

И. С. Никитин, А. К. Беликов, Ю. А. Поляков, И. Р. Бегишев
(Академия ГПС МЧС России; e-mail: belikovak@yandex.ru)

ВЗРЫВОЗАЩИТА ФОТОРЕАКТОРА ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ ХЛОРМЕТАНА

Представлены результаты экспериментальных исследований воспламенения газовых смесей $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ под действием УФ-излучения, использование которых позволяет создать надёжную систему взрывозащиты фотореактора. Предложено в качестве чувствительного элемента использовать малоинерционный тонкопленочный терморезистор. Определено оптимальное место расположения чувствительного элемента. Для обеспечения надёжности предотвращения взрыва предлагается эшелонированная система взрывозащиты.

Ключевые слова: взрывозащита, фотореактор, фотохлорирование, хлорметан.

Смеси $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ способны воспламеняться и распространять пламя. Проведённые ранее исследования показали, что УФ-излучение не только является источником зажигания хлорсодержащих горючих газовых смесей, но и увеличивает их пожаровзрывоопасность, расширяя концентрационную область воспламенения и уменьшая температуру, при которой оно возможно. В случае воспламенения (которое, как правило, носит взрывной характер) существует опасность разрушения технологического оборудования [1], что, помимо самого взрыва, может привести к выбросу крайне опасных веществ, в том числе хлора. Поэтому, обеспечение пожаровзрывобезопасности должно является приоритетным при эксплуатации оборудования, использующего УФ-излучение в технологическом процессе.

Система предотвращения взрыва в фотореакторе при фотохлорировании хлорметана может быть построена на фиксации начала прогрессирующего саморазогрева и быстром прекращении фотоинициирования [2, 3]. Как показали ранее проведённые исследования, таким способом удавалось предотвратить фототепловой взрыв в смесях хлора с дифторэтаном [4]. Важным элементом системы является тонкопленочный терморезистор, способный за короткое время (менее 10^{-5} с) обнаружить развитие в реагирующей смеси теплового взрыва и дать сигнал на отключение источников УФ-излучения. При установке терморезистора в фотореактор возникает вопрос – где лучше его разместить, чтобы на ранней стадии обнаружить опасный разогрев смеси. Воспламенение хлорсодержащей смеси под действием УФ-излучения происходит не одновременно во всём объёме реакционного сосуда. Очаг фотовоспламенения формируется вблизи кварцевого стекла, где максимальна скорость инициирования, а теплопотери к стенке в данном случае к кварцевому стеклу уже невелики. Из-за высокой способности хлора поглощать УФ-излучение интенсивность излучения и, следовательно, скорость инициирования вдоль оси сосуда резко уменьшается. В связи с этим размеры первоначально формирующегося очага небольшие, поэтому для надёжной работы системы предупреждения взрыва датчик необходимо располагать как можно ближе к эпицентру очага.

Исследование местоположения и размеров очага фотовоспламенения в смеси хлорметана и хлора проводили в цилиндрическом реакционном сосуде диаметром 0,05 м и длиной 0,89 м. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

