

文章编号: 1001-1455(2003)03-0225-05

含有阻燃组元的可燃制冷剂爆炸极限的研究*

田贯三, 马一太, 杨 昭

(天津大学热能所, 天津 300072)

摘要: 通过实验研究了 R134a、R227ea、R125 分别与 6 种可燃工质混合后, 不同混合比时的爆炸极限的变化规律。在此基础上采用分组法建立了对含有阻燃组元的混合工质爆炸极限的估算模型, 与文中得到的 18 组混合工质的爆炸极限实验曲线结合, 可计算 9 种工质组成的多元混合工质的爆炸极限, 研究结果可作为评价混合工质爆炸极限的依据。

关键词: 爆炸力学; 爆炸极限; 估算模型; 可燃制冷剂; 不可燃制冷剂

中图分类号: O389; O643.2

国标学科代码: 130°3599

文献标志码: A

1 引 言

R290、R600、R600a 等 HC 类自然物质和 R32、R143a、R152a、R134a、R125、R227ea 等 HFC 类物质的臭氧消耗值 OPD 为零, 具有可接受的 GWP 值, 作为制冷剂具有较高的 COP 值, 同时排气压力不超过 2.5MPa, 排气温度小于 150℃, 是 CFC 和 HCFC 的较理想的环保型替代制冷剂。由于这些物质一般都具有可燃性, 其推广使用受到限制^[1~4]。研究其可燃规律, 特别是含有不可燃 HFC 对可燃工质爆炸极限的影响规律, 对开发低污染的环保制冷剂具有重要的意义。

2 实验研究

参照 GB/T12474—90 规定的空气中可燃气体爆炸极限测定方法^[5], 设计组建了可燃制冷剂爆炸极限测试装置^[1~2], 见图 1~2。主要由反应管、点火装置、搅拌装置、真空泵、压力计、泄压塞等组成。反应管材质为硬质玻璃, 管长 1400±50mm, 管内径 60±5mm, 管壁厚不小于 2mm, 管底部装有通径不小于 25mm 的泄压阀。装置安放在防爆的金属安全箱内, 装置各部件之间的连接采用橡胶管连接。安全箱前面设有厚玻璃活动门, 用以观察试验中反应管中火焰的传播情况, 并起保护作用。

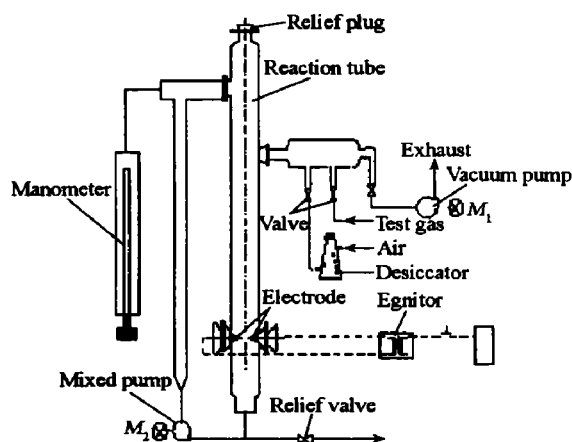


图 1 气体爆炸极限测试原理示意图

Fig.1 The explosion limit test flow chart for gas

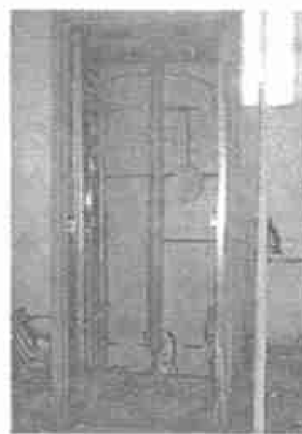


图 2 可燃制冷剂爆炸极限测试装置图

Fig.2 The picture of the test table

* 收稿日期: 2002-05-21; 修回日期: 2002-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(59876027)

