

А.К. Беликов, А.В. Максименко, И.Р. Бегишев
ЗАЖИГАНИЕ СМЕСЕЙ ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА И ХЛОРА
УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ РАЗЛИЧНОЙ
ИНТЕНСИВНОСТИ

Газовые смеси $C_2ClH_5 + Cl_2$ при зажигании электрическим искровым разрядом способны воспламеняться и распространять пламя (9,0 и 49,2 % об) [1]. Проведенные ранее исследования показали, что воздействие УФ-света на хлорсодержащие горючие газовые смеси выполняет роль источника зажигания [2]. Газовые смеси, содержащие свободный хлор, сильно поглощают УФ-излучение. В результате в этих системах образуются активные частицы $\dot{Cl}$, которые являются начальными центрами фотохимической реакции. Концентрация атомов хлора пропорциональна интенсивности УФ-света. Таким образом интенсивность УФ-излучения играет первостепенное значение для фототеплового воспламенения хлорсодержащих смесей.

Под действием УФ-излучения в смесях хлористого этила с хлором протекают реакции замещения атомов водорода на атомы хлора, которые идут последовательно в пять стадий. Каждая из стадий фотохлорирования протекает по радикальноцепному механизму.

Экспериментальные исследования проводили в цилиндрическом сосуде из нержавеющей стали. В качестве источника излучения использовали ртутно-кварцевую лампу ДРТ-1000, интенсивность излучения которой $I_0 = 2 \cdot 10^{21}$ квант/(с·м²). Изменение интенсивности УФ-излучения производили с помощью металлических сеток. Регистрировали температурные режимы реакции с помощью вольфрам-рениевой микротермопары, размещенной в центре реакционного сосуда.

Под действием УФ-излучения максимальной интенсивности происходит фототепловое воспламенение смесей $C_2ClH_5 + Cl_2$ при мольной доли горючего α от 0,10 до 0,49 [3]. При облучении реакционных смесей, способных к фототепловому воспламенению, снижение интенсивности УФ-света приводит к существенному увеличению периода индукции. Вместе с этим наблюдается небольшое уменьшение максимальной температуры разогрева смеси. При значительном снижении интенсивности УФ-света концентрация начальных центров уменьшается настолько, что реакция фотохлорирования протекает с небольшим разогревом и воспламенения смеси не происходит. Интенсивность УФ-излучения, при которой прекращается воспламенение, зависит от состава реакционной смеси. На рис. 1 приведены температурные зависимости протекания реакции фотохлорирования

реакционной смеси $0,26\text{C}_2\text{ClH}_5 + 0,74\text{Cl}_2$ при облучении УФ-светом различной интенсивности. При интенсивности УФ-излучения $I \geq 0,333I_0$ (кривые 1, 2) период индукции увеличивается с 0,20 с до 0,45 с. В данный промежуток времени температура реакционной смеси практически не изменяется, а в конце его резко возрастает до $\sim 1100\text{ K}$, происходит воспламенение смеси. Иной вид имеют температурные зависимости при $I = 0,111I_0$ и $I = 0,083I_0$ (кривые 3, 4). Во время периода индукции, который возрастает соответственно до 1,95 и 2,75 с, температура реакционной смеси медленно увеличивается до 370 K , а затем резко возрастает до максимального значения, смесь воспламеняется. Данный характер протекания процесса связан с уменьшением концентрации начальных центров реакции и её скорости. С увеличением температуры, согласно закону Аррениуса, скорость реакции возрастает, интенсивность тепловыделения увеличивается и смесь воспламеняется.

На рис. 2 приведены зависимости максимальной температуры разогрева реакционной смеси T_m от мольной доли хлористого этила α при воздействии УФ-излучения различной интенсивности. Из зависимостей видно, что с уменьшением интенсивности света от максимальной $I = I_0$ до $I = 0,083I_0$ (кривые 1, 2, 3, 4) высокотемпературная область, соответствующая концентрационной области воспламенения реакционной смеси, сужается как со стороны бедных, так и со стороны богатых горючим смесей. При интенсивности света $I = 0,080I_0$ (кривая 5) высокотемпературная область отсутствует, максимальная температура не превышает 530 K , воспламенение реакционной смеси не происходит.

