

ческого может привести к осложнению аварийной ситуации — переходу фронтального горения к объемному, отсутствующему в малогабаритных моделях. Это обстоятельство требует применения специальных методов взрывозащиты крупномасштабных объектов, учитывающих возможность быстрого сгорания смеси и образования ударных волн. Из условий (11) и (14) ясно, что эти меры особенно важны при повышенных температурах и давлениях.

Явление самовоспламенения газа перед фронтом пламени в закрытом сосуде, по-видимому, аналогично явлению «стука» в двигателях с искровым зажиганием. В сосуде постоянного объема максимальная степень сжатия ограничена величиной $\pi_e^{1/2}$ и обычно находится в пределах 5—15. Закон сжатия полностью определяется процессом ламнарного сгорания. В отличие от сосуда постоянного объема, в двигателе степень сжатия в принципе не ограничена, а закон сжатия определяется как движением поршня, так и процессом турбулентного горения. Однако эти различия с точки зрения природы рассматриваемых явлений являются второстепенными. Условие (11) справедливо и для турбулентного режима горения, поскольку ламинарный и турбулентный режимы могут формально описываться одинаковыми уравнениями, а именно, в уравнениях турбулентного режима вместо нормальной скорости пламени S_u следует писать турбулентную скорость горения S_{ut} [9].

Применительно к двигателям условия (11) и (14) качественно правильно описывают влияние параметров, определяющих явление «стука». Действительно, такие факторы, как уменьшение скорости сгорания (уменьшение числа оборотов), удлинение камеры сгорания, увеличение степени сжатия, благоприятствующие появлению «стука» в двигателе, способствуют также, согласно (11) и (14), развитию самовоспламенения. На этом основании можно сформулировать принцип подбора антидетонаторов: антидетонаторная добавка к топливу должна ингибировать низкотемпературную объемную реакцию и промотировать высокотемпературную во фронте пламени. Таким двойным действием обладают, например, добавки NO в системе $H_2 + \text{воздух}$ [10].

Поступила в редакцию 27/III 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Бабкин, Ю. Г. Кононенко. ФГВ, 1967, 3, 2.
2. П. К. Сеначин, В. С. Бабкин. — В сб.: Горючесть веществ и химические средства пожаротушения. Вып. 6. М., 1979.
3. Л. А. Гусак, Б. В. Новожилов. Всес. конф. по ДВС. Баку, (1979).
4. В. С. Бабкин, В. И. Бабушок. ФГВ, 1977, 13, 1.
5. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12.
6. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М., 1947.
7. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1968, 178, 1.
8. D. Bradley, S. V. Chin et al. 16-th Symp. (International) Combust. Cambridge, Massachusetts: Williams and Wilkins, 1976.
9. В. С. Бабкин, В. И. Бабушок, В. А. Суюшев. ФГВ, 1977, 13, 3.
10. В. Н. Строкин, В. М. Хайлов. ФГВ, 1974, 10, 2.

УДК 541.126

ГОРЕНИЕ СИСТЕМ, В КОТОРЫХ ОКИСЛИТЕЛЕМ СЛУЖИТ ХЛОР

А. И. Розловский
(Москва)

Большие масштабы применения хлора в химической промышленности определяют необходимость исследований его горючих смесей. Первоначально они были обусловлены задачами обеспечения взрывобезопасности [1]. Дальнейшее изучение горения смесей, содержащих хлор,

позволило обнаружить ряд особенностей, значение которых выходит за рамки задач техники безопасности и представляет существенный общепознавательный и прикладной интерес.

Взрывоопасность смесей с хлором

Пределы распространения пламени (взрываемости) смесей хлора с горючими газами несколько уже, чем для аналогичных смесей кислорода. Сгорание смесей с хлором сопровождается более слабым и глухим звуковым эффектом, чем у смесей с кислородом. При исследовании двух окислителей — хлора и кислорода — диапазон взрывоопасных составов изменяется неมากนัก при эквивалентной (с учетом различия стехиометрических коэффициентов) замене окислителей. Пределы взрываемости смесей с хлором, недоступные прямым определениям, можно оценить, как и для смесей с кислородом, по принципу унификации, используя экспериментальные значения пределов для аналогичных смесей с модельным, изученным компонентом.

