

文章编号: 1006-9941(2004)02-0119-03

不同初始压力下氟利昂-空气混合气体 爆炸反应参数的数值计算

陈朗, 张光辉, 冯长根

(北京理工大学爆炸灾害预防、控制国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为研究氟利昂-空气混合气体的爆炸特征, 本文采用基于体系达到化学平衡, 其自由能最小原理的数值计算方法, 计算了不同氟利昂含量的氟利昂-空气混合气体在不同初始压力下的反应温度和压力。结果表明, 氟利昂-空气混合气体的反应温度和压力, 随着初始压力的升高而增大, 在初始压力一定时, 氟利昂含量为 20% 的混合气体反应温度和压力最大。

关键词: 物理化学; 气体爆炸; 氟利昂; 数值计算

中图分类号: O384

文献标识码: A

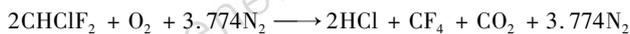
1 引言

氟利昂在工业上仍被大量使用, 在常温常压下氟利昂性质稳定, 与空气的混合气体不发生燃烧爆炸。但工业事故和研究表明, 在较高压力下, 氟利昂与空气的混合气体可能会发生燃烧和爆炸^[1]。Sand 和 Andrjesky^[2]在弹式量热仪中测定了不同压力(0.101 ~ 1.38 MPa)不同浓度下氟利昂和空气反应的反应热。结果发现当满足一定的点火能量, 混合气体就能发生爆炸反应。为此, 本文对不同压力条件下氟利昂-空气的混合气体反应参数进行理论计算和分析。

2 氟利昂-空气的混合气体化学反应式

燃烧爆炸反应的实质是碳、氢等元素与氧的反应。由于氟利昂的分子式为 CHClF_2 , 分子中含有 C、H 元素, 因此一定的条件(合适的混合比例和一定的温度、压力), 有可能发生燃烧爆炸反应。

氟利昂在空气中反应的化学方程式^[3]:



3 理论计算方法

物系的自由能等于组成该体系各组分的自由能之和^[4]:

$$G_{(n)} = \sum G_{i(x_i)} \quad (1)$$

物质的自由能是温度、压力和浓度的函数。当体系达到化学平衡时, 体系的自由能最小。最小自由能法的特点就是根据系统达到化学平衡时, 其自由能函数之和为最小的原理, 采用迅速收敛的数学方法, 以得到复杂系统的化学平衡组成式。

气体燃烧或爆炸反应后系统内产物的自由能等于产物各组分的自由能之和。设系统中有 m 种气相产物, n 种凝聚相产物, 则有:

$$G = \sum_{i=1}^m G_i n_i^g + \sum_{j=1}^n G_j n_j^c \quad (2)$$

式中 n_i^g 是第 i 种气相产物的质量; n_j^c 是第 j 种凝聚相产物的质量; G_i 是第 i 种气相产物的吉布斯自由能; G_j 是第 j 种凝聚相产物的吉布斯自由能。

对理想气体, 在一定的温度下有:

$$g_i = g_i^0 + RT \ln p_i \quad (3)$$

由于 $p_i = p n_i^g / N_g$, $p = \sum_{i=1}^m p_i$, $N_g = \sum_{i=1}^m n_i^g$, 同时令

$$G(n) = \frac{G}{RT}, C_i^g = \frac{(g_i^0)^g}{RT} + \ln p \text{ 故有:}$$

$$G(n) = \sum_{i=1}^m \left(C_i^0 + \ln \frac{n_i^g}{N_g} \right) n_i^g + \sum_{j=1}^n \frac{(g_j^0)^c}{RT} n_j^c \quad (4)$$

质量守恒方程在化学反应前后又表现为元素原子的守恒方程:

$$\sum_{i=1}^m a_{ik} n_i^j + \sum_{j=1}^n d_{jk} n_j^c = N_k \quad (5)$$

式中 N_k 是系统中 k 元素的原子的物质的量; a_{ik} 是第 i

收稿日期: 2003-10-18; 修回日期: 2003-12-02

作者简介: 陈朗(1965-), 男, 博士, 副教授。

e-mail: chenlang@bit.edu.cn

种气体组分中 k 元素原子物质的量; d_{jk} 是第 j 种凝聚态组分中 k 元素原子物质的量;