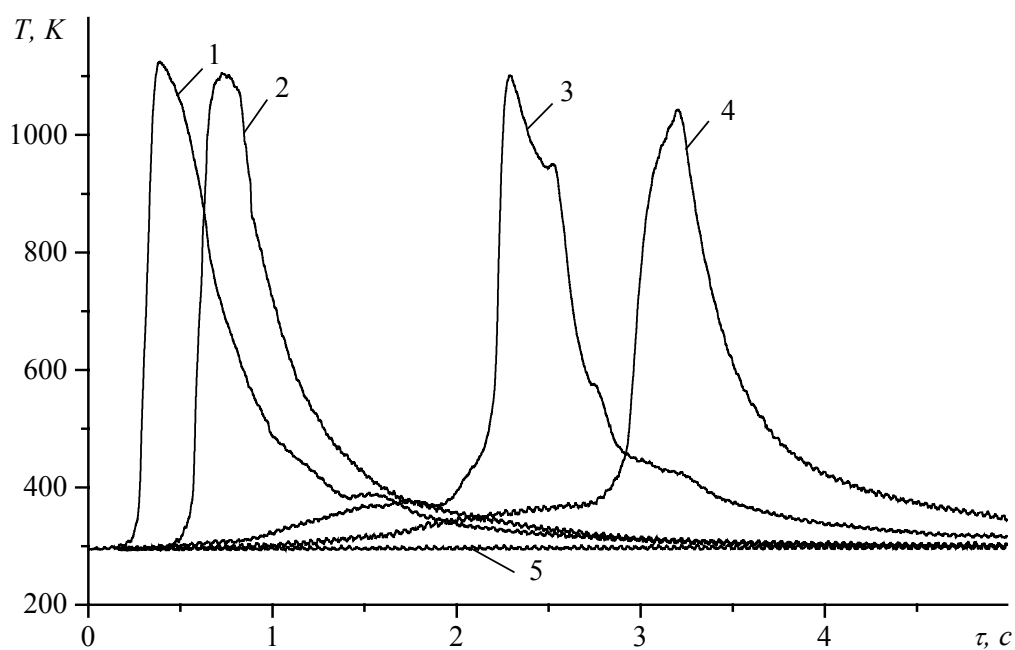


Рис. 1. Зависимость температуры в центре реакционного сосуда от времени для смеси $0,26\text{C}_2\text{ClH}_5 + 0,74\text{Cl}_2$ при действии УФ-излучения различной интенсивности: 1 - $I = I_0$; 2 - $I = 0,333I_0$; 3 - $I = 0,111I_0$; 4 - $I = 0,083I_0$; 5 - $I = 0,080I_0$ ($p_0 = 0,98 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T_0 = 293 \text{ К}$)

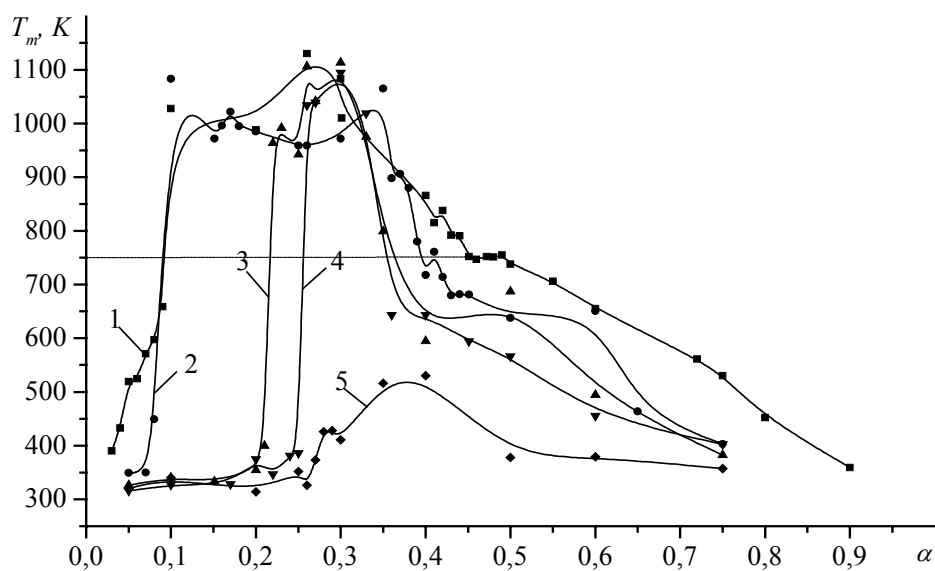


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры T_m разогрева реакционной смеси от мольной доли хлористого этила при различных интенсивностях света: 1 - $I = I_0$; 2 - $I = 0,333I_0$; 3 - $I = 0,111I_0$; 4 - $I = 0,083I_0$; 5 - $I = 0,080I_0$ ($p_0 = 0,98 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T_0 = 293 \text{ К}$)

По приведенным на рис. 2 зависимостям $T_m = f(\alpha, I)$ определены концентрационные пределы фотовоспламенения смесей хлористого этила с хлором для различной интенсивности УФ-излучения. В качестве основных критериев определения концентрационных пределов фотовоспламенения использовали экстремум $\frac{dT_m}{d\alpha}$ и предельную температуру горения смесей.

