

文章编号: 1001-1455(2005)02-0189-04

R502 新型替代制冷剂爆炸极限实验研究*

张 锐, 陈光明

(浙江大学制冷与低温研究所, 浙江 杭州 310027)

摘要: 根据国家标准组建了爆炸极限实验装置, 对实验原理及爆炸极限影响因素进行了分析, 测试了作为 R502 替代制冷剂的 HFC-161 混合物及不同体积比的 HFC-125/HFC-161 混合物的爆炸极限, 得到了爆炸极限曲线及爆炸范围, 分析了 HFC-125 对 HFC-161 的阻燃规律。最后根据实验数据, 分析了自行开发的三元混合物 HFC-161/HFC-125/HFC-143a 的爆炸性, 得到了可安全使用的配比区。

关键词: 爆炸力学; 爆炸极限; 实验; 替代制冷剂 HFC-161; R502

中图分类号: O643.2; TB612 **国标学科代码:** 130·35 **文献标志码:** A

1 引言

制冷剂对环境的破坏问题已经受到人们的广泛关注, 作为蒙特利尔协定及其修正案中首批禁用的物质, R502 替代制冷剂的研究工作势在必行。目前国际上针对 R502 的替代物做了大量的研究工作, ARI(American refrigeration institute)成立的 AREP(alternative refrigerant evaluation program)的研究表明, R404A 和 R507 作为长期替代制冷剂已被压缩机制造商认可。这两种替代制冷剂与 R502 相比, 对大气臭氧层无破坏作用, ODP(ozone depleting potential)值均为零, 但是其 GWP(global warming potential)值仍然比较大, 与当前控制温室气体排放的规定不相适应。为此, 开发研究环境性能良好且热工性能接近 R502 的新型替代制冷剂具有重要意义。

浙江大学提出的 HFC-161/HFC-125/HFC-143a 三元混合物的基本物理性能(如沸点、临界温度、临界压力等)与 R502 接近, 并具有良好的环境性能(ODP 值为零, GWP 值小于 R502、R404A、R507 对应值), 可考虑作为 R502 的直接灌注式替代物^[1]。然而在制冷系统生产、维护或日常使用过程中制冷剂可能会泄漏到环境空气中, 因此从实际应用的安全性出发, 本文中对含有可燃组分的 HFC-161/HFC-125/HFC-143a 三元混合物替代工质进行可燃性研究。虽然现有文献对混合物中可燃工质 HFC-143a 的可燃性已经进行了大量的试验研究^[2], 而对 HFC-161 可燃性研究的实验数据还没有见到报道。本研究的目的是测试 HFC-161 在常温常压下的爆炸极限及 HFC-125 对 HFC-161 爆炸极限的影响规律, 从而确定混合工质的安全配比。

2 实验装置

按照美国材料试验学会标准 ASTM E681 将点火源刚好能够通过混合气体传播火焰的可燃气体浓度定义为爆炸极限^[3]。

实验装置如图1所示, 根据 GB/T12474-90^[4] 规定

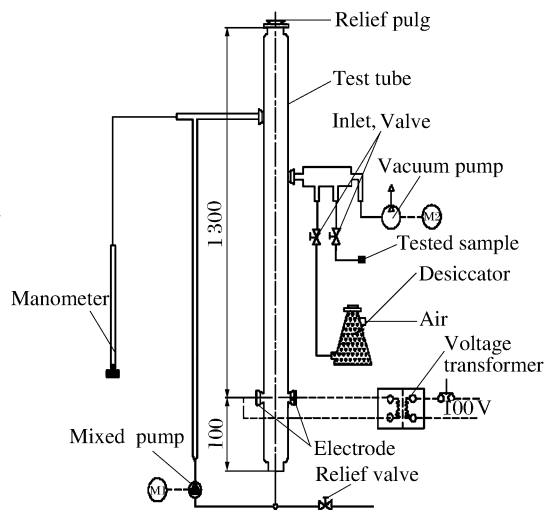


图1 爆炸极限测试装置示意图

Fig. 1 The gas explosion limit test scheme

* 收稿日期: 2004-06-15; 修回日期: 2004-09-06

作者简介: 张 锐(1978—), 男, 硕士研究生。

的空气中可燃气体爆炸极限测定方法搭建。

装置的主要部分是一个硬质玻璃材料制作的反应管,管长 1400 mm,管内径 60 mm,管壁厚不小于 2 mm,管底部装有泄压装置。装置各部件之间采用橡皮管连接。

