

УДК 541.124

А.К. Беликов, А.В. Максименко, И.С. Никитин, И.Р. Бегишев
(Академия Государственной противопожарной службы МЧС России;
e-mail: info@academygps.ru)

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ В СМЕСЯХ ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА С ХЛОРОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Экспериментально исследовано воздействие УФ-излучения на газовые смеси $C_2ClH_5 + Cl_2$. Измерены концентрационные пределы фототеплового воспламенения. Установлена зависимость концентрационных пределов фототеплового воспламенения от интенсивности УФ-излучения и исследовано влияние геометрии реакционного сосуда. Проведено сравнение процесса воспламенения и распространения пламени в исследуемых смесях при использовании различных источников зажигания. Определены условия пожаровзрывобезопасного фотохлорирования хлористого этила.

Ключевые слова: фотовоспламенение, распространение пламени, хлористый этил, хлор, ультрафиолетовое излучение.

A.K. Belikov, A.V. Maximenko, I.S. Nikitin, I.P. Begishev

FLAME IGNITION AND SPREADING IN THE MIXTURES OF ETHYL CHLORIDE AND CHLORINE UNDER THE INFLUENCE OF ULTRA-VIOLET RADIATION

The present paper contains the experimental investigation of the UV radiation effects on the $C_2ClH_5 + Cl_2$ gas mixtures. The concentration limits of the photothermal ignition were measured. The dependency was defined between the concentration limits of the photothermal ignition and UV radiation intensity. The influence of the reactor vessel geometry was explored. The flame spreading process was compared in the mixtures undergoing the analysis in case of using of different ignition sources. The conditions for fire and explosion hazardous photo chlorination of the ethyl chloride were defined.

Key words: photo-ignition, flame spreading, ethyl chloride, chlorine, ultra-violet radiation.

Газовые смеси $C_2ClH_5 + Cl_2$ при зажигании электрическим искровым разрядом способны воспламеняться. В [1] указаны концентрационные пределы взрываемости таких смесей 9,0 и 49,2 % об. Проведенные ранее исследования показали, что УФ-излучение во многих хлорсодержащих горючих газовых смесях выполняет роль источника зажигания [2], однако исследования фотовоспламенения смесей $C_2ClH_5 + Cl_2$ не проводились.

Свободный хлор, поглощает УФ-излучение в диапазоне длин волн от 0,25 до 0,42 мкм с максимумом при $\lambda = 0,33$ мкм. В результате фотодиссоциации его молекул в этих системах образуются активные частицы \dot{Cl} , ко-

торые являются начальными центрами фотохимической реакции. Скорость инициирования реакции W_i пропорциональна интенсивности УФ-излучения J_0 ($\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$), концентрации хлора $[\text{Cl}_2]$ ($\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$) и определяется из закона Бугера:

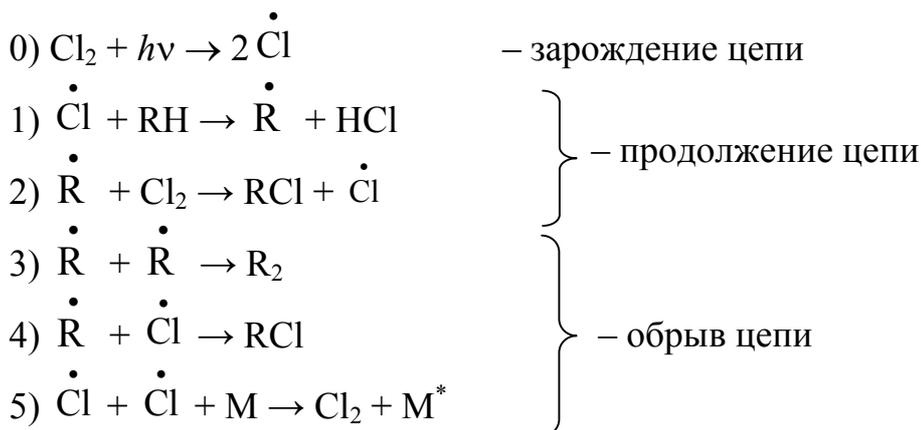
$$W_i = 2\varepsilon[\text{Cl}_2]J_0 \exp(-\varepsilon[\text{Cl}_2]x), \quad (1)$$

где ε – коэффициент поглощения $\text{м}^2/\text{моль}$; x – толщина слоя m .

