианте — 7/IX 2000 г.*

---