可燃气体和空气的混合气利用电火花点燃。采用最大容量为 400 W 的电压互感器为点火电源,电压互感器输入电压为 100 V,输出为 10 kV,火花持续时间约为 0.5 s。图 1 所示装置中放电电极为两根顶部削尖、直径 2 mm 的铜棒,其顶部间距为 3~4 mm,电极距反应管底部大于 100 mm。火焰是否能从点火处传播至管顶是判别爆炸的依据。

3 实验装置性能分析

实验测定条件:温度范围为 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$,空气相对湿度范围为 40%~80%,实验压力为常压,实验用制冷剂纯度高于 99.999%。

在上述温度和压力范围内,实验研究过程测温绝对误差为 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。按照温度对化学反应有加速效应的观点,温度的变化会影响爆炸极限,但这种影响是微弱的^[5]。在本实验中,为减小由于温度变化带来的误差,排除了温度差别较大的数据,得到一定温度范围内 $((20 \pm 3)^\circ\text{C})$ 的爆炸极限曲线。空气中的湿度会影响样气(文中的样气指 HFC-125 与 HFC-161 的混合物,混合气指样气与空气的混合物)的起爆点,因此在图 1 所示的实验装置的空气进口处装有干燥过滤器。

实验中,采用水银气压计测试压力,测压绝对误差为 $\pm 66.7\text{ Pa}$;混合气体配比误差 $\leq 0.21\%$;可燃气体在空气中浓度的测量误差 $\leq 0.13\%$ 。为使反应管内样气与空气混合均匀,配气后用一台输出功率为 20 W 的磁力驱动泵搅拌管内混合气体约 10 min,之后停泵稳定 1 min,最后打开反应管底部泄压阀进行点火。

点火方式不同造成的实验数据差异可能达到 10%或更大,已有学者做了相关研究^[6]。本实验采用电火花点火,文献^[7]表明,当电极间隙内的混合气配比、温度、压力一定时,为形成初始火焰中心并出现稳定的火焰传播,电极放电能量必须大于点燃最小能量(国标中建议点火采用 300 W 的电压互感器)。点燃样气所需能量还与电极间距有关,当间隙太小(约 $< 2.3\text{ mm}$)时^[7],初始火焰通过电极的散热过大,会导致初始火焰不能向周围样气传播。

每次实验结束后,用经过干燥的清洁空气清洗实验装置,并于下一次实验配气前用真空泵将管内空气抽出。真空泵能达到的真空度为 0.7 Pa,满足实验要求。

为了校验这套装置的精度,在安装完成正式测定 HFC-161 混合物爆炸极限前,首先测量了异丁烷与空气的混合物的爆炸极限,将试验值(爆炸上、下限分别为 8.26%、1.90%)与文献值(爆炸上、下限分别为 8.4%、1.8%)^[8]进行比较可知,爆炸上、下限的绝对误差分别为 -0.14 、 0.1 ,可见装置复现性良好,可以满足实验要求。

4 实验结果与分析

按体积比 $V(\text{HFC-125})/V(\text{HFC-161}) = 0$ (纯 HFC-161)、0.203、0.398、0.811、1.183、1.630、2.049、2.445、2.841 等配制了多组样气。由于点火和爆炸过程迅速,特别是当管内混合气体中可燃组分的体积含量达到爆炸极限附近时,爆炸现象不明显,对部分过程进行了录像,以确定爆炸现象的发生。图 2 为管内爆

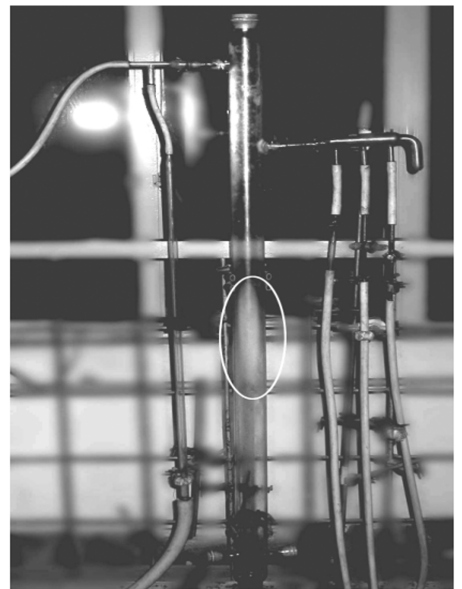


图 2 爆炸现象图示

Fig. 2 Observation of experimental phenomena

炸现象发生时的图片,图中椭圆框内为燃烧火焰从管底升至管顶。当加入样气为纯质 HFC-161,在空气中样气体积比占 3.96%~17.71%(爆炸范围内)时,点火产生的红色火焰迅速扩散,并伴有爆炸声响。当加入 HFC-161 与 HFC-125 的混合样气时,随着组分 HFC-125 含量的增加,混合物发生爆炸的百分比区域缩小。