Под действием УФ-излучения в смесях хлористого этила с хлором при низких температурах протекают главным образом реакции замещения атомов водорода на атомы хлора, которые идут последовательно в пять стадий:

1. $\text{C}_2\text{ClH}_5 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$
2. $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}_3 + \text{HCl}$
3. $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4\text{H}_2 + \text{HCl}$
4. $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_5\text{H} + \text{HCl}$
5. $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{HCl}$

Каждая из стадий фотохлорирования углеводородов протекает по радикальноцепному механизму:



где $\dot{\text{R}}$ – галогеналкильный радикал.

Процесс воспламенения и распространения пламени исследовали по температурным зависимостям протекания реакции фотохлорирования в цилиндрических сосудах из нержавеющей стали диаметром 0,05 м, длиной 0,05 и 0,93 м. В качестве источника излучения использовали ртутно-кварцевую лампу ДРТ-1000, интенсивность излучения которой, измеренная методом ферриоксалатной актинометрии, составила $J_0 = 2 \cdot 10^{21}$ квант/(с·м²). Температуру измеряли вольфрам-рениевыми микротермопарами, установленными вдоль оси реакционного сосуда на различном расстоянии от источника УФ-излучения. Для регистрации сигналов микротермопар использовали 16-разрядный аналого-цифровой преобразователь.

В коротком сосуде ($l = 0,05$ м) действие УФ-излучения на реакционную смесь, практически при любом содержании C_2ClH_5 , инициировало быстропротекающий, неизотермический процесс. При приближении к нижнему концентрационному пределу вид зависимостей $T = f(\tau)$ приобретает взрывной характер: период индукции сокращается, максимальная температура разогрева смеси (T_m) и скорость её нарастания значительно возрастают (рис. 1). Воспламенение смеси достаточно четко фиксируется. Температура горения галоидуглеводородов этанового ряда в хлоре невысока вследствие существенных теплопотерь излучением, которые в зависимости от содержания горючего колеблются от 42 до 63 % теплового эффекта реакции [3].

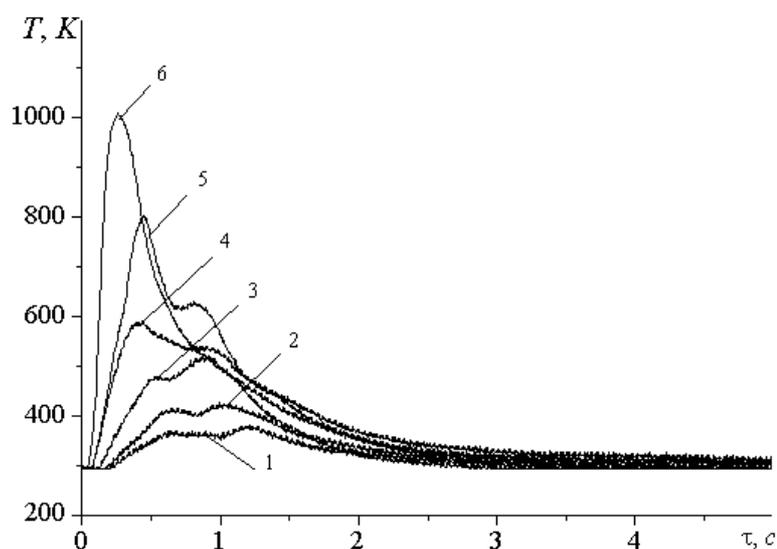


Рис. 1. Зависимость температуры от времени в центре реакционного сосуда длиной 0,05 м при непрерывном действии УФ-света на смеси с мольной долей C_2ClH_5 α : 1 – 0,03; 2 – 0,04; 3 – 0,06; 4 – 0,08; 5 – 0,10; 6 – 0,15 ($T_0 = 293$ K; $p_0 = 98$ кПа; $J = J_0$)

Для богатых горючим смесей в широком диапазоне мольных долей C_2ClH_5 ($0,40 \geq \alpha \geq 0,55$) характер зависимостей $T = f(\tau)$ и максимальная температура разогрева смеси имеют незначительные различия (рис. 2), поэтому граница прекращения воспламенения нечеткая и верхний концентрационный предел строго не фиксируется.