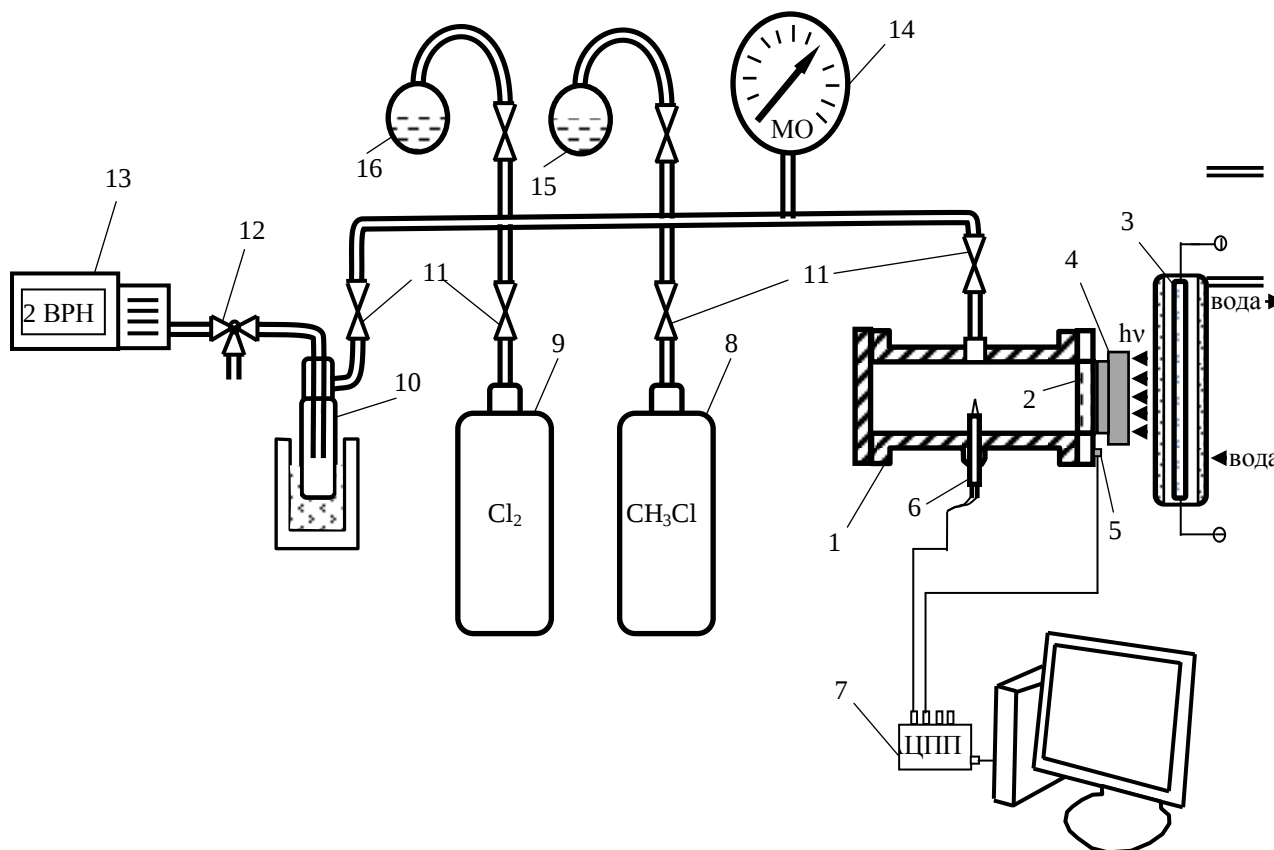


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки:

- 1 – реакционный сосуд; 2 – кварцевое окно; 3 – ртутно лампа ДРТ-1000;
- 4 – центральный затвор; 5 – фотодатчик; 6 – микротермопарный датчик;
- 7 – аналого-цифровой преобразователь, подключённый к ПК;
- 8, 9 – баллоны с реагентами; 10 – ловушка с жидким азотом; 11 – краны Гоффера;
- 12 – трехходовой кран; 13 – вакуумный насос марки 2НВР-5ДМ;
- 14 – вакуумметр образцовый 1227; 15 – ёмкость с хлороформом;
- 16 – ёмкость с четырёххлористым углеродом

Свет от ртутной лампы мощностью 1 кВт попадал внутрь сосуда через кварцевое стекло, установленное в торце сосуда. Разогрев смеси и её воспламенение регистрировали с помощью вольфрам-рениевых микротермопар, расположенных на различных расстояниях от кварцевого стекла на оси сосуда. Сигналы микротермопар подавали на шестнадцатиразрядный аналогоцифровой преобразователь и персональный компьютер. На рис. 2 и 3 показано изменение температуры, регистрируемое микротермопарами в смесях предельного состава после начала облучения.

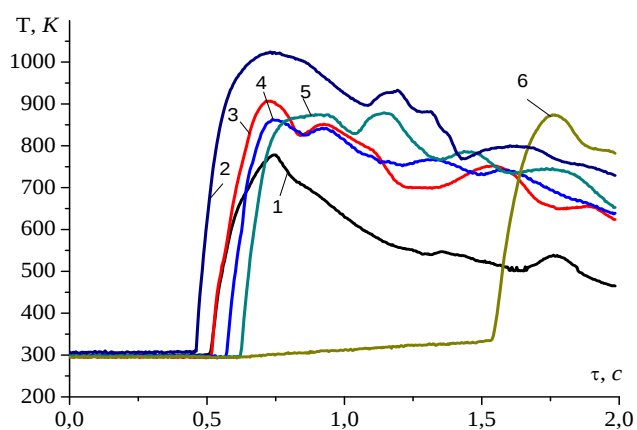


Рис. 2. Зависимость температуры от времени в реакционном сосуде при концентрации хлорметана 14 % (об.), фиксируемая микротермопарами, установленными на расстояниях: 1 – 0,035 м; 2 – 0,07 м; 3 – 0,105 м; 4 – 0,155 м; 5 – 0,235 м; 6 – 0,805 м