图 3、图 4 分别为 HFC-125/HFC-161 混合样气爆炸极限以及混合样气中 HFC-161 爆炸极限的测试结果曲线图。图中横坐标均为样气体积比(HFC-125/HFC-161),图 3 纵坐标为 HFC-125 与 HFC-161 的混合样气在空气中的体积分数 ϕ_1 ,图 4 纵坐标为混合样气中 HFC-161 在空气中的体积分数 ϕ_2 。爆炸上限与爆炸下限曲线组成的封闭区间为爆炸区。由图可知样气窒息比(样气绝对安全时 HFC-125 与 HFC-161 的体积比) $\psi=2.94$,只有当 $V_{(不可燃组分)}/V_{(可燃组分)} \geq \psi$ 时,混合制冷剂在使用中才绝对安全,即当 HFC-125 与 HFC-161 的混合配比大于 2.94 时,图中曲线的上下限重合,这时混入任何比例的空气,混合气都不会发生爆炸。

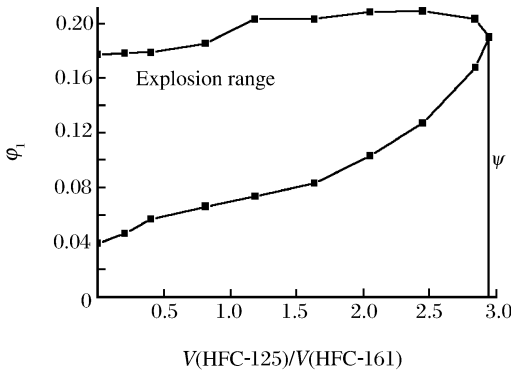


图 3 样气爆炸极限曲线

Fig. 3 The explosion limits of HFC-125/HFC-161

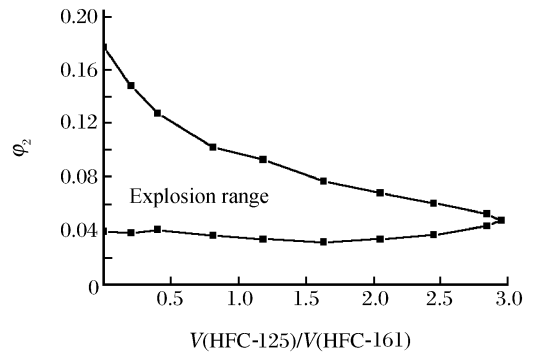


图 4 HFC-161 爆炸极限曲线

Fig. 4 The explosion limits of HFC-161

如图 3 所示,随着 HFC-125 含量的增加,样气的爆炸下限提高许多,在日本与美国的标准中分别规定^[9],爆炸下限在 10%或 13%以上则认为工质实际不可燃。这说明在 HFC-161 中添加一定量的 HFC-125,可以起到阻燃作用,确保制冷剂安全使用。如图 4 所示,随着 HFC-125 含量的增加,HFC-161 的爆炸上限变化曲线较陡,下限变化曲线较为平缓,这与 HFC-125 对富余气体的稀释效应有关。即当混合气处于富燃料状态时,富余气体 HFC-161 被稀释;当混合气处于贫燃料状态时,作为助燃剂的空气(富余气体)被稀释。

三元混合制冷剂 HFC-161/HFC-125/HFC-143a 中,只有 HFC-125 为阻燃剂,其他两种组分可燃。为确保混合制冷剂在实际使用中的绝对安全,利用实验获得的 HFC-125/HFC-161 和已有文献^[2] HFC-125/HFC-143a 的实验数据,做出用于估计三元混合物爆炸区的配比图(见图 5),以此来寻找混合制冷剂的安全配比。当三元混合物 HFC-161/HFC-125/HFC-143a 的配比选在非爆炸区域内时,就可以绝对安全使用。这一安全配比图可作为替代工质性能实验过程中配比选择的参考。