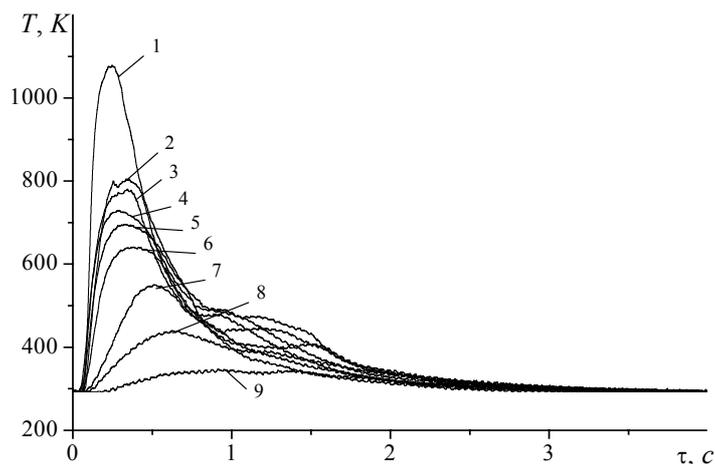


Рис. 2. Зависимость температуры от времени в центре реакционного сосуда длиной 0,05 м при непрерывном действии УФ-света на смеси с мольной долей C_2ClH_5 α : 1 – 0,30; 2 – 0,41; 3 – 0,44; 4 – 0,50; 5 – 0,55; 6 – 0,60; 7 – 0,72; 8 – 0,80; 9 – 0,90 ($T_0 = 293$ K; $p_0 = 98$ кПа; $J = J_0$)

По зависимости $T_m = f(\alpha)$ (рис. 3), используя в качестве основных критериев экстремум $\frac{dT_m}{d\alpha}$ и предельную температуру горения смесей хлористого этила с хлором, определили концентрационную область фототеплового воспламенения $10 \div 49$ % об., которая близка приведенным выше значениям концентрационных пределов при зажигании исследуемых смесей электрическим искровым разрядом.

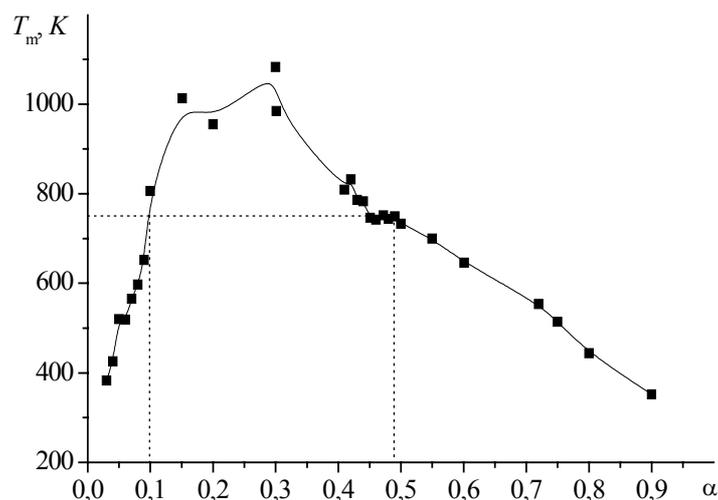


Рис. 3. Зависимость максимальной температуры разогрева реакционной смеси от содержания C_2ClH_5 в сосуде длиной 0,05 м ($T_0 = 293$ K; $p_0 = 98$ кПа; $J = J_0$)

В сосуде длиной 0,93 м температурный режим реакции регистрировался шестью микротермопарами, установленными на различном расстоянии от источника излучения. На рис. 4 представлен процесс распространения пламени в смеси 0,18C₂ClH₅ + 0,82Cl₂ при зажигании УФ-светом.

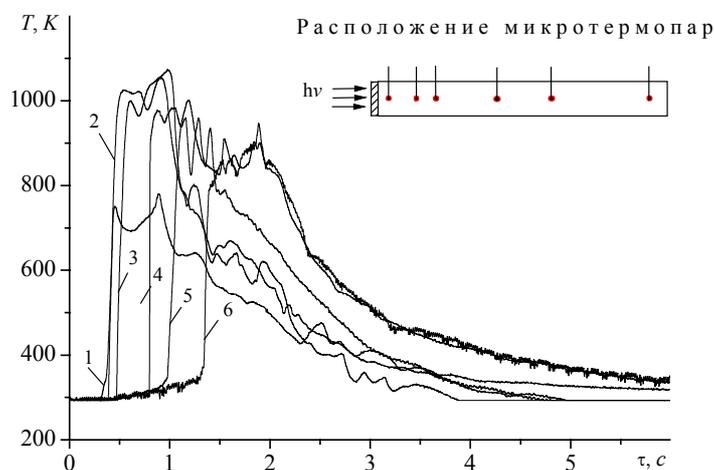


Рис. 4. Зависимость температуры от времени на оси реакционного сосуда длиной 0,93 м при непрерывном облучении УФ-светом смеси 0,18 C₂ClH₅ + 0,82Cl₂; 1 ÷ 6 показания первой ÷ шестой микротермопар ($T_0 = 293$ K; $p_0 = 98$ кПа; $J = J_0$)