作者简介: 田贯三(1963—), 男, 博士后。

2.1 试验步骤和结果

(1)先检查试验装置的密封性,用真空泵将反应管抽真空至 668Pa 的真空度,然后停泵,经过 5min 压力计读数下降不大于 267Pa,认为真空度符合要求。

(2)测试气体的纯度要达到 99% 以上。用分压法配制混合气,配好气后利用无油搅拌泵搅拌均匀。

(3)打开反应管底部泄压阀进行点火试验,并观察火焰是否传至管顶。用渐近法通过测试寻找极限值,如果在同样的条件下测试三次,点火后火焰未传至管顶,则改变进样量,进行下一个浓度的试验。测爆炸下限时样品增加量每次不大于 10%,测爆炸上限时样品减少量每次不小于 2%。反应管内可燃气体与空气混合后被电火花点燃,形成火焰面并燃烧至管顶定为火焰传播,如果未燃烧至管顶定为火焰不传播。通过试验找到最接近火焰传播和不传播两点的体积分数,取二者的算术平均值。

(4)重复性与再现性:同一测试人员测得的重复试验结果,误差不应大于 10%;在不同实验室测得的重复试验结果,误差不应大于 10%。

对三种不可燃替代物 R125、R134a、R227ea 分别与可燃制冷剂替代物 R290、R600、R600a、R32、R143a、R152a 混合,在常温常压下对不同配比浓度下的爆炸极限进行了实验测试。测试结果见图 3 ~ 8。横坐标为不可燃组元与可燃组元的体积比,纵坐标为不可燃组元与可燃组元混合物在空气中的体积分数,有爆炸上限与爆炸下限曲线组成的封闭区间为可燃区^[1]。