计算化学平衡组分的量是一个求函数条件极值的问题,将式(4)在 $n = Y$ (近似组分)处,用多变量台劳级数展开,可以得到两个函数条件极值的方程。这样就组成了 $(m + n + l + 1)$ 个线性方程组,求解方程组即可得产物的组分进而得到反应的温度。

利用基于最小自由能法的数值计算程序,计算氟利昂-空气爆炸反应后产物的组分和反应温度。

一般情况下,一定压力下氟利昂-空气混合气体必须在密闭容器中,发生的燃烧爆炸反应的时间很快,因此,可假设为定容绝热过程。反应压力就可以利用理想气体状态方程计算得到^[5]:

$$p_f = p_i \frac{n_f T_f}{n_i T_i} \quad (6)$$

式中, p_i 、 n_i 、 T_i 分别为初始压力、摩尔数、温度,下标 f 是指相应的终态参数。

4 计算结果及分析

计算不同氟利昂含量的氟利昂-空气混合气体在不同初始压力下的反应温度如图1、图2。

由图1可见,初始压力分别为0.1、0.6、1.5 MPa和3.0 MPa下,不同氟利昂含量混合气体反应温度。图2可见初始压力分别为0.518、1.0 MP和2.0 MPa下,不同氟利昂含量混合气体反应温度。

从图1和图2可以看出反应温度随着初始压力的升高而升高,且升高的幅度大致与初始压力的升高成正比;在不同的初始压力下,氟利昂含量为20%时,混合气体反应温度最高。相当于化学计量浓度的0.65。

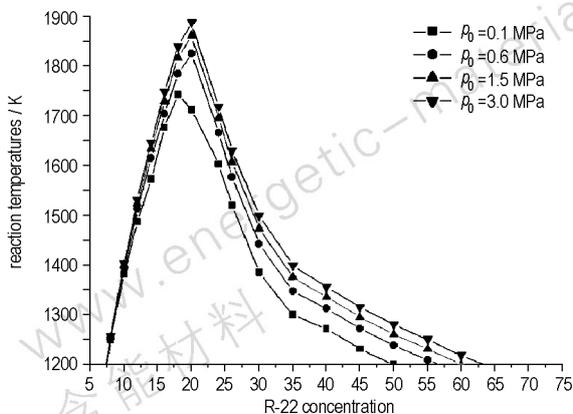


图1 初始压力分别为0.1、0.6、1.5和3.0 MPa下,不同氟利昂含量混合气体反应温度

Fig. 1 Reaction temperatures of mixed gas with different R-22 concentration in the 0.1、0.6、1.5 and 3.0 MPa initial pressure

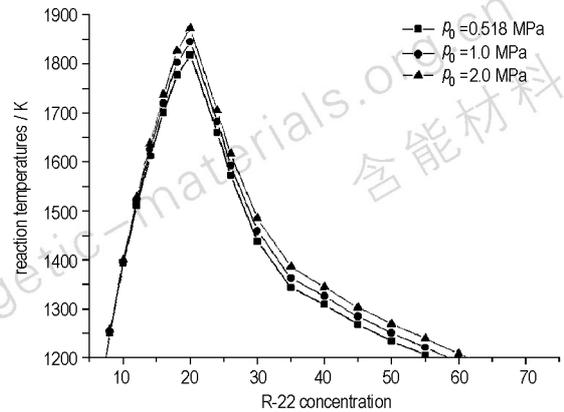


图2 初始压力分别为0.518、1.0和2.0 MPa下,不同氟利昂含量混合气体的反应温度

Fig. 2 Reaction temperatures of mixed gas with different R-22 concentration in the 0.518、1.0 and 2.0 MPa initial pressure

根据公式(6)以及计算得到的反应温度以及反应前后的气体物质的量之比可以得到反应后的气体压力。设初始温度为300 K,反应前后气体物质的量之比 $n_f/n_i = 1.15$,计算的不同氟利昂含量混合气体在不同初压下的反应压力,如图3所示。氟利昂含量为20%时,最高压力最大,达到24 MPa左右。