Первая и вторая термопары одновременно зафиксировали резкое возрастание температуры. Это свидетельствует об одновременном воспламенении достаточно большего объема реакционной смеси, простирающегося от торцевого кварцевого окна в глубину сосуда, как минимум, до места расположения второй микротермопары ($x_2 = 0,100$ м). Далее последовательно на 3, 4, 5 и 6 микротермопарах наблюдается скачкообразное увеличение температуры, вызванное прохождением фронта пламени. Однако ещё до подхода фронта пламени 4, 5 и 6 микротермопары регистрируют плавное повышение температуры на 20-50 K, которое обусловлено не только теплопередачей, но и ростом давления, вызванного локальным расширением первоначально воспламенившегося объема смеси. Локальное расширение очага фотовоспламенения, возможное в длинных реакционных сосудах, вызывает снижение температуры разогрева реагирующей смеси и, как следствие, приводит к сужению концентрационной области фотовоспламенения.

На рис. 5 приведены зависимости $T_m = f(\alpha)$ для всех шести микротермопар. Данные зависимости показывают, что вблизи нижнего концентрационного предела (18 % об.) после воспламенения смеси пламя распространяется на всю длину реакционного сосуда.

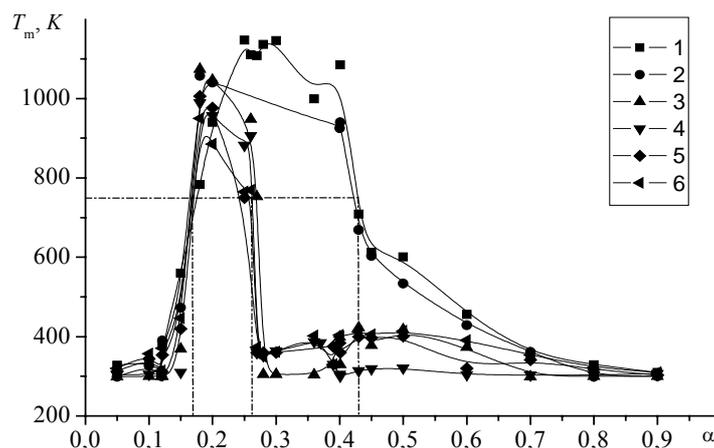


Рис. 5. Зависимость максимальной температуры разогрева реакционной смеси от мольной доли C_2ClH_5 в сосуде длиной 0,93 м; 1, 2, 3, 4, 5 и 6 – показания первой ÷ шестой микротермопар ($T_0 = 293 K$; $p_0 = 98 kPa$; $J = J_0$)

В более богатых горючим смесях пламя способно распространяться при $\alpha \leq 0,26$. При дальнейшем увеличении мольной доли C_2ClH_5 вплоть до 0,43 под действием УФ-света смеси воспламеняются (1 и 2 микротермопары регистрируют высокие температуры $T_m \geq 750 K$), но пламя в глубину сосуда не распространяется (3, 4, 5 и 6 микротермопары показывают незначительный разогрев $T_m \leq 400 K$).

Таким образом, при переходе к длинным, в направлении светового потока, сосудам наблюдается сужение концентрационной области фотовоспламенения до 18 ÷ 43 % об. А распространение пламени в этих условиях фиксируется в ещё более узких концентрационных пределах (18-26 % об.), причём сужение этой области происходит со стороны верхнего предела, то есть предела, который, как было показано выше, слабо фиксирован. Сужение концентрационной области фотовоспламенения при увеличении длины реакционного сосуда ранее наблюдали в смесях хлора с дихлорметаном, где влияние расширения газовой смеси в формирующемся очаге фотовоспламенения проявлялось ещё заметнее [4]. При длине сосуда более 0,07 м смеси $CCl_2H_2 + Cl_2$ теряли способность к фотовоспламенению даже при максимальной интенсивности излучения ртутной лампы ДРТ-1000.

Известно, что с уменьшением мощности источника зажигания концентрационная область распространения пламени сужается. При использовании в качестве источника зажигания УФ-излучение его мощность определяется интенсивностью излучения. При высокой интенсивности света реакция протекает с большой скоростью и интенсивным тепловыделением. Это приводит к резкому росту температуры и, при определенных соотно-

шениях реагентов, воспламенению смеси. Таким образом, интенсивность УФ-излучения имеет важное значение для фототеплового воспламенения хлорсодержащих смесей.

При экспериментальных исследованиях изменение интенсивности УФ-излучения производили с помощью металлических сеток. Экспериментально измеренные коэффициенты ослабления сеток во всем спектральном диапазоне излучения ртутно-кварцевой лампы практически постоянны.