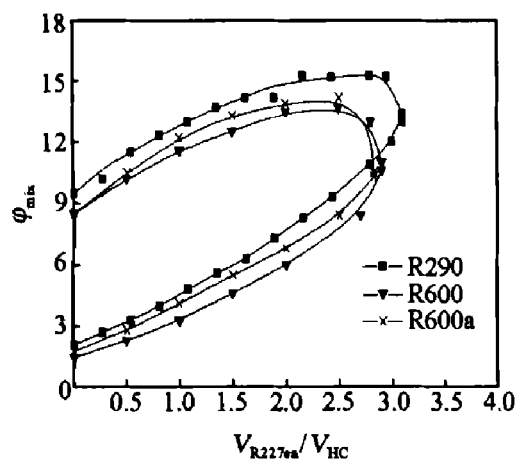


图 3 R227ea/HC 制冷剂的爆炸极限
Fig.3 The explosion limit of R227ea/HC

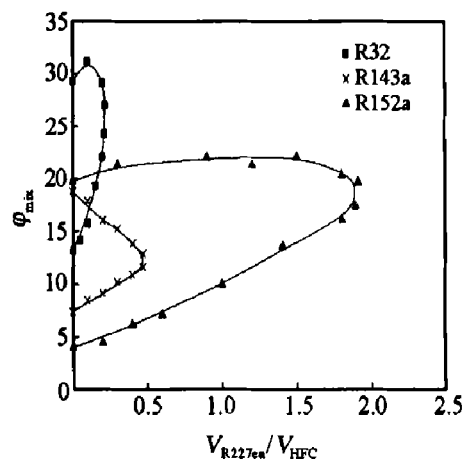


图 4 R227ea/HFC 制冷剂的爆炸极限
Fig.4 The explosion limit of R227ea/HFC

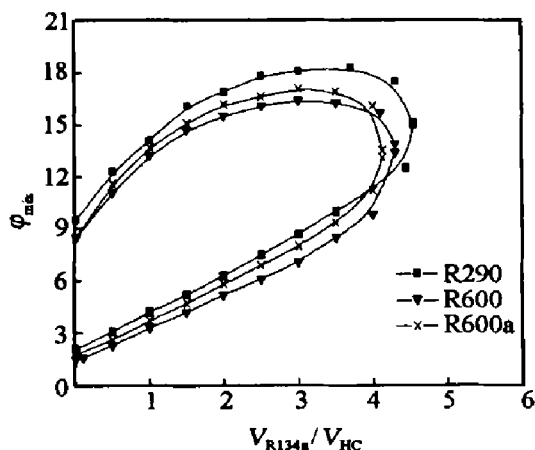


图 5 R134a/HC 制冷剂的爆炸极限
Fig.5 The explosion limit of R134a/HC

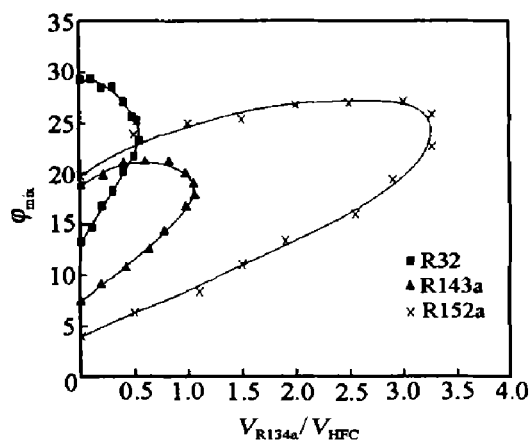


图 6 R134a/HFC 制冷剂的爆炸极限
Fig.6 The explosion limit of R134a/HFC

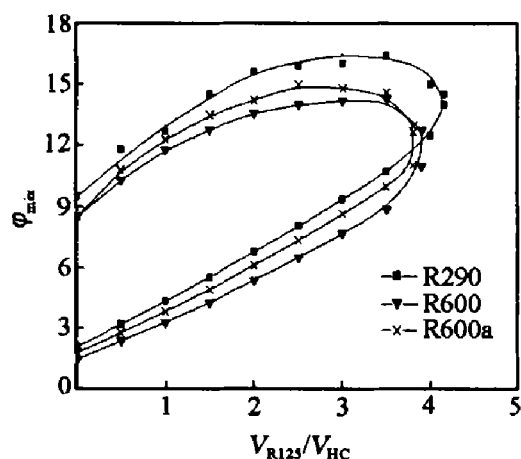


图7 R125/HC 制冷剂的爆炸极限

Fig.7 The explosion limit of R125/HC

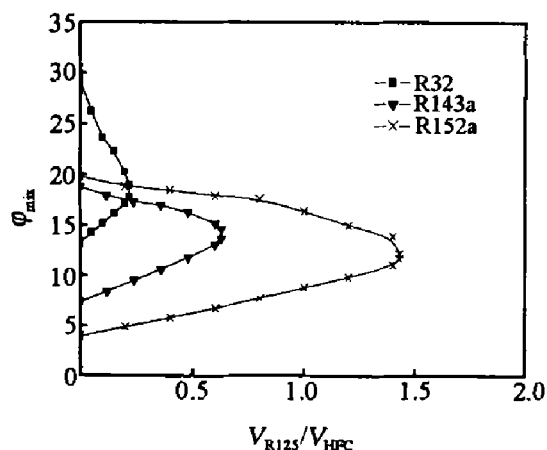


图8 R125/HFC 制冷剂的爆炸极限

Fig.8 The explosion limit of R125/HFC

2.2 实验结果分析

根据试验结果,可得如下结论:对于 R290、R600 和 R600a 等 HC 类制冷剂,其爆炸极限的范围相差不大,加入阻燃组元后其爆炸极限的变化规律和数量基本相同。对于 R32、R143a 和 R152a 等 HFC 类可燃制冷剂,其爆炸极限受 F 原子与 H 原子之比 β 的影响,随着 β 增大,爆炸上下限均提高,爆炸危险性减少。加入阻燃组元后其爆炸极限的变化规律相同,但数量相差较大。由试验结果还可看出: R227ea、R125、R134a 三种阻燃工质的抑爆效果依次减小。阻燃工质的抑爆效果明显高于普通的抑爆气体 N_2 、 CO_2 及水蒸气,这是因为加入的 HFC 类阻燃工质不仅具有物理抑制作用,而且具有化学抑制作用。试验具有较好的重复性和再现性,所测得的试验数据可以作为评价本文研究的 18 组混合工质可燃性的依据,并作为计算由上述工质组成的三元混合工质爆炸极限的依据。

3 含有不可燃组元的可燃混合工质爆炸极限的估算

3.1 二种可燃工质与一种不可燃工质组成的混合工质

设三种工质代号分别为 A、B、C,其中 A、B 为可燃工质, C 为不可燃工质,其体积分数分别为 φ_A 、 φ_B 、 φ_C 。根据混合工质中不可燃组元的浓度不同,爆炸极限的计算分以下三种情况:

