

7. Князева А. Г., Буркина Р. С. // Томск, 1986.— Деп. в ВИНТИ 3.09.86, № 6809—13.
 8. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции.— М.: Наука, 1977.
 9. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г. и др. // ЖФХ.— 1961.— XXXV, № 9.— С. 2083—2089.
 10. Химическая энциклопедия.— М.: Сов. энциклопедия, 1967.— Т. 5.

г. Томск

Поступила в редакцию 16/II 1988,
 после доработки — 15/VI 1988

УДК 541.124

И. Р. Бегишев, А. К. Беликов, В. Г. Нечитайло

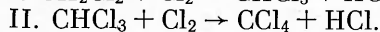
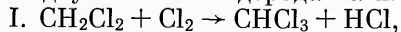
ФОТОТЕПЛОВОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДИХЛОРМЕТАНА И ХЛОРА

Рассмотрен температурный режим при воспламенении смесей дихлорметана и хлора под действием света ртутной лампы. В смесях с концентрацией дихлорметана меньше нижнего концентрационного предела воспламенения реакция протекает в неизотермическом режиме со значительным разогревом смеси. При большей концентрации дихлорметана реакция имеет взрывной характер, смесь воспламеняется. Исследовано ингибирование процесса фотовоспламенения кислородом. Показано, что для описания процесса фотовоспламенения в начальный период можно использовать уравнение для скорости реакции, полученное в предположении квазистационарности активных частиц.

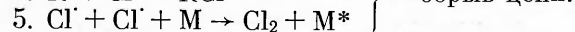
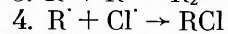
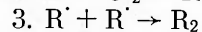
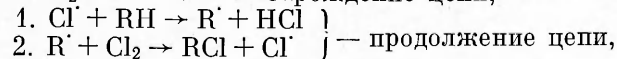
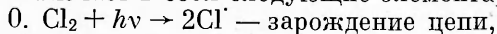
Газовые смеси дихлорметана и хлора способны к распространению пламени. Концентрационные пределы воспламенения, измеренные стандартными методами с использованием в качестве источника зажигания искру высоковольтного индуктора, составляют 16,7 и 52,9 % (по объему) [4]. Взаимодействие между дихлорметаном и хлором, кинетика и механизм которого хорошо изучены, может протекать под действием света с высокой скоростью даже при комнатной температуре. Реакция имеет достаточный тепловой эффект, поэтому в результате высокой скорости процесса реакционная смесь сильно разогревается. Возникает вопрос: не приведет ли интенсивное тепловыделение в смеси к появлению в ней пламени и возникновению горения?

Воспламенение органических соединений с хлором при фотохимическом инициировании реакции к настоящему времени практически не изучено. Исследовались лишь газовые смеси ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ и $\text{ClF} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$) при давлении $p = 105$ Торр под действием короткого импульса УФ-излучения длительностью порядка нескольких микросекунд [2]. В [3, 4] указывалось на возможность воспламенения кислородных смесей метана и водорода в присутствии NO_2 и O_3 при воздействии лазерного импульса.

При хлорировании дихлорметана происходит последовательное замещение двух атомов водорода на хлор:



Каждая из стадий протекает по радикально-цепному механизму, который включает в себя следующие элементарные реакции:



Скорость изменения концентраций активных частиц определяется уравнениями

$$\frac{d[\text{Cl} \cdot]}{d\tau} = W_i + k_2 [\text{R} \cdot] [\text{Cl}_2] - k_1 [\text{Cl} \cdot] [\text{RH}] - k_4 [\text{Cl} \cdot] [\text{R} \cdot] - 2k_5 [\text{Cl} \cdot]^2 [\text{M}], \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{R} \cdot]}{d\tau} = k_1 [\text{Cl} \cdot] [\text{RH}] - k_2 [\text{R} \cdot] [\text{Cl}_2] - 2k_3 [\text{R} \cdot]^2 - k_4 [\text{Cl} \cdot] [\text{R} \cdot], \quad (2)$$