На рис. 6 приведены температурные зависимости протекания реакции фотохлорирования реакционной смеси $0,26\text{C}_2\text{ClH}_5 + 0,74\text{Cl}_2$ под действием УФ-света различной интенсивности. При облучении реакционных смесей способных к фототепловому воспламенению ($0,10 \leq \alpha \leq 0,49$) снижение интенсивности УФ-света приводит к существенному увеличению периода индукции, то есть возрастанию интервала времени от начала воздействия света на реакцию смесь до ее воспламенения. Вместе с этим наблюдается небольшое уменьшение максимальной температуры разогрева смеси.

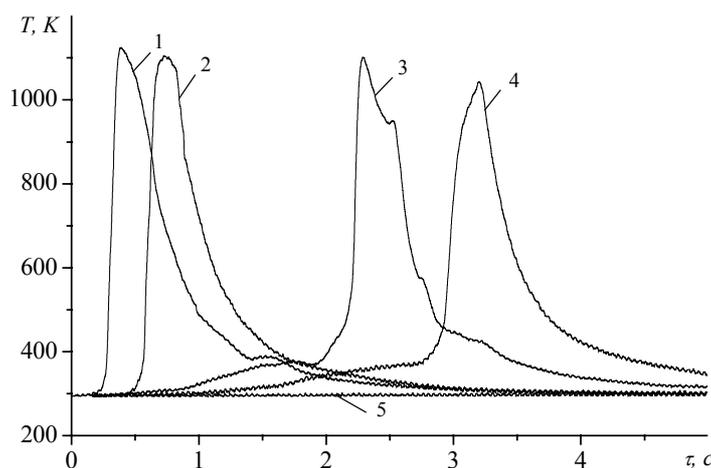


Рис. 6. Зависимость температуры в центре реакционного сосуда от времени для смеси $0,26\text{C}_2\text{ClH}_5 + 0,74\text{Cl}_2$ при действии УФ-излучения различной интенсивности: 1 – $J = J_0$; 2 – $J = 0,333J_0$; 3 – $J = 0,111J_0$; 4 – $J = 0,083 J_0$; 5- $J = 0,080 J_0$ ($T_0 = 293\text{ K}$; $p_0 = 98\text{ кПа}$)

При дальнейшем снижении интенсивности УФ-света (кривая 5) концентрация начальных центров уменьшается настолько, что реакция фотохлорирования протекает с небольшой скоростью и как следствие незначительным разогревом, воспламенения смеси не происходит. Значение интенсивности УФ-излучения, при которой прекращается воспламенение, зависит от состава реакционной смеси.

При интенсивности УФ-излучения $J \geq 0,333J_0$ (кривые 1 и 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 максимального значения, происходит воспламенение смеси, следующее за этим снижение температуры объясняется расходом реагентов и теплопотерями. Иной вид имеют температурные зависимости при $J = 0,111J_0$ и $J = 0,083J_0$ (кривые 3 и 4). Во время периода индукции, который возрастает соответственно до 1,95 и 2,75 с, температура реакционной смеси медленно увеличивается до 370 К, а затем резко возрастает до максимального значения, смесь воспламеняется. Данный характер протекания процесса связан с уменьшением концентрации начальных центров реакции и, следовательно, ее скорости из-за ослабления интенсивности света. С увеличением температуры, согласно закону Аррениуса, скорость реакции возрастает, интенсивность тепловыделения увеличивается и происходит воспламенение смеси.

На рис. 7 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 $J = J_0$ до $J = 0,083 J_0$ (кривые 1, 2, 3 и 4) высокотемпературная область, соответствующая концентрационной области фототеплового воспламенения реакционной смеси, сужается как со стороны бедных, так и со стороны богатых горючим смесей. При интенсивности света $J = 0,080 J_0$ (кривая 5) высокотемпературная область отсутствует максимальная температура не превышает 530 К, воспламенение реакционной смеси не происходит ни при каких соотношениях реагентов.