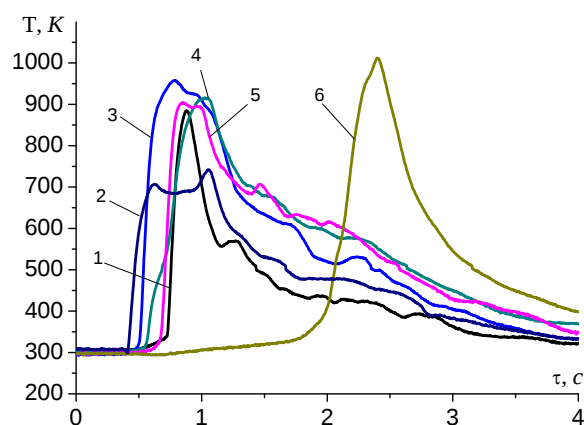


Рис. 3. Зависимость температуры от времени в реакционном сосуде при концентрации хлорметана 59 % (об.), фиксируемая микротермопарами, установленными на расстояниях: 1 – 0,035 м; 2 – 0,07 м; 3 – 0,105 м; 4 – 0,155 м; 5 – 0,235 м; 6 – 0,805 м

Обработка представленных зависимостей позволила получить поля температур в этом сосуде на различные моменты времени, представленные на рис. 4 и 5.

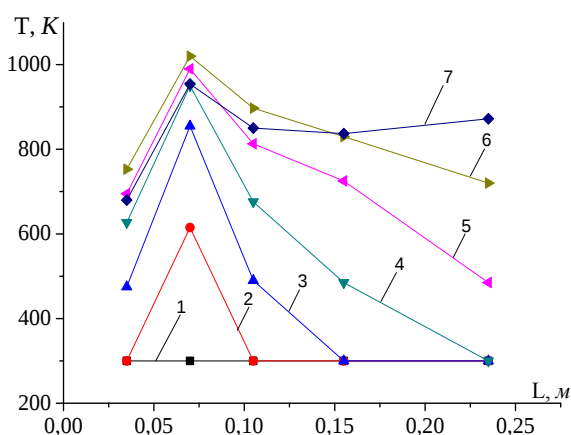


Рис. 4. Распределение температур внутри реакционного сосуда с концентрацией CH_3Cl 14 % (об.) на различные моменты времени: 1) 0; 2) 0,45 с; 3) 0,50 с; 4) 0,55 с; 5) 0,60 с; 6) 0,65 с; 7) 0,90 с

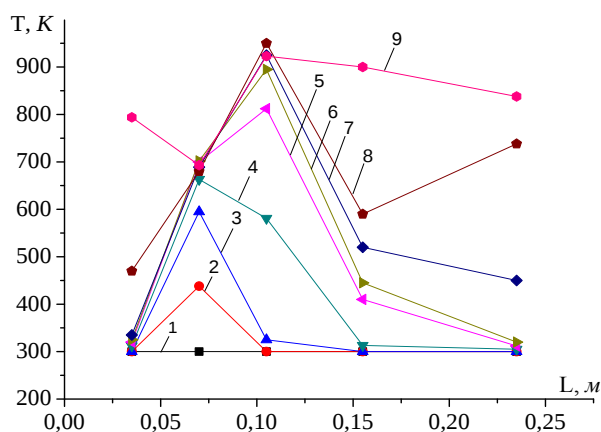


Рис. 5. Распределение температур внутри реакционного сосуда с концентрацией CH_3Cl 59 % (об.) на различные моменты времени: 1) 0,40 с; 2) 0,45 с; 3) 0,50 с; 4) 0,55 с; 5) 0,60 с; 6) 0,65 с; 7) 0,70 с; 8) 0,75 с; 9) 0,95 с

Из зависимостей, приведённых на рис. 4 и 5, отчётливо видно, что в обоих предельных смесях, как на нижнем так и на верхнем концентрационных пределах, очаг фотовоспламенения формируется на расстоянии $(3-10) \cdot 10^{-2}$ м от кварцевого стекла. Эпицентр очага фотовоспламенения находится на расстоянии приблизительно $7 \cdot 10^{-2}$ м. Отсюда можно сделать вывод, что чувствительный элемент (тонкопленочный терморезистор) системы предотвращения взрыва целесообразно располагать на этом расстоянии от источника УФ-излучения. Это даёт возможность максимально быстро обнаружить тепловой взрыв в реакторе в самый начальный момент его развития.