а скорость химической реакции —

$$\frac{d[\text{RCl}]}{d\tau} = k_2 [\text{R} \cdot] [\text{Cl}_2],$$

где W_i — скорость образования атомов хлора при поглощении света; $[\text{M}]$ — общая концентрация реакционной смеси; k_i — константа скорости i -й реакции. При условии квазистационарности концентраций активных частиц, решая совместно (1) — (3), получим

$$\frac{d[\text{RCl}]}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 [\text{RH}] [\text{Cl}_2] \sqrt{0,5W_i}}{\sqrt{k_5^2 k_5 [\text{M}] [\text{Cl}_2]^2 + k_1 k_2 k_4 [\text{RH}] [\text{Cl}_2] + k_1^2 k_3 [\text{RH}]^2}}.$$

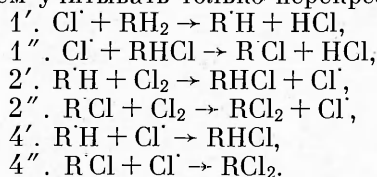
Для реакций хлорирования ди- и трихлорметана известны все константы скорости элементарных стадий [5]. Для удобства анализа обозначим через α мольную долю хлорметана, тогда мольная доля хлора в двухкомпонентной смеси будет равна $1 - \alpha$, а скорость реакции определим так:

$$\frac{d[\text{RCl}]}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 \alpha (1 - \alpha) [\text{M}] \sqrt{0,5W_i}}{\sqrt{k_5^2 k_5 [\text{M}] (1 - \alpha)^2 + k_1 k_2 k_4 \alpha (1 - \alpha) + k_1^2 k_3 \alpha^2}}.$$

Анализ уравнения (5) показал, что в интервале температур $T = 300 \div 1000$ К в смесях, богатых хлором ($\alpha = 0 \div 0,2$), в случаях хлорирования CH_2Cl_2 и CHCl_3 первым и третьим членом подкоренного выражения с достаточной степенью точности можно пренебречь. Фактически это означает, что реакция протекает в основном с перекрестным обрывом цепей. Скорость реакции описывается уравнением

$$\frac{d[\text{RCl}]}{d\tau} = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_4}} \sqrt{(1 - \alpha) \alpha} [\text{M}] \sqrt{0,5W_i}.$$

Чтобы оценить различие в скоростях химического взаимодействия при замещении первого и второго атома водорода на хлор в молекуле дихлорметана, рассмотрим схему с одновременным цепным превращением дихлорметана до трихлорметана и тетрахлорметана, причем теперь будем учитывать только перекрестный обрыв цепей:



Из условий равенства скоростей продолжения цепей

$$\begin{aligned} k_1' [\text{RH}_2] [\text{Cl} \cdot] - k_2' [\text{Cl}_2] [\text{R} \cdot \text{H}] &= 0, \\ k_1'' [\text{RHCl}] [\text{Cl} \cdot] - k_2'' [\text{Cl}_2] [\text{R} \cdot \text{Cl}] &= 0 \end{aligned}$$

и квазистационарности концентраций активных частиц

$$0,5W_i = k_4' [\text{R} \cdot \text{H}] [\text{Cl} \cdot] + k_4'' [\text{R} \cdot \text{Cl}] [\text{Cl} \cdot]$$

получим

$$\frac{d[\text{RHCl}]}{d\tau} = k_1' [\text{RH}_2] \sqrt{\frac{k_2' k_2'' [\text{Cl}_2]}{k_1' k_2' k_4' [\text{RH}_2] + k_1'' k_2' k_4'' [\text{RHCl}]}} \sqrt{0,5W_i}, \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{RCl}_2]}{d\tau} = k_1'' [\text{RHCl}] \sqrt{\frac{k_2' k_2'' [\text{Cl}_2]}{k_1' k_2' k_4' [\text{RH}_2] + k_1'' k_2' k_4'' [\text{RHCl}]}} \sqrt{0,5W_i}. \quad (4)$$