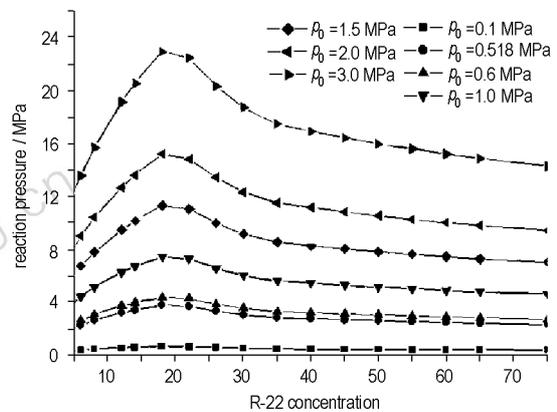


图3 不同氟利昂含量混合气体在不同初压下的反应压力
Fig. 3 Reaction pressure of mixed gas with different R-22 concentration in initial pressure and different concentration

Sand 和 Andrjesky^[2]的测试结果显示,只有当初始压力达到0.518 MPa,R-22与空气的反应才可以剧烈进行。绝大多数可燃气体混合物系统的引燃温度范围在900~1200 K之间,低于此温度火焰就不能层层点火,因此本文认为R-22与空气混合物的引燃温度应该取上限1200 K,即只有火焰温度高于1200 K才有可能发生爆炸。综合初始压力和火焰温度的影响,本文得

到 R-22 与空气在不同初始压力下的爆炸极限: 只有初始压力达到或超过 0.518 MPa 爆炸才有可能发生, 爆炸下限为 8%; 爆炸上限随着初始压力的上升从 55% 上升到 63%。

Sand 和 Andrjesky 的实验的最高初始压力是 1.38 MPa, 本文的计算结果与他们的实验结果比较吻合, 并且将结果扩展到最高压力 3.0 MPa。同时, 计算的爆炸压力与事故中的实际爆炸压力^[1]很好的符合。

5 结 论

(1) 基于自由能最小原理的数值计算方法, 能够计算不同比例氟利昂-空气混合气体在不同初始压力下的反应温度和压力。计算结果能够为判断混合气体反应条件和激烈程度提供依据。

(2) 混合气体的反应温度和压力随着初始压力的升高而升高。一些常温常压下不可燃的混合气体, 但是初始压力的升高可能会发生燃烧或爆炸。

参考文献:

- [1] 张宏亮, 赵旭, 刘金平, 等. 空调用旋转式压缩机胀大变形调查与分析[J]. 压缩机技术, 2002, 6.
ZHANG Hong-liang, ZHAO Xu, LIU Jin-pin, et al. Investigation and analysis of air condition compressor's expands [J]. *Technology of compressor*, 2002, 6.
- [2] Sand J R, Andrjesky D L. Combustibility of chlorodifluoromethane[J]. *ASHRAE JOURNAL*, MAY, 1982.
- [3] 欧洲共同体委员会等编. 国际化学品安全手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
Eur. Committee. International Chemical Safety Handbook [M]. Chemistry Industry Press, Beijing, 1995.
- [4] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
LIU Ji-hua. Physical and Chemistry Character of Powder [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
- [5] 赵衡阳. 气体和粉尘爆炸原理[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1996.
ZHAO Hen-yang. Theory of Gas and Dust Explosions[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1996.

Numerical Calculation of Detonation Reaction Parameters of CHClF_2 -Air Mixed Gas in Different Initial Pressures

CHEN Lang, ZHANG Guang-hui, FENG Chang-gen

(The National Laboratory Prevention and Control of Explosion Disasters, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To investigate the detonation character of CHClF_2 -air mixed gas, a numerical calculation method based on the theory, which the free energy is considered to be the minimum value at the equilibrium state after the reaction, was used to calculate the reaction parameters of mixed gas. The reaction temperature and pressure of the mixed gas were calculated in the different initial pressure and concentration. The results show that the reaction pressure and temperature increase along with initial pressure. The reaction temperature and pressure of mixed gas including 20 percent CHClF_2 are the maximal.

Key words: physical chemistry; gas detonation; CHClF_2 ; numerical calculation