Характерная особенность смесей различных горючих с хлором — низкие температуры самовоспламенения T_i . Для водорода, алканов и ряда других насыщенных горючих $T_i = 300 \div 200^\circ\text{C}$. Еще более низкие T_i — вплоть до комнатной — наблюдались для смесей хлора с диметилловым эфиром и с сероуглеродом. Хлор энергично взаимодействует с олефинами и ацетиленом в некоторых системах уже при комнатной температуре. Кинетические закономерности этих процессов изучены мало, хотя они реализованы в ряде технологических процессов [2—4].

Величина нижнего предела взрываемости смесей водорода с хлором важна для рациональной организации производства жидкого хлора. Технический электролитический хлор содержит примесь водорода. По мере сжижения хлора в абгазах возрастает концентрация некоонденсирующегося водорода, она может достигать опасных значений. Допустимая концентрация водорода в абгазах определяет экономичность производства.

Сопоставление результатов ряда исследований показало, что величина нижнего предела смесей $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ не поддается точному измерению. Это обусловлено слабостью свечения пламени смесей подкритического состава и неопределенностью роста давления при их поджигании (иницирующий разряд маскирует появление пламени). В очень бедных смесях $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ пламя не распространяется сплошным фронтом в связи с большим различием коэффициента диффузии и температуропроводности [5], сгорание даже, безусловно, взрывоопасных смесей, содержащих до 16—18% H_2 , является неполным [6]. При этом само понятие концентрационного предела распространения пламени перестает быть четким, а пределы — строго фиксированными.

В такой ситуации критерием взрывобезопасности перестает быть состав, при котором еще возможно неограниченное распространение пламени. Малость концентрации недостающего компонента смеси и неполнота его превращения в пламени делают рост давления при сгорании достаточно бедных, но еще горючих смесей, сравнительно небольшим. Поэтому целесообразно для подобных систем с переизбыточными концентрационными пределами взрываемости избрать критерием взрывоопасности величину максимального роста давления в замкнутом сосуде при инициировании в нем горения. Для смесей $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ допустимо содержание до 8% H_2 , а горение такой смеси связано с ростом давления в 2 раза при термодинамическом значении 2,7 раза [7]. Аналогичная нечеткость предела взрываемости (но уже по другой причине) имеет место при распаде двуокиси хлора, здесь целесообразна та же оценка взрывоопасности [8].

При сгорании в трубах смесей $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ пламя легко турбулизуется и ускоряется [9]. Это обусловлено совместным влиянием развития диф-

флуидно-тепловой неустойчивости пламени [5] и трубной турбулизиции [10]. Поскольку нормальные скорости пламени u_n смесей $H_2 + Cl_2$ достаточно велики — до 2,2 м/с [11], турбулизующееся пламя даже в открытой трубе легко ускоряется, и образуются сильные ударные волны. В смесях, близких к стехиометрической, быстро развивается детонация. Образование сильных ударных волн возможно при содержании H_2 от 25 до 70%, такие смеси очень опасны. Сгорание в трубе и в сферическом сосуде смесей, содержащих до 10% H_2 , не сопровождается сверхравновесным ростом давления и не создает существенной опасности для технологических агрегатов. Утверждение авторов [12] о самопроизвольном возникновении детонации при сгорании в трубе смеси $H_2 + Cl_2$, содержащей 18—19% H_2 , не соответствует действительности.

Нормальное горение и механизм реакции в пламени смесей $H_2 + Cl_2$

Закономерности нормального горения смесей $H_2 + Cl_2$ существенны не только в технических задачах, но и для развития теории нормального горения. Сравнительная простота механизма процесса позволяет использовать его в качестве модельного. Наибольшие возможности открывает здесь теория [13]. В ее основу положены: михельсоновское распределение температуры в пламени, условие подобия полей температуры и концентрации исходного недостающего компонента смеси (только его!) и специфичный для данной системы априорный механизм генерирования и расходования активных центров.