В начальный момент времени отношение скоростей этих двух стадий будет очень большим, а по мере протекания реакции оно уменьшается. В случае равенства концентраций CH_2Cl_2 и CHCl_3

$$W_I/W_{II} = k_1'/k_1''.$$

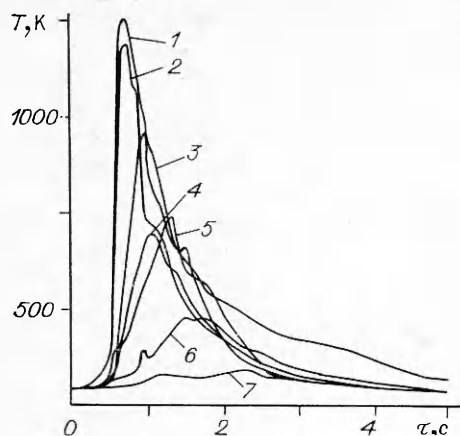


Рис. 1. Изменение температуры во времени при $\alpha = 0,4$ (1), 0,3 (2), 0,17 (3), 0,15 (4), 0,16 (5), 0,10 (6) и 0,05 (7).

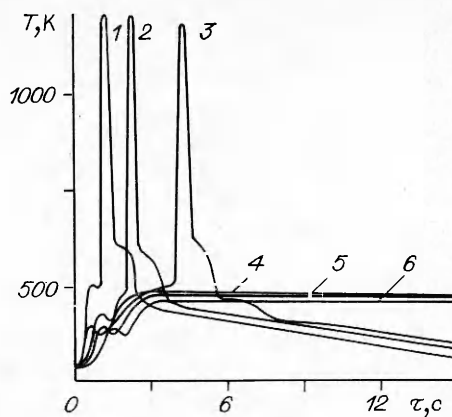


Рис. 3. Зависимость $T(\tau)$ при $[O_2]$, %: 1 — 2,5; 2 — 5,0; 3 — 10,0; 4 — 20,0; 5 — 40,0; 6 — 60,0.

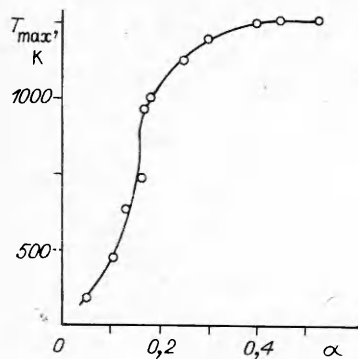


Рис. 2. Зависимость $T_{max}(\alpha)$.

При $T = 300$ К это отношение составляет 6,5, а с увеличением температуры до 1000 К уменьшается до 4,5. Тепловой эффект при замещении первого и второго атома водорода, рассчитанный по энергиям связи [6], составляет ~ 105 и ~ 80 кДж/моль соответственно. Учитывая также, что в начальный момент времени концентрация CH_2Cl_2 максимальна, а $[CHCl_3] = 0$, можно сделать вывод, что основной вклад в разогрев смеси будет вносить стадия I. Расчеты показывают, что для смеси с 10 % дихлорметана, взятой при атмосферном давлении и комнатной температуре, при условии замещения

одного атома водорода адиабатный разогрев может составить более 300 К, а в случае $\alpha = 0,5$ более 1000 К. Такой разогрев должен привести к появлению пламени.

Температурный режим реакции I, протекающей под воздействием света ртутной лампы ДРТ-1000, исследовали в стальном цилиндрическом сосуде диаметром 36 и длиной 50 мм, герметично закрытом с торцов кварцевыми стеклами. В предварительно вакуумированный до $p = 10^{-2}$ Торр сосуд набирали поочередно очищенные дихлорметан и хлор. Свет от лампы попадал в реакционный сосуд после открытия центрального затвора, время срабатывания которого $> 0,01$ с. Без света реакция не происходила. В центре сосуда размещали вольфрам-ренийевую термопару диаметром 20 мкм. Сигнал от термопары подавали на запоминающий осциллограф С8-13, который запускали с фотодатчиком в момент открытия затвора. Исходная смесь находилась в сосуде при атмосферном давлении и комнатной температуре. Интенсивность падающего света I_0 измерена с помощью ферриоксалатной актинометрии и составляла $2 \cdot 10^{21}$ квант/($m^2 \cdot c$).