Ещё одно важное обстоятельство, которое необходимо принимать во внимание при обеспечении взрывозащиты фотореактора. Недавно проведённые исследования зажигания смесей хлорметана и хлора при кратковременном действии УФ-излучения показали, что воспламенение смеси может произойти через значительный промежуток времени уже после прекращения инициирования [5]. На рис. 6 представлены показания фотодатчика, фиксирующего излучение ртутной лампы и микротермопар, измеряющих температуру смеси. Несколько термопар устанавливали в месте формирования очага воспламенения, а последнюю ближе к концу реакционного сосуда для регистрации распространения фронта пламени.

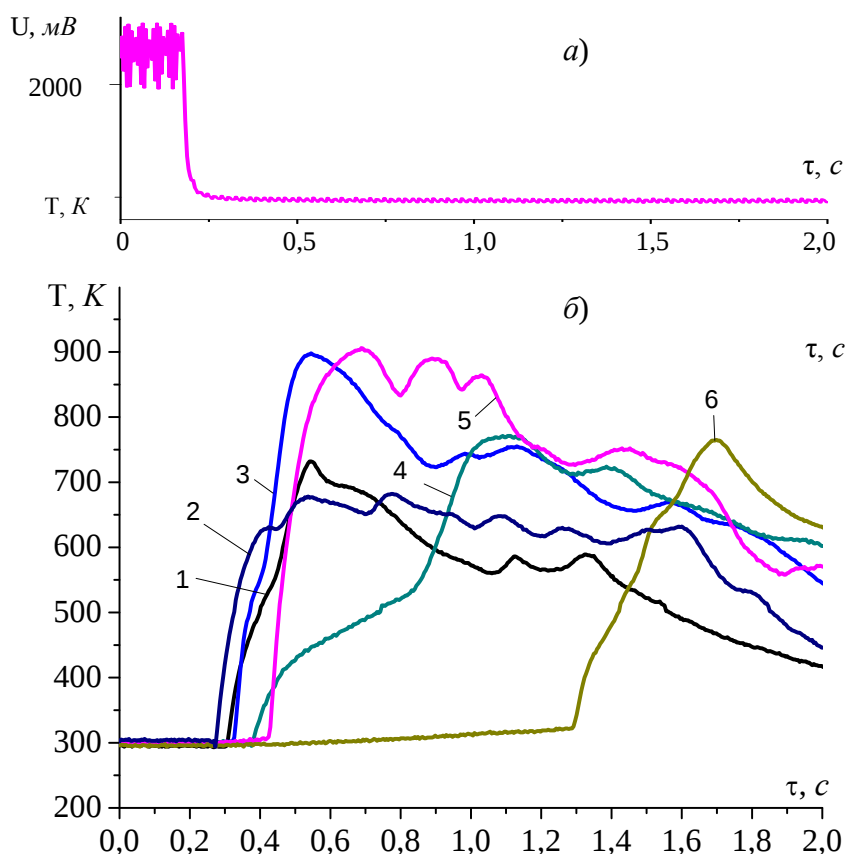


Рис. 6. Показания фотодатчика (а) и изменение температуры (б) в смесях $0,14\text{CH}_3\text{Cl} + 0,86\text{Cl}_2$ на расстоянии:
1) 0,03; 2) 0,07; 3) 0,1; 4) 0,15; 5) 0,225; 6) 0,795 м от кварцевого стекла

Продолжительность действия импульса УФ-излучения составила 0,2 с, а воспламенение и последующее распространение пламени начиналось через 0,1 с после прекращения инициирования. Это означает, что воспламенение данной смеси может происходить и после прекращения действия УФ-излучения. Таким образом, взрывозащита, построенная на отключении источника излучения на начальном этапе развития взрывного процесса не может обеспечить гарантированного предотвращения взрыва. Чтобы система взрывозащиты была наиболее надежной её необходимо дополнить активным компонентом подавления взрыва. Для этого можно предусмотреть наряду с отключением УФ-излучения вброс в фотореактор ингибитора, который гарантированно предотвратит развитие взрывного процесса. Сигнал на ввод ингибитора можно получить с того же тонкопленочного терморезистора. Ранее проведенные исследования показали, что эффективным ингибитором воспламенения данных смесей является хлороформ.

Таким образом, для надёжной пожаровзрывозащиты фотореактора при хлорировании хлорметана, необходимо одновременно с прекращением фотоиницирования реакции осуществлять ингибирование реагирующей смеси. В качестве чувствительного элемента системы пожаровзрывозащиты целесообразно использовать малоинерционный тонкопленочный терморезистор, который необходимо размещать в центре реакционного сосуда вблизи источника УФ-излучения. Эффективным ингибитором воспламенения данных смесей является хлороформ.