С уменьшением интенсивности излучения от максимального значения $I = I_0$ до $I = 0,333I_0$ концентрационные пределы фотовоспламенения (рис. 3) изменяются практически линейно как со стороны верхнего, так и со стороны нижнего пределов. Дальнейшее снижение интенсивности света ($I < 0,333I_0$) приводит к резкому сужению концентрационной области фотовоспламенения в большей степени со стороны нижнего концентрационного предела. Нижний и верхний пределы практически смыкаются при $I = 0,083I_0$. Вершина концентрационной области фотовоспламенения соответствует реакционной смеси с содержанием хлористого этила $\alpha \approx 0,33$. Данный факт свидетельствует о том, что основной вклад в развитие фотовоспламенения смесей $C_2ClH_5 + Cl_2$ вносят первые две стадии замещения атома водорода на атом хлора.

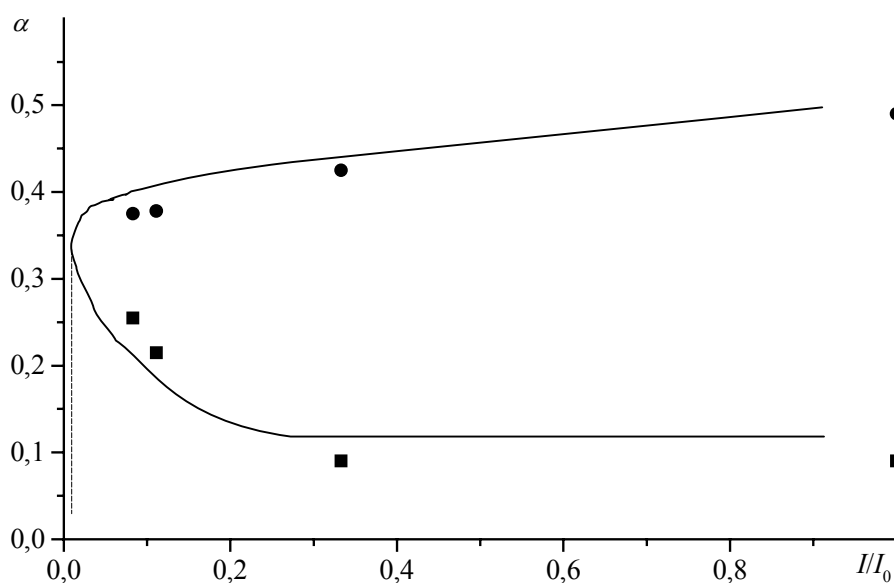


Рис. 3. Зависимость концентрационных пределов фототеплового воспламенения смесей $C_2ClH_5 + Cl_2$ от интенсивности света ($p_0=0,98 \cdot 10^5$ Па; $T_0=293$ К)

Таким образом, экспериментально установлена возможность воспламенения смесей хлористого этила с хлором под действием непрерывного излучения ртутной лампы ДРТ-1000 мощностью 1000 Вт. При максимальной интенсивности излучения концентрационные пределы фотовос-

пламенения равны 10 и 49 % об. Уменьшение интенсивности УФ- излучения приводит к сужению концентрационной области фотовоспламенения, особенно резкое в интервале от $I = 0,33I_0$ до $I = 0,083I_0$, происходящее в основном со стороны нижнего концентрационного предела фототеплового воспламенения. Определено значение критической интенсивности УФ-излучения $I_{кр} = 0,16 \cdot 10^{21}$ квант/(с·м²), которое необходимо учитывать при обеспечении пожаровзрывобезопасности процесса фотохлорирования хлористого этила.

Литература

1. Розловский А.И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. -М.: Химия, 1980. -376 с.
2. Бегишев И.Р., Полуэктов В.А., Беликов А.К., Поляков Ю.А. Воспламенение газовых смесей 1,1-дифторэтана с хлором под действием непрерывного источника света // Материалы IX всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Химическая физика процессов горения и взрыва. 19 – 24 ноября 1989. -Черноголовка. -С. 12-15.
3. Беликов А.К., Максименко А.В., Феофанов С.А., Бегишев И.Р. Горение смесей $C_2ClH_5 + Cl_2$ под действием УФ-излучения. Материалы тринадцатой научно-технической конференции "Системы безопасности" - СБ-2004. -М.: Академия ГПС МЧС России, 2004. -С. 190-194.