На рис. 1 показано изменение температуры реакционной смеси с момента воздействия света в смесях различного состава. Режим протекания реакции неизотермический. С увеличением α скорость нарастания температуры повышается. Кривые 1—3 имеют типично взрывной характер. При $\alpha = 0,16$ и 0,1 процесс также происходит с существенным саморазогревом, однако тепловой взрыв в системе смазан.

Исследования проводились также и с другими составами, по результатам которых построена зависимость максимальной температуры разогрева от мольной доли дихлорметана в исходной смеси (рис. 2). Упру-

гость паров CH_2Cl_2 не позволяла при комнатной температуре приготовить смеси с $\alpha > 0,52$. Разогрев плавно возрастает при увеличении α от 0,05 до 0,16. В интервале $\alpha = 0,16 \div 0,17$ происходит резкий скачок температуры. Увеличение $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ всего на 1 % приводит к повышению температуры более чем на 200 К. Это происходит на нижнем концентрационном пределе воспламенения, который, как указывалось раньше, составляет 16,7 %.

Взрывной характер процесса, а также высокие значения T при $\alpha > 0,17$ позволяют говорить о воспламенении реакционной смеси. Температура пламени смесей углеводородов с хлором составляет $1000 \div 1500$ К [7]. Необходимо учитывать, что полученные здесь значения T занижены вследствие некоторой инерционности микротермопар.

Обращаясь к рис. 2, приходим к выводу, что граница, разделяющая область протекания с интенсивным разогревом, но без воспламенения, и область воспламенения не такая резкая, как для смесей, в которых окислителем является кислород. При исследовании самовоспламенения кислородных смесей установлено, что вне области воспламенения заметного разогрева не происходит, а при незначительном изменении концентрации горючего вещества реакция резко ускоряется и смесь воспламеняется. Такое различие в поведении хлор- и кислородсодержащих смесей связано с механизмом воспламенения, который в составах с Cl в основном тепловой, а в смесях с кислородом как тепловой, так и цепной.

Кислород — сильный ингибитор реакций хлорирования. Незначительное его количество резко снижает скорость химической реакции в результате обрыва цепей по реакции $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$. Исследовано влияние O_2 на процесс фототеплового воспламенения смеси, содержащей 30 % CH_2Cl_2 . Добавляя в исходную реакционную смесь O_2 , одновременно уменьшали количество Cl с таким расчетом, чтобы давление в системе оставалось постоянным. На рис. 3 показано изменение температуры после воздействия света в смесях, содержащих различное количество O_2 . Воспламенение происходит даже в смеси с 10 % O_2 . Оно происходит не сразу, а наблюдаются колебания температуры до момента ее резкого возрастания, происходит как бы раскачка системы. При увеличении $[\text{O}_2]$ существенно возрастает время достижения T_{max} . При $[\text{O}_2] \geq 20$ % воспламенения не происходит, реакция 10—15 с идет при постоянной температуре с разогревом ~ 200 К, затем вследствие расходования реагентов температура снижается.

Для решения задачи о фототепловом взрыве в системе необходим расчет интенсивности тепловыделения, которая пропорциональна скорости химической реакции:

$$q = QW,$$

где Q — тепловой эффект химической реакции. Возникает вопрос, насколько правомерно использование уравнений (3) и (4) для скорости реакций, полученных в предположении квазистационарности концентраций активных частиц. Время установления квазистационарного состояния в системе равно времени жизни радикалов τ_0 .

При определении τ_0 можно ограничиться рассмотрением только первой стадии хлорирования, так как за время τ_0 количество образовавшегося трихлорметана будет незначительным. Воспользуемся условием равенства скоростей реакций продолжения цепи

$$k_1[\text{RH}][\text{Cl}^\cdot] = k_2[\text{R}^\cdot][\text{Cl}_2], \quad (5)$$

которое, как указывалось в [8], наступает гораздо быстрее квазистационарного состояния (для цепных реакций за время порядка нескольких микросекунд). В связи с тем, что реакция хлорирования CH_2Cl_2 протекает преимущественно с перекрестным обрывом цепей, учитываем только