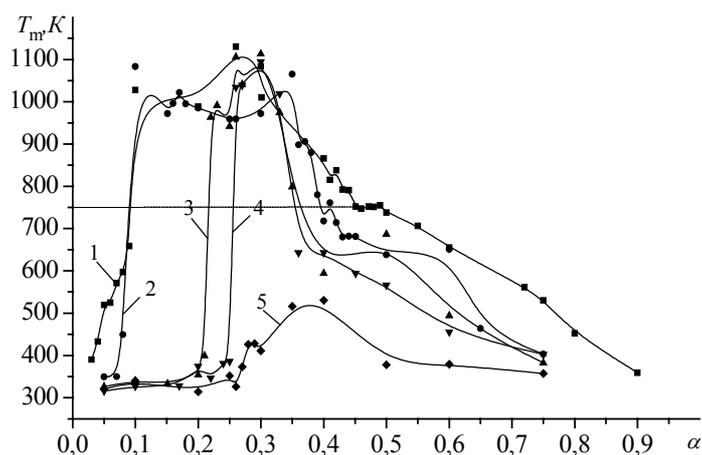


Рис. 7. Зависимость максимальной температуры разогрева реакционной смеси от мольной доли хлористого этила при различных интенсивностях света:

1 – $J = J_0$; 2 – $J = 0,333J_0$; 3 – $J = 0,111 J_0$; 4 – $J = 0,083J_0$;
5 – $J = 0,080J_0$ ($T_0 = 293 K$; $p_0 = 98 \text{ кПа}$)

По зависимостям $T_m = f(\alpha, J)$ (рис. 7) определены концентрационные пределы фототеплового воспламенения смесей хлористого этила с хлором для различных значений интенсивности УФ-излучения. Зависимость концентрационных пределов фотовоспламенения смесей $C_2ClH_5 + Cl_2$ от интенсивности УФ-излучения приведена на рис. 8.

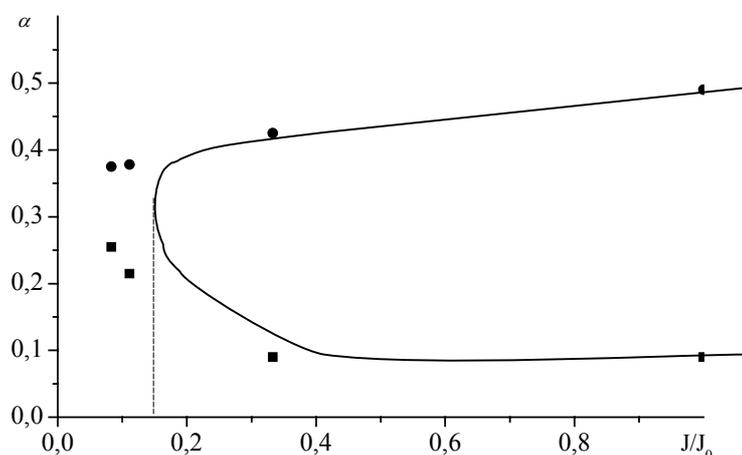


Рис. 8. Зависимость концентрационных пределов фототеплового воспламенения смесей $C_2ClH_5 + Cl_2$ от интенсивности света ($T_0 = 293 K$; $p_0 = 98 kPa$)

С уменьшением интенсивности излучения от максимального значения $J_0 = 2 \cdot 10^{21}$ квант/($c \cdot m^2$) до $J = 0,333 J_0$ концентрационные пределы фототеплового воспламенения изменяются практически линейно как со стороны верхнего, так и со стороны нижнего пределов. Дальнейшее снижение интенсивности света $J < 0,333 J_0$ приводит к резкому сужению концентрационной области фототеплового воспламенения в большей степени со стороны нижнего концентрационного предела. Нижний и верхний пределы практически смыкаются при $J = 0,083 J_0$. Вершина концентрационной области фототеплового воспламенения соответствует реакционной смеси с содержанием хлористого этила $\alpha \approx 0,33$, являющейся стехиометрической при замещении двух атомов водорода. 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. При действии УФ-излучения с интенсивностью $J \leq 0,080 J_0$ воспламенение смесей не происходит, ни при каких соотношениях реагентов.

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 нижний и верхний концентрационные пределы фототеплового воспламенения соответственно равны 10 и 49 % об. Уменьшение интенсивности УФ-излучения приводит к сужению

концентрационной области фотовоспламенения, особенно резкое в интервале от $J = 0,33J_0$ до $J = 0,083J_0$, происходящее в основном со стороны нижнего концентрационного предела фототеплового воспламенения. Определено значение критической интенсивности УФ-излучения $J_{кр} = 0,16 \cdot 10^{21}$ квант/(с·м²), которое необходимо учитывать при обеспечении пожаровзрывобезопасности процесса фотохлорирования хлористого этила.