(1)当不可燃组元的体积分数与每种可燃组元的体积分数的比值都小于二者的临界可燃体积比,不可燃工质可与两者中的一种组成新的可燃成分。根据爆炸极限混合法,可得混合工质爆炸极限

$$C = \frac{1}{\frac{\varphi_A + \varphi_C}{C_{AC}} + \frac{\varphi_B}{C_B}} \quad (1)$$

(2)当不可燃组元的体积分数与其中一种可燃组元的体积分数的比值大于二者的临界可燃体积比,与另一种可燃组元的体积分数的比值小于二者的临界可燃体积比,此时不可燃工质与后者组成新的可燃成分。可按式(1)计算混合工质爆炸极限。

(3)当不可燃组元的体积分数与其中任一种可燃组元的体积分数的比值都大于二者的临界可燃体积比,可将不可燃组元分成为二部分。分组原则是一部分的体积分数与一种可燃工质的体积分数之比等于临界可燃体积比,则分组后的不燃工质的体积分数满足

$$\varphi_{CAR} / \varphi_A = R_{AC} \quad (2)$$

$$\varphi_C = \varphi_{CAR} + \varphi_{\Delta C} \quad (3)$$

当 $\varphi_{\Delta C} / \varphi_B > R_{BC}$ 时,混合工质为不可燃工质;当 $\varphi_{\Delta C} / \varphi_B \leq R_{BC}$ 时,混合工质爆炸极限

$$C = \frac{1}{\frac{\varphi_A + \varphi_{CAR}}{C_{ACR}} + \frac{\varphi_B + \varphi_{\Delta C}}{C_{BC}}} \quad (4)$$

式中： R_{AC} 为 A 、 C 两种混合工质的临界可燃体积比； φ_{CAR} 为 A 、 C 两种混合工质达到临界可燃体积比时 C 工质的体积分数； $\varphi_{\Delta C}$ 为剩余 C 工质的体积分数； R_{BC} 为 B 、 C 两种混合工质的临界可燃体积比； φ_{CBR} 为 B 、 C 两种混合工质达到临界可燃体积比时 C 工质的体积分数； C_{ACR} 为 A 、 C 两种混合工质的临界爆炸极限； C_{BC} 为 B 、 C 两种混合工质体积分数比为 $\varphi_{\Delta C}/\varphi_B$ 时的爆炸极限。

表 1 为根据图 3、图 7~8 的爆炸极限，通过上述式子估算的三组二种可燃组元与一种不可燃组元的混合工质爆炸极限结果，及对应的实验结果。

表 1 三组混合工质爆炸极限的计算结果与实验结果的对比

Table 1 The explosion limit difference between estimated and experimental results of mixtures

A	B	C	$\varphi_A/\%$	$\varphi_B/\%$	$\varphi_C/\%$	$\varphi_{CAR}/\%$	爆炸极限上限 C_L			爆炸极限下限 C_U		
							$C_{exp}/\%$	$C_c/\%$	相对偏差/ $\%$	$C_{exp}/\%$	$C_c/\%$	相对偏差/ $\%$
R290	R152a	R125	30	20	50		5.07	5.41	-6.7	15.40	15.12	1.8
R600a	R290	R227ea	30	30	40		3.30	3.39	-2.7	11.20	10.80	3.6
R290	R600a		30	30				3.32	-0.6		10.95	2.2
R143a	R152a	R134a	25	25	50	25	12.40	11.64	6.1	18.80	19.48	-3.6
R152a	R143a		25	25		25						

3.2 一种可燃工质与二种不可燃工质组成的混合工质

设三种工质代号分别为 A 、 B 、 C ，其中 A 为可燃工质， B 、 C 为不可燃工质，其体积分数分别为 φ_A 、 φ_B 、 φ_C 。如果二种可燃工质中的任一种与可燃工质体积之比都大于其临界可燃体积比，此时混合工质是不可燃的；如果二种可燃工质中的每一种与可燃工质体积之比都小于其临界可燃体积比，此时混合工质可能是可燃的，也可能是不可燃的，需要通过计算或实验来判断。由于不可燃工质的组元数大于可燃工质的组元数，不能用上述讨论的计算三元混合工质的方法计算其爆炸极限。通过分析研究提出下述计算方法。