Для смесей $H_2 + Cl_2$ с избытком хлора применение этой теории [14] дает два решения. Первое соответствует установлению в пламени равновесия диссоциации хлора так же, как и при допламенном процессе [15]. Для второго решения скорость диссоциации хлора в пламени пренебрежимо мала, этот процесс происходит при двойных соударениях в продуктах сгорания, атомарный хлор переносится диффузией в зону реакции. Ее температура вследствие торможения эндотермической диссоциации хлора достигает максимума, превосходящего равновесную температуру горения T_b . Для горения смесей с избытком водорода генерирование атомарного хлора возможно только при двойных соударениях в узкой зоне вблизи T_b , изменение температуры монотонно. Вычисления показали, что оба ряда расчетных u_n (для избытка хлора) различаются между собой не более чем в 6,5 раза, а экспериментальное [11] является промежуточным между ними. Для избытка водорода различия расчетных и экспериментальных u_n также сравнительно невелики.

В работах [16, 17] измерены u_n смесей $H_2 + Cl_2 + N_2$ при значительном избытке водорода. Расчеты [14] показали, что с уменьшением T_b экспериментальные u_n начинают заметно превосходить расчетные (до полутора порядков); при $T > 1600$ К различие не превышает двукратного. Эта особенность объяснена влиянием энергетических разветвлений цепей, обусловленных дополнительным генерированием активных центров при соударениях молекул хлора и возбужденного хлористого водорода (HCl^*); последние образуются на экзотермической элементарной стадии процесса: $H + Cl_2 \rightarrow HCl^* + Cl$. Сопоставление расчетных и экспериментальных u_n позволило определить, что молекула HCl^* достаточно стабильна: ее дезактивация требует $\sim 10^2$ соударений. К сходному выводу приводят спектроскопические оценки вероятности дезактивации при соударениях и излучении [18—20].

Тот факт, что влияние энергетических разветвлений становится заметным только при достаточно низких T_b , обусловлено конкуренцией генерирования атомарного хлора при разветвлениях и соударениях $M + Cl_2$. Последняя реакция имеет гораздо больший температурный коэффициент, поэтому при достаточно высокой температуре влияние разветвлений в общем балансе атомарного хлора становится незначитель-

ным. Приведенными результатами впервые удалось количественно охарактеризовать влияние энергетических разветвлений на ход хлорирования. До этого имелись лишь качественные доказательства существования такого эффекта при самовоспламенении смесей $H_2 + Cl_2$ [15].

В работах [17, 21] также установлено, что добавки десятых процента хлоралканов заметно ускоряют горение смесей $H_2 + Cl_2$. Этот эффект количественно объяснен [14] дополнительным генерированием атомарного хлора при пиролизе хлоралканов. При больших концентрациях хлоралканы уменьшают u_n вследствие изменения теплового режима и расходования активных центров в процессах $H + RCl \rightarrow R + HCl$.

Интегральное излучение пламени

Классическая теория горения [22, 23] постулирует, что распространение пламени в бесконечном пространстве является адиабатическим, т. е. тепловые потери излучением пренебрежимо малы, что в пламени устанавливается состояние равновесия, а температура в нем монотонно возрастает от начальной до T_b . Уже давно появились основания усомниться в справедливости этих постулатов [5]. Как было показано, в пламени смесей $H_2 + Cl_2$ температура достигает максимума, обусловленного торможением эндотермического процесса. Аналогичный максимум возникает в пламенах богатых смесей углеродсодержащих горючих с кислородом (воздухом) вследствие торможения другой эндотермической реакции — образования сажи и сверхравновесного расходования вторичного горючего — водорода [24]. Существование зоны максимальной температуры приводит к стабилизации пламени и делает горючими очень богатые смеси с низкими T_b .

Постулат об адиабатическом характере пламени также не подтвердился. В работе [25] установлена возможность значительных радиационных потерь по механизму хемилюминесценции. Заметим, что еще в работе [26], а подробнее в [27] установлено, что интенсивность излучения пламени достигает 15% полного теплового эффекта. В дальнейшем результаты этих работ были полностью забыты. Можно было ожидать, что излучение пламени будет специфически значительным для смесей с хлором, при горении которых легко образуются долгоживущие возбужденные продукты.