Исследуем роль источника зажигания при воспламенении смесей хлористого этила с хлором. Элементарные реакции зарождения цепи протекают при взаимодействии молекул с частицами, обладающими достаточной энергией для их диссоциации. При действии высокотемпературного источника зажигания образование начальных центров реакции происходит в результате теплового движения молекул исходных веществ, находящихся вблизи источника зажигания при температуре более 700 К. При использовании в качестве источника зажигания УФ-излучения, с фотонами взаимодействуют только молекулы хлора с образованием начальных центров реакции - атомов хлора (элементарная реакция 0), так как хлор хорошо поглощает свет в видимой и ультрафиолетовой области, а галоидулеводороды практически не поглощают электромагнитное излучение в данном диапазоне длин волн. Причем данный процесс происходит уже при комнатной температуре. Другим отличием данных источников зажигания является то, что в первом случае образование начальных центров реакции и, следовательно, воспламенение смеси локализовано вблизи него. Под действием УФ-излучения начальные центры реакции возникают во всем объеме реакционного сосуда, а их концентрация, достаточная для воспламенения смеси, создается вблизи источника света в области значительно большего объема, чем при высокотемпературном источнике зажигания. И в третьих действие высокотемпературного источника зажигания непродолжительно, а УФ-излучение действует непрерывно.

Экспериментально исследовали процесс воспламенения и распространения пламени в газовых смесях $C_2H_5Cl + Cl_2$ в сосуде длиной 0,93 м при использовании различных источников зажигания: перегорающая проволока, непрерывное и импульсное УФ-излучение. На рис. 9 приведены температурные зависимости при воспламенении и распространении пламени в смеси $0,2C_2H_5Cl + 0,8Cl_2$, зажженной высокотемпературным источником.

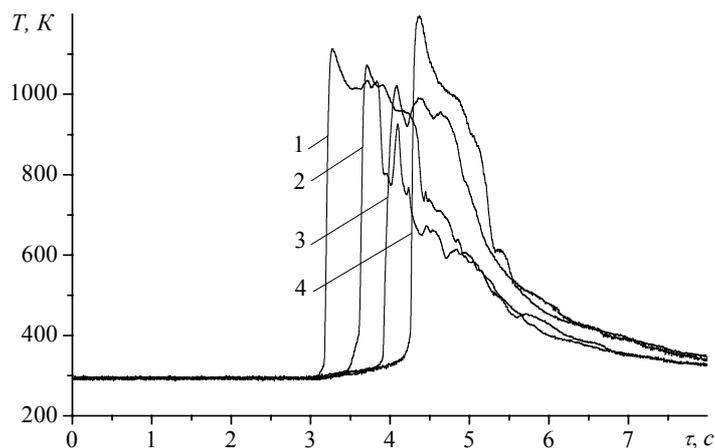


Рис. 9. Зависимости температуры от времени при зажигании высокотемпературным источником смеси $0,2 \text{ C}_2\text{ClH}_5 + 0,8\text{Cl}_2$; 1, 2, 3 и 4 – показания соответствующих термопар ($T_0 = 293 \text{ K}$; $p_0 = 98 \text{ кПа}$)

Процесс фиксировался с момента подачи напряжения на перегорающую проволоку. Воспламенение смеси произошло одновременно с перегоранием проволоочки, то есть когда ее температура достигла температуры плавления равной $\sim 1500 \text{ K}$. Скорость распространения пламени практически постоянна по всей длине сосуда $V_{\text{ср}} = 0,60 \text{ м/с}$. Температура в реакционном сосуде не превышает 1200 K .

При зажигании аналогичной смеси импульсом УФ-излучения длительностью $\tau_s = 1,05 \text{ с}$ (рис. 10) период индукции составил $\tau_i = 0,58 \text{ с}$.

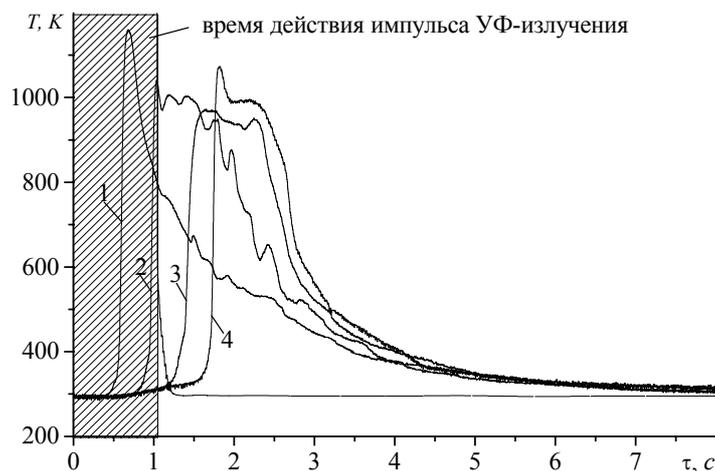


Рис. 10. Зависимости температуры от времени при зажигании импульсом УФ-излучения смеси $0,25\text{C}_2\text{ClH}_5 + 0,75\text{Cl}_2$; 1, 2, 3 и 4 – показания соответствующих термопар ($T_0 = 293 \text{ K}$; $p_0 = 98 \text{ кПа}$; $J = J_0$)