将可燃组元分为二部分，分组原则是一种不可燃工质的体积分数与一部分可燃工质的体积分数之比等于临界可燃体积比，则分组后的不可燃工质的体积分数满足

$$\varphi_B/\varphi_{ABR} = R_{AB} \tag{5}$$

$$\varphi_A = \varphi_{ABR} + \varphi_{\Delta A} \tag{6}$$

当 $\varphi_C/\varphi_{\Delta A} > R_{AC}$ 时，混合工质为不可燃工质；当 $\varphi_C/\varphi_{\Delta A} \leq R_{AC}$ 时，混合工质爆炸极限

$$C = \frac{1}{\frac{\varphi_{ABR} + \varphi_B}{C_{ABR}} + \frac{\varphi_{\Delta A} + \varphi_C}{C_{AC}}} \tag{7}$$

当工质 A 、 B 、 C 分别取为 R152a、R125、R134a，体积分数分别取为 40%、30%、30% 时，根据图 6、8 的爆炸极限，可得计算参数： $R_{AB} = 1.43$ ， $\varphi_{ABR} = 21\%$ ， $\varphi_{\Delta A} = 19\%$ ， $C_{ABR} = 12.6\%$ ， $C_{ACL} = 11.2\%$ ， $C_{ACU} = 26.3\%$ 。通过上述式子估算可得：爆炸极限下限， $C_{exp} = 13.2\%$ ， $C_c = 11.9\%$ ，相对偏差 9.8%；爆炸极限上限， $C_{exp} = 15.8\%$ ， $C_c = 16.9\%$ ，相对偏差 7.0%。

3.3 计算结果分析

混合可燃气体爆炸极限符合各单一可燃气体的体积分数与其爆炸极限之比的和等于混合气体总爆炸极限倒数。根据这个混合法则，将由一种不可燃组元与一种可燃组元的混合物视为新的可燃工质，可从文中有关爆炸极限曲线图查取其爆炸极限，分别建立了由二种可燃组元与一种不可燃组元和由一种可燃组元与二种不可燃组元混合物爆炸极限的估算模型。

由于所建模型计算是以实验数据为基础进行计算，所以计算结果与实验结果一致，计算结果与实验结果的相对误差一般小于 10%。模型与文中有关 9 种工质 18 组二元工质爆炸极限曲线结合，可用作评价 9 种工质组成的三元混合工质的可燃性。由于三元混合工质混合比的可变因素多，采用实验法直接确定其不同配比的爆炸极限变化范围，工作量非常大，采用本文的计算结果指导含有不可燃组元的三

元混合工质爆炸极限的测试,可减少实验次数,提高测试速度,减少实验费用。

参考文献:

- [1] 田贯三. 可燃制冷剂爆炸理论与燃烧爆炸抑制机理的研究[D]. 天津: 天津大学, 2000.
- [2] Richard R G, Ruffalo I R S. Flammability of alternate refrigerants[A]. Proceedings of the X VIII International Refrigeration Conference[C]. Chicago: Science Press, 1996: 384—391.
- [3] Hayman C D, Derwent R G. Atmospheric chemical reactivity and ozone forming potentials of potential CFC replacements [J]. Sic Technical, 1997, 31(2): 327—332.
- [4] Devotta S, Gopichand S. Comparative assessment of some flammable refrigerants as alternative to CFC12[A]. International Refrigeration Conference—Energy Efficiency and New Refrigerants[C]. USA, Purdue: Hemisphere Publishing Corporation, 1992: 249—256.
- [5] GB/T 12474—90, 空气中可燃气体爆炸极限测定方法[S].

The explosion limit of the flammable refrigerants containing nonflammable components

TIAN Guan-san, MA Yi-tai, YANG Zhao

(Thermal Energy Research Institute, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The 18 sets of explosion limit of binary mixtures consist of one of the nonflammable refrigerants R134a, R227ea or R125 and one of the flammable refrigerants R290, R600, R600a, R32, R143a or R152a were measured. The explosion limit estimating method for the mixtures containing nonflammable and flammable components was established. The result can be used as the basis for the evaluation of the explosion limits of various mixtures.

Key words: mechanics of explosion; explosion limit; estimating method; flammable refrigerant; non-flammable refrigerant