В работе [28] измерены интегральные интенсивности излучения стационарного пламени смесей $H_2 + Cl_2$, $CH_4 + Cl_2$ и $C_2H_6 + Cl_2$ путем его поглощения стенками калориметра, имевшего форму цилиндрического сегмента, размещаемого на различных расстояниях от пламени. Долю полного излучения пламени, поглощаемого калориметром, определял телесный угол, образуемый стенками калориметра, с вершиной у среза горелки. Такое устройство исключало искажающее влияние конвекции и допускало проверку достоверности результатов путем варьирования расстояния между горелкой и калориметром.

Измерения подтвердили, что излучение пламени смесей с хлором значительно интенсивнее, чем у аналогичных смесей с кислородом. Так, для смесей $H_2 + Cl_2$ энергия излучения Q_r достигает 0,51 ккал/моль смеси, или 12% полного теплового эффекта Q_0 . Здесь Q_r почти в 6 раз больше, чем для аналогичных по калорийности смесей $H_2 + \text{воздух}$. Относительная интенсивность излучения $\phi = Q_r/Q_0$ была максимальной для наименьших T_b . Добавки N_2 и HCl уменьшали интенсивность радиации; возможно, что их присутствие способствовало дезактивации HCl^* . Для алканов интенсивность излучения пламени их смесей с хлором гораздо больше, чем для водорода. Величина Q_r достигала при большом избытке хлора 1,2 ккал/моль для метана и 4,2 ккал/моль для этана. Это соответствует (в зависимости от состава продуктов сгорания) отводу излучением от 42 до 63% Q_0 для этана и от 20 до 28% для метана, ϕ сильно возрастает с увеличением избытка хлора.

Представлялось вероятным, что интенсивное излучение пламени смесей с хлором обусловлено высокой концентрацией и продолжительностью существования возбужденных продуктов реакции. Поскольку смеси с алканами в этом отношении значительно превосходят смеси с водородом, было естественно предположить, что различие обусловлено появлением возбужденных хлоруглеродных продуктов типа CCl_x^* со значительно большим энергосодержанием и стабильностью, чем у молекул HCl^* . Подобно тому, как молекулы HCl^* ответственны за аномалии самовоспламенения смесей $H_2 + Cl_2$, радикалы CCl_x^* могут быть причиной низкотемпературного самовоспламенения смесей хлора с рядом органических горючих. Описанные свойства пламен хлорсодержащих смесей позволяют ожидать, что они могут быть перспективны для использования в качестве источника интенсивного излучения, возможно лазерного.

Специфика распространения пламени в смесях алканов с хлором [29]

Новые особенности обнаружены при изучении характера распространения пламени. Оказалось, что u_n бинарных смесей метана и этана с хлором сильно различаются: для метана максимальная $u_n = 85$ см/с, для этана 35 см/с. При этом изображения бузеповского пламени смесей $C_2H_6 + Cl_2$ (в отличие от смесей $CH_4 + Cl_2$) были размыты.

Необычен и характер распространения таких пламен в трубах. В закрытой вертикальной трубе диаметром 32 мм и длиной 1,5 м максимальная скорость пламени u_{max} , распространяющегося от верхнего конца, соответствующая средней части пути, была примерно одинакова для смесей $Cl_2 + CH_4$, C_2H_6 , C_5H_{12} — 16—18 м/с. Для открытых труб скорость пламени в тех же смесях не превосходила 3,5 м/с, в отличие от смесей $H_2 + Cl_2$, для которых она достигала детонационной. Если характеризовать состав общим условным содержанием водорода $v_n\pi$, где v_n — число атомов водорода в молекуле алкана, π — его концентрация, зависимость $u_{max}(v_n\pi)$ оказывается универсальной для всех горючих.