Литература

1. *Pasquet V.* Runaway reactions, case studies, lessons learned // *Loss Prevention Bulletin* 256. Pp. 24-28. August 2017. <https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/uploads/2017/11/LPB-runaway-reactions.pdf>.
2. *Busini V., Rizzotto M., Rota R.* Temperature sensors position in chemical reactors: the use of CFD // 2nd International Conference on advances in chemical engineering and technology. Paris, France, 2017.
3. *Bosch J., Strozzi F., Zbilut J. P., Zaldivar C. J.-M.* On-line runaway detection in isoperibolic batch and semibatch reactors using the divergence criterion // *Chemistry Preprint Archive*. Vol. 2003. Is. 1. Pp. 19-60. Available at: <https://ssrn.com/abstract=2979009>.
4. *Бегишев И. Р., Поляков Ю. А., Беликов А. К.* Оперативный метод предотвращения теплового взрыва в горючих смесях // *Технологии техносферной безопасности*. 2013. Вып. 4 (50). 10 p. <http://academygps.ru/ttb>.
5. *Бегишев И. Р., Беликов А. К., Никитин И. С.* Воспламенение после кратковременного действия УФ-света как возможное свидетельство разветвления цепей в реагирующей смеси ($\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$) // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. № 3. С. 235-240.

Материал поступил в редакцию 2 октября 2017 г.

Для цитирования: Никитин И. С., Беликов А. К., Поляков Ю. А., Бегишев И. Р. Взрывозащита фотореактора при хлорировании хлорметана // *Технологии техносферной безопасности*. – Вып. 2 (84). – 2019. – С. 35-40. DOI: 10.25257/TTS.2019.2.84.35-40.

I. S. Nikitin, A. K. Belikov, Yu. A. Polyakov, I. R. Begishev
EXPLOSION PROTECTION OF THE PHOTOREACTOR
AT A CHLORMETHANE CHLORINATION

The article considers the possibility of using a low-inertia thin-film thermistor as a sensitive element to detect the development of a thermal explosion in the reacting mixture $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ and give a signal to turn off the sources of ultraviolet radiation (UV-radiation), that is, the termination of initiation. The results of experimental studies of ignition of gas mixtures $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ under the action of UV-radiation, with the description of the experimental setup, are given. The mechanism of formation of the flash point is considered. Analysis of temperature fields allows estimating the place and size of the hearth formation to select the most appropriate place of installation of the sensing element.

The results of experimental studies of ignition of gas mixtures $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ under the action of UV-radiation pulse are presented. Ignition of the mixture at a time interval (0,1-0,2 seconds) after the termination of the trigger allows the authors to make a conclusion about the impossibility of preventing ignition/explosion by disconnecting the source of initiation. The authors suggest the use of a phlegmatizer (for example, chloroform) as an active protection of the photoreactor.

Key words: explosion protection, photoreactor, photochlorination, chlormethane.

References

1. Pasquet V. Runaway reactions, case studies, lessons learned. *Loss Prevention Bulletin* 256, pp. 24-28, august 2017. Available at: <https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/uploads/2017/11/LPB-runaway-reactions.pdf>
2. Busini V., Rizzotto M., Rota R. Temperature sensors position in chemical reactors: the use of CFD. *2nd International Conference on advances in chemical engineering and technology*, Paris, France, 2017.
3. Bosch J., Strozzi F., Zbilut J. P., Zaldivar C. J.-M. On-line runaway detection in isoperibolic batch and semibatch reactors using the divergence criterion. *Chemistry Preprint Archive*, vol. 2003, is. 1, pp. 19-60. Available at: <https://ssrn.com/abstract=2979009>.
4. Belikov A. K., Polyakov Yu. A., Begishev I. R. Operational method of prevention of heat explosion in gas mixtures. *Tehnologii tehnosfernoj bezopasnosti / Technology of technosphere safety*, 2013, vol. 4 (50), 10 p. Available at: <http://academygps.ru/ttb> (in Russian).
5. Begishev I. R., Belikov A. K., Nikitin I. S. Ignition induced the short-term action of UV light as possible evidence of chain branching in the reacting $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ mixture, *Kinetics and Catalysis*, 2017, vol. 58, no. 3, pp. 227-232.

For citation: Nikitin I. S., Belikov A. K., Polyakov Yu. A., Begishev I. R. Explosion protection of the photoreactor at a chlormethane chlorination. *Tekhnologii tekhnosfernoj bezopasnosti / Technology of technosphere safety*, vol. 2 (84), 2019, pp. 35-40 (in Russian). DOI: 10.25257/TTS.2019.2.84.35-40.