Скорость распространения пламени в период действия УФ-излучения $V = 0,73 \text{ м/с}$, что в 1,5 раза выше, чем после его отключения. Температура так же, как и в предыдущем случае не превышает 1200 К . При уменьшении длительности импульса смесь воспламеняется, но пламя не распространяется по всему реакционному сосуду. Дальнейшее уменьшение длительности импульса приводит к тому, что заведомо горючие смеси не воспламеняются.

Процесс воспламенения смеси и распространения пламени под действием непрерывного УФ-излучения представлен на рис. 11. Период индукции уменьшился до $\tau_i = 0,46 \text{ с}$. Воспламенение произошло в достаточно большом объеме ($\sim 0,10 \text{ м}$ в глубину сосуда), о чем свидетельствуют показания 1-ой и 2-ой термопар, которые практически одновременно зарегистрировали резкое возрастание температуры смеси. Скорость распространения пламени незначительно изменяется на протяжении реакционного сосуда ($V_{\text{ср}} = 0,88 \text{ м/с}$), однако ее значение в $\sim 1,5$ раза выше, чем при использовании других источников зажигания.

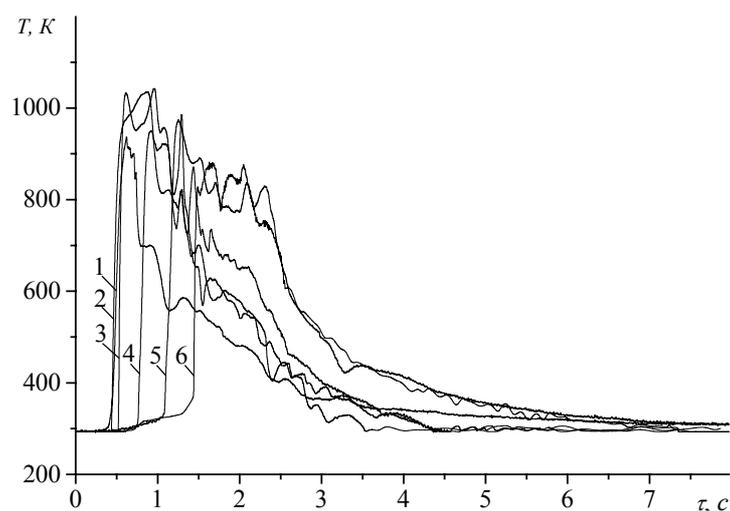


Рис. 11. Зависимости температуры от времени при зажигании непрерывным УФ-излучением смеси $0,2\text{C}_2\text{H}_5 + 0,8\text{Cl}_2$; 1, 2, 3, 4, 5 и 6 – показания соответствующих микротермопар ($T_0 = 293 \text{ K}$; $p_0 = 98 \text{ кПа}$; $J = J_0$)

Таким образом, смеси хлористого этила с хлором способны воспламеняться под действием УФ-излучения. Нижний и верхний концентрационные пределы фототеплового воспламенения соответственно равны 10 и 49 % об. Концентрационная область фототеплового воспламенения зависит от длины реакционного сосуда. Уменьшение интенсивности УФ-излучения приводит к сужению концентрационной области фотовоспламенения, критическая интенсивность УФ-излучения $J_{\text{кр}} = 0,16 \cdot 10^{21} \text{ квант}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$. В сравнении с высокотемпературным источником зажигания, воздействие УФ-излучения на смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{Cl}_2$

воздействие УФ-излучения на смеси $C_2H_5Cl + Cl_2$ приводит к увеличению в ~1,5 раза скорости распространения пламени, что свидетельствует о высокой пожаровзрывоопасности процессов фотохлорирования.

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. – Черногловка. – С. 12-15.
3. Розловский А.И. Горение систем, в которых окислителем служит хлор. Физика горения и взрыва, 1982, т. 18, № 1, с. 8
4. Belikov A.K., Komrakov P.V., Begishev I.R. Role of gas expansion under photoignition of $CCl_2H_2+Cl_2$ mixtures // 30 International symposium on Combustion, Chicago, Illinois, July, 2004, Work-in-Progress Poster, 216-22.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 30 июля 2009 г.