Важная особенность смесей алканов с хлором заключается в том, что при сгорании в закрытой трубе подъем давления и температуры (изменение последней фиксировалось в нескольких точках тонкими термометрами) происходил в две стадии. Так сгорали любые смеси $Cl_2 + C_2H_6$ и C_5H_{12} , а смеси метана — при $[CH_4] > 45\%$. Между двумя подъемами давление несколько понижалось. Характер изменения давления и температуры свидетельствовал о последовательном распространении двух пламен, второе возникало самопроизвольно. Давление достигало первого максимума задолго до того, как первое пламя подходило к концу трубы. Моменты достижения пламенем конца трубы и второго максимума давления примерно совпадают. Время достижения первого и второго максимума давления определяет верхнюю границу скорости обоих пламен (верхнюю, поскольку пламя проходит не всю длину пути) u_1 и u_2 ; u_1 примерно совпадает с u_{max} , $u_2 = 12—25$ м/с несколько больше u_{max} . Температура первого пламени, оцениваемая по величине роста давления, составляет от 650 до 1400 К; второго пламени — от 1000 до 2000 К.

Многостадийное сгорание распространено при окислении различных горючих кислородом [30, 22], однако там оно объясняется разветвленными цепей и их вырождением; такое явление невозможно для слаборазветвленных цепей хлорирования. Известно двухстадийное сгорание, обусловленное самовоспламенением малоактивных продуктов неполного превращения в первом пламени. Температура промежуточной смеси первоначально слишком низка для продолжения горения, которое становится возможным после дополнительного нагревания в результате Махе-эффекта. Таково двухстадийное сгорание нитроэфиров в замкнутом

сосуде [31], реакция останавливается на стадии образования малоактивных смесей горючего и окиси азота [32]. Однако в процессах хлорирования остановка с образованием инертных промежуточных продуктов не представляется возможной: для элементарных реакций алканов и хлоралканов с атомарным хлором константы скорости практически одинаковы, а энергии активации близки к нулю [33].

Для ряда бинарных смесей $\text{Cl}_2 + \text{CH}_4$ и C_2H_6 определены пределы гашения пламени в узких капалах. Как известно, на пределе гашения критерий Пекле достигает критического универсального значения $Pe_{кр}$ [34, 35]. Если строить Pe из u_n , диаметра капалов и температуропроводности горючей среды ($Pe_{кр} \approx 65$ [36]), возможны флуктуации $Pe_{кр}$ до двукратных. Измерения пределов (с учетом роста давления при сгорании) в сочетании с изложенными выше данными об u_n дали значения $Pe_{кр}$, превосходящие нормальные до одного порядка. Такое различие обусловлено дополнительным уменьшением u_n в капалах огнепреградителей по сравнению с пламенем горелки. Оно связано с изменением состава продуктов реакции и снижением фактической температуры пламени. Подобное изменение химизма процесса в пламени в зависимости от аппаратных условий для других горючих систем не наблюдалось.

Химизм взаимодействия хлора с алканами в пламени [37]

Для выяснения природы взаимодействия хлора с алканами в пламени определены составы продуктов сгорания бинарных смесей $\text{Cl}_2 + \text{CH}_4$ и C_2H_6 . Нестационарное сжигание выполнялось в закрытой трубе длиной 1,5 м, разделенной топкой мембраной на две камеры. Первую камеру (сгорания) заполняли исследуемой смесью, вторую (закалки) — азотом. При сгорании смеси и ее расширении мембрана разрывалась, что предотвращало рост давления; при смешении продуктов сгорания с азотом происходила их закалка. В ряде опытов изучалось изохорическое сгорание, без разрывной мембраны. В другой серии опытов исследовался состав продуктов сгорания аналогичных смесей в стабилизированном у преграды турбулентном потоке [38, 39]. Во всех опытах в продуктах сгорания определялись Cl_2 , HCl и хлоруглероды (последние хроматографически). По данным анализов составлялся материальный баланс распределения элементов (C, H, Cl) по компонентам и рассчитывалась температура адиабатического сгорания T_b . Разность исходного содержания углерода с суммой его содержания во всех компонентах определяла примерное количество образовавшейся сажи.

Установлено, что сажеобразование заметно только в определенном диапазоне исходного содержания горючего; для метана при $[\text{CH}_4] > 18\%$, для этана при $10\% < [\text{C}_2\text{H}_6] < 45\%$. При сгорании смесей, содержащих 45—50% горючего, значительная часть его остается непревращенной. Продукты сгорания содержат заметное количество производных углеводородов, высших по сравнению с исходным. В определенных режимах значительная часть прореагировавших этана и метана оказывается связанной в непредельных соединениях. Образование хлоролефинов наблюдалось и при сгорании смесей бутана с хлором [40].