этот вид обрыва. Тогда выражения (1) и (2) примут вид

$$\frac{d[\text{Cl}^\cdot]}{d\tau} = W_i + k_2 [\text{R}^\cdot] [\text{Cl}_2] - k_1 [\text{Cl}^\cdot] [\text{RH}] - k_4 [\text{Cl}^\cdot] [\text{R}^\cdot], \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{R}^\cdot]}{d\tau} = k_1 [\text{Cl}^\cdot] [\text{RH}] - k_2 [\text{R}^\cdot] [\text{Cl}_2] - k_4 [\text{Cl}^\cdot] [\text{R}^\cdot]. \quad (7)$$

Решая совместно уравнения (13), (14) и (15), получим

$$\tau_0 = \frac{1}{\sqrt{2k_4 W_i}} \left(\sqrt{\frac{k_2 [\text{Cl}_2]}{k_1 [\text{RH}]}} + \sqrt{\frac{k_1 [\text{RH}]}{k_2 [\text{Cl}_2]}} \right). \quad (8)$$

Время жизни радикалов зависит от скорости иницирования, которая пропорциональна интенсивности поглощения света:

$$W_i = GJ,$$

где $G = 2$ — квантовый выход. Интенсивность поглощения света изменяется по длине реакционного сосуда:

$$J = \frac{dI}{dx} = \epsilon c I_0 e^{-\epsilon c x}.$$

Здесь ϵ — коэффициент поглощения; c — концентрация хлора.

Дихлорметан не поглощает свет, излучаемый ртутной лампой, а величина ϵ зависит от длины волны света [9]. Спектральный состав излучения ртутной лампы известен, поэтому нетрудно подсчитать общее число квантов, поглощенное реакционной смесью на любом расстоянии от бокового кварцевого окна. Интенсивность поглощенного света, а значит, и скорость иницирования резко уменьшаются по длине сосуда. В связи с тем, что скорость теплоотвода у стенки максимальна, воспламенение смеси будет возникать на некотором расстоянии от кварцевого окна, в той части сосуда, где интенсивность света достаточна для воспламенения, а затем распространяется на всю смесь. Исследуя зависимость $T(\tau)$ в различных точках по оси сосуда, обнаружили, что минимальный период индукции наблюдается вблизи кварцевого окна. Его значение в этом случае составляет около 0,1 с.

Оценка величины τ_0 по формуле (8) при условиях проведенных экспериментов дает значение 10^{-3} с, из чего можно сделать вывод, что квазистационарное состояние в системе устанавливается значительно раньше возникновения теплового взрыва. Оно начинает нарушаться во время теплового взрыва только с достижением температуры, достаточной для термической диссоциации молекул.

Таким образом, уравнениями (3) и (4) можно пользоваться при расчетах интенсивности тепловыделения на начальной стадии развития теплового взрыва, когда разогрев еще не приводит к увеличению числа активных частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мальцева А. С., Розловский А. И., Фролов Ю. Е. // Журн. ВХО.— 1974.— 19, № 5.— С. 542—551.
2. Суетинов А. П., Москвин Ю. Л. // Хим. физика.— 1987.— 6, № 1.— С. 514—517.
3. Lavid Moshe, Stevens John G. // Combust. Flame.— 1985.— 60, N 2.— P. 195—202.
4. Lucas D., Peterson R., Brown N. J. et al. // 20th Symp. (Int.) on Combust.— Pittsburgh, Pa, 1984.— P. 1205—1212.
5. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозафазных реакций.— М.: Наука, 1970.
6. Трегер Ю. А., Пименов И. Ф., Гольфанд Е. А. Справочник по физико-химическим свойствам хлоралифатических соединений.— Л.: Химия, 1973.— С. 155—157.
7. Розловский А. И. Горение систем, в которых окислителем служит хлор // ФГВ.— 1982.— 18, № 1.— С. 8—16.
8. Полуэктов В. А. // Теоретическая и экспериментальная химия.— 1979.— 15, № 3.— С. 281.
9. Окабе Х. Фотохимия малых молекул.— М.: Мир, 1981.— С. 222.

г. Москва

Поступила в редакцию 27/X 1989,
после доработки — 6/III 1990