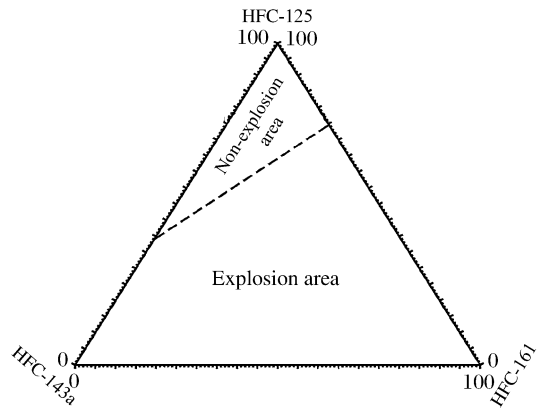


图 5 三元混合物爆炸特性配比图

Fig. 5 Explosion area of HFC-161/HFC-143a/HFC-125

5 结 论

(1) 根据国标构建了爆炸极限测定实验装置,对装置进行了性能及误差分析,并用异丁烷进行了校验。结果表明由该装置测得的实验数据具有较好的可信度。

(2) 对自行开发^[1]的 HFC-161 混合制冷剂的爆炸性进行了试验,实测了其爆炸极限与可燃范围,为确定混合制冷剂的安全成分配比提供了重要依据。

(3) 混合工质的优点是可以通过调整配比实现性能优化,含 HFC-161 的混合物作为替代制冷剂具有很好的前景,但 HFC-161 的可燃性妨碍了其实用性,为确保混合工质生产使用的安全,寻找对 HFC-161 阻燃效果较好的制冷剂与之混合组成新的混合制冷剂具有重要意义,也是今后实验研究的方向。

参考文献:

- [1] XUAN Yong-mei, CHEN Guang-ming. Experimental study on HFC-161 mixture as an alternative refrigerant to R502[J]. International Journal of Refrigeration, to be published.
- [2] 田贯三,马一太,杨昭,等. 含有阻燃组元的可燃制冷剂爆炸极限的研究[J]. 爆炸与冲击, 2003,23(3):225-229.
TIAN Guan-san, MA Yi-tai, YANG Zhao, et al. The explosion limit of the flammable refrigerants containing non-flammable components[J]. Explosion and Shock Waves, 2003,23(3):225-229.
- [3] E681-01, Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals(vapors and gases)[S]. Philadelphia: ASTM, 2001.
- [4] GB/T 12474-90,空气中可燃气体爆炸极限测定方法[S].
- [5] 欧文·格拉斯曼. 燃烧学[M]. 北京:科学出版社,1983:100-104.
- [6] Kondo S, Takahashi A, Tokuhashi K. Experimental exploration of discrepancies in F-number correlation of flammability limits[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, A100:27-36.
- [7] 傅维标,卫景彬. 燃烧物理学基础[M]. 北京:机械工业出版社,1981:78-82.
- [8] Zabetakis M G. Flammability characteristics of combustible gases and vapours[R]. Bureau of Mines Bulletin 627. Washington D C: US Government Printing Office, 1965.
- [9] 赵晓宇,周海敏,韩礼钟,等. 制冷剂混合物的可燃性试验研究[J]. 制冷学报,1997(4):23-27.
ZHAO Xiao-yu, ZHOU Hai-min, HAN Li-zhong, et al. Experimental investigation of refrigerant mixtures[J]. Journal of Refrigeration, 1997(4):23-27.

Experimental study of the explosion limits of a new refrigerant to R502

ZHANG Rui*, CHEN Guang-ming

(Institute of Refrigeration and Cryogenics, Zhejiang University,
Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: A mixture of HFC-161 used as an alternative refrigerant to R502 is promising. It is necessary to study the flammability of HFC-161 in order to ensure the safety in application. Follow GB/T12474-90, an experimental setup for explosion limits was established. The pure HFC-161 and the mixtures of HFC-125 and HFC-161 in different ratios were tested. Basing on the experimental data, the regularity of explosion limits was analyzed with mixtures composed of HFC-125 and HFC-161 in several different ratios. The results might be used as the basis for the evaluation of the explosion limits of the new ternary mixtures of HFC-161, HFC-125 and HFC-143a.

Key words: mechanics of explosion; explosion limits; test; alternative refrigerant HFC-161; R502

* Corresponding author: ZHANG Rui

E-mail address: cnzhangrui@yahoo.com.cn

Telephone: 0571-87951738