Для изученных смесей T_b не превосходила 1500 К. Значительные изменения исходного состава лишь умеренно влияли на T_b в связи с сопутствующим изменением состава продуктов сгорания. Так, при сгорании в потоке бинарных смесей, содержащих от 8,0 до 18,2% CH_4 , T_b возрастало от 1085 до 1505 К. При этом доля углерода, связанного в CCl_4 , уменьшалась от 57 до 6,6%, C_2Cl_6 — от 31 до 0,7%, доля C_2Cl_4 возрастала от 4,8 до 75%; содержание HCl в этих системах невелико. Характерно, что при пламенном хлорировании образуются хлоруглероды с высокой степенью замещения водорода, преимущественно CCl_4 , C_2Cl_4 , C_2Cl_6 . При сгорании смеси с 10% CH_4 образуются почти исклю-

чительно CCl_4 и CHCl_3 , а смеси с 10% C_2H_6 — в основном C_2Cl_6 , C_2HCl_5 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (помимо непрореагировавшего этапа).

Появление олефинов в продуктах сгорания свидетельствует о протекании пиролиза и дегидрохлорирования первичных продуктов хлорирования — хлоралканов. Поскольку этот процесс эндотермический, можно предположить, что образование олефинов связано с охлаждением реагирующего газа и торможением реакции, которое имело место при двухстадийном сгорании. Оценки степени пиролиза в пламени, основывающиеся на отчасти известной [41, 42] кинетике этого процесса и величинах u_n сгорающих смесей (см. выше), подтверждают возможность глубокого распада в пламени начальных продуктов хлорирования и значительного охлаждения зоны таких процессов. Имеющиеся данные [33] о кинетике мономолекулярного распада радикалов с образованием олефинов, например $\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}$, позволяют заключить, что для зоны хлорирования скорость таких процессов может на несколько порядков превосходить скорость хлорирования. Это делает вероятной для пламен смесей алканов с хлором особую структуру. В низкотемпературной зоне протекает хлорирование в результате диффузии в нее атомарного хлора, как предусматривает теория [13]; оно практически не требует активации (~ 1 ккал/моль). Пиролиз протекает быстрее у хлорэтанола, чем у хлорметанола, вероятно, с этим связана преимущественная двухстадийность горения смесей этанола и различные максимальные u_n .

Дальнейшие исследования пламен смесей $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2$ позволили обнаружить важные особенности их интегральной химилюминесценции [43]. При сжигании этих смесей в плоскопламенной горелке, пористая матрица которой была образована пластиной из спеченной кварцевой крошки, оказалось, что излучение пламени может приводить к размягчению кварцевой матрицы, увеличению диаметра ее каналов и проскоку пламени навстречу потоку при диаметре каналов, на порядок меньшем критического. Температура размягчения кварца равна от 1500 до 1700 К. Между тем оплавление наблюдалось уже при сгорании смесей с 10,5—11,0% CH_4 , для которых $T_b = 1150 \div 1200$ К.

Таким образом, пламя здесь нагревало матрицу (к тому же охлаждаемую потоком холодной горючей смеси) до температуры, значительно превосходящей ее собственную. Такой, казалось бы, парадоксальный результат обусловлен тем, что нагревание матрицы происходит не путем теплообмена, а по механизму теплового излучения. При этом не возникает ограничений для различия температур излучающего и поглощающего излучения тел. Имеются указания на то, что подобное радиационное нагревание является причиной интенсивного разогрева и выхода из строя оборудования в ряде технологических процессов, в частности при возникновении стационарных пламен в огнепреградителях [36].

Пламенное технологическое хлорирование

Установленные закономерности горения смесей хлора с алканами позволили предложить пламенный процесс в качестве эффективного способа технологического хлорирования [44]. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с беспламенными методами, которые требуют более сложной аппаратуры, применения внешнего обогрева, а в ряде случаев — использования разбавителей, рециркуляции продуктов хлорирования или стадийного проведения процесса. Возникает необходимость переработки взрывчатых или близких к ним по составу смесей и как следствие — аварии, остановки процесса, выход из строя оборудования.

Хлорирование в стационарном пламени — простой одностадийный непрерывный процесс, гарантированно взрывобезопасный, допускающий свободное варьирование состава перерабатываемых смесей в широком диапазоне. Использование теплоты взаимодействия исключает необходи-

мость внешнего подогрева. Хлорирование метана в пламени возможно с преимущественным получением как CCl_4 , так и C_2Cl_4 .

Пламенное хлорирование алканов предлагали и ранее. Патент [40] предусматривает совместное получение перхлоруглеродов CCl_4 , C_2Cl_4 , C_2Cl_6 в пламени смесей хлора с бутаном или пентаном. Однако способ [44] имеет ряд преимуществ: используют менее дорогое и более доступное сырье, гораздо больше выход наиболее ценных продуктов, выше селективность. Патенты [45, 46] также заявляют способы хлорирования низших алканов в пламени с образованием CCl_4 , C_2Cl_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$. Однако указываемые в них аппаратный и тепловой режимы и состав образующихся продуктов представляются не реальными.

Фирмами «Штауффер» (США) и «Спейшм» (Франция) разработан способ технологического высокотемпературного хлорирования метана. Процесс проводят при $565\text{--}585^\circ\text{C}$ и $0,4$ МПа в хлораторе объемом 22 м^3 , среднее время пребывания в нем перерабатываемых продуктов $5\text{--}8$ с, после чего они поступают в камеру закалки. Соотношение расходов поступающих CH_4 и Cl_2 равно $24:76$; бинарная смесь такого состава взрывоопасна. Очевидно, что перерабатываемая смесь все же негорюча благодаря рециркуляции с одновременным охлаждением значительной части продуктов реакции, поскольку температура реактора гораздо выше температуры самовоспламенения хлорсодержащих смесей [47, 48]. Это делает такой процесс возможным.

Однако существенным недостатком этого способа являются неопределенность состава перерабатываемой смеси, времени и температуры взаимодействия и большие без необходимости размеры хлоратора. Эти обстоятельства, помимо прочего, увеличивают взрывоопасность, связанную с флуктуациями состава, в том числе локальными, в особенности на стадиях пуска и остановки. Ничем не оправданно длительное пребывание перерабатываемых газов в зоне высоких температур и их последующая закалка, при 570°C время практически полного завершения хлорирования имеет порядок 10^{-2} с. Конструкция закалочного устройства такова, что оно практически не используется. Эксплуатация хлоратора осложнена сбоями с нормального ритма в связи с загораниями перерабатываемых смесей. Изложенное дает основание считать, что конструкция хлоратора установки «Штауффер» неоптимальна, а используемый в ней способ высокотемпературного хлорирования значительно уступает пламенному, реализация которого позволит интенсифицировать и удешевить производство.

Выводы

Дан обзор исследований закономерностей горения смесей хлора, которые во многом специфически отличаются от других горючих систем. Рассмотрены вопросы обеспечения взрывобезопасности технических смесей, кинетики и механизма реакции при распространении пламени в смесях хлора с водородом и алканами, интегрального излучения пламени, характера распространения пламени в трубах, химизма реакции в пламени. Обнаружены не известные ранее свойства таких пламен. Для распространения пламени в смесях $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ впервые непосредственно установлено влияние энергетических разветвлений в хлорсодержащих системах, для излучения пламени — необычная интенсивность и возможность высвечивания до половины теплоты реакции. Обнаружено не известное ранее явление двухстадийного сгорания смесей хлора с алканами без участия вырожденных разветвлений. Продукты сгорания смесей хлора с алканами в значительном диапазоне составов как при избытке хлора, так и горючего, свободны от заметных количеств сажи; в них обнаружены большие количества олефинов и производные высших углеводородов. Сжигание смесей хлора с алканами перспективно в качестве способа технологического хлорирования.

Поступила в редакцию 25/XII 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Мальцев, А. П. Розловский, Ю. Е. Фролов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, 19, 542.
2. П. Копенгавер, М. Бигелоу.— В сб.: Химия ацетиленов. М.: ИЛ, 1954, с. 138.
3. С. В. Shepherd.— In: Chlorine Manufacture. Properties and Uses, 1962, p. 375.
4. S. A. Miller. Chem. Proc. Eng., 1966, 6, 268.
5. Я. Б. Зельдович. Теория горения и детонации газов. М.: Изд-во АН СССР, 1944.
6. Ю. Е. Фролов и др. Хим. пром., 1976, 5, 358.
7. В. Н. Антонов и др. Хим. пром., 1974, 3, 205.
8. Н. П. Жарова и др. Хим. пром., 1979, 12, 727.
9. А. В. Стеблев и др. Хим. пром., 1976, 2, 135.
10. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанец. Теория детонации. М.: Гостехтеориздат, 1955.
11. А. П. Розловский. ЖФХ, 1956, 30, 2489.
12. W. J. Eichelberger, V. B. Smura, W. R. Bergen. Chem. Eng. Progr., 1961, 57, 94.
13. Я. Б. Зельдович. Кинетика и катализ, 1961, 2, 305.
14. А. П. Розловский, А. С. Мальцева, Ю. Е. Фролов. Докл. АН СССР, 1973, 212, 918; 1975, 220, 410.
15. А. П. Розловский. ЖФХ, 1954, 28, 51; 1955, 29, 3.
16. P. J. Sloodmaekers, A. Van Tiggelen. Bull. Soc. chim. Belg., 1958, 67, 135.
17. R. Corbeels, K. Scheller. X-th Symp. Combustion, 1965, p. 65.
18. С. С. Пеннер. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М.: ИЛ, 1963.
19. K. F. Anlauf et al. Disc. Farad. Soc., 1967, 44, 183.
20. Б. Ф. Гордиец и др. УФН, 1972, 108, 655.
21. R. L. Tischer, K. Scheller. Chem. Abstr., 1970, 72, 68833.
22. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
23. В. Пост. Взрывы и горение в газах. М.: ИЛ, 1952.
24. А. П. Розловский. Докл. АН СССР, 1969, 186, 373.
25. А. П. Розловский, В. Г. Хасанов, Р. Х. Гиматдинов. Докл. АН СССР, 1971, 198, 1135.
26. П. Harley. Inst. Gas. Eng. Trans., 1932—1933, p. 466.
27. R. T. Haslam, W. G. Lovell, R. D. Hunemann. Ind. Eng. Chem., 1925, 17, 272.
28. А. П. Розловский, А. В. Стеблев, Ю. Е. Фролов. Докл. АН СССР, 1978, 241, 631.
29. А. П. Розловский, А. В. Стеблев, Ю. Е. Фролов. Докл. АН СССР, 1979, 248, 150.
30. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
31. Я. Б. Зельдович, Ю. Х. Шаулов. ЖФХ, 1946, 20, 1359.
32. А. П. Розловский. Докл. АН СССР, 1971, 196, 152.
33. В. П. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
34. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
35. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М., 1947.
36. А. П. Розловский. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980.
37. А. П. Розловский, А. В. Стеблев, Ю. Е. Фролов. Докл. АН СССР, 1980, 254, 164.
38. Л. П. Хитрин. Физика горения и взрыва. Изд. МГУ, 1957.
39. В. Я. Басевич, С. М. Когарко. ФГВ, 1971, 7, 4, 582.
40. J. T. Patton, D. E. Trucker. Пат. США 2960543, 1960.
41. Н. П. Семенов. Усп. химии, 1952, 21, 641.
42. Ю. А. Трегер и др. Справочник по физико-химическим свойствам хлоралкилатических соединений $C_1 - C_5$. М.: Химия, 1973.
43. А. С. Мальцев и др. Докл. АН СССР, 1981, 258, 406.
44. А. В. Стеблев, А. П. Розловский, Ю. Е. Фролов. Авт. свид. № 763315; Бюл. изобр., 1980, 34, 116.
45. G. R. Schultze. Пат. ФРГ 1059439, 1959.
46. F. Krüll et al. Пат. ФРГ 1074025, 1960.
47. А. В. Загулин. ЖФХ, 1933, 4, 92.
48. К. З. Лабадзе, В. П. Кокочавили. Тр. Тбилисского ун-та, № 74, 1959, 281; № 80, 1961, 313.