

И. С. НИКИТИН, преподаватель кафедры процессов горения, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4)

И. Р. БЕГИШЕВ, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры процессов горения, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4)

А. К. БЕЛИКОВ, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры процессов горения, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: belikovak@yandex.ru)

УДК 614.841.12

ФЛЕГМАТИЗАЦИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ СМЕСЕЙ ХЛОРМЕТАНА И ХЛОРА ПРИ ИХ ФОТОВОСПЛАМЕНЕНИИ

Приводятся экспериментальные данные по флегматизации смеси хлорметана и хлора четыреххлористым углеродом. Установлено, что минимальная флегматизирующая концентрация (МФК) в эквимольной смеси составляет 33 % об. Показано, что расчетное значение МФК, найденное из уравнения теплового баланса, достаточно хорошо согласуется с экспериментальным.

Ключевые слова: хлорметан; хлор; фотовоспламенение; флегматизация; четыреххлористый углерод.

Флегматизацию газовых горючих смесей используют для предотвращения воспламенения смеси при действии источника зажигания. Смесей хлорметана и хлора $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ способны воспламеняться под действием УФ-излучения [1], например в процессе фотохлорирования хлористого метила. Для флегматизации смеси хлористого метила и хлора удобно использовать четыреххлористый углерод CCl_4 , являющийся конечным продуктом реакции хлорирования хлорметана.

Для исследования фотовоспламенения смесей $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ в присутствии CCl_4 использовали цилиндрический сосуд из нержавеющей стали диаметром $5 \cdot 10^{-2}$ м и длиной $5 \cdot 10^{-2}$ м. УФ-свет от ртутной лампы мощностью 1 кВт попадал в сосуд через кварцевое стекло, установленное с торца сосуда. Интенсивность светового потока, измеренная методом ферриоксалатной дозиметрии, составила $1,96 \cdot 10^{21}$ квант/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$). В сосуд, предварительно вакуумированный до остаточного давления 10^{-2} мм рт. ст., набирали газовую реакционную смесь по парциальным давлениям компонентов. Начальная температура смеси составляла 20 °С, давление — атмосферное. В некоторых случаях для создания необходимого парциального давления четыреххлористого углерода всю установку подогревали. После открытия центрального затвора, расположенного между сосудом и лампой, под воздействием УФ-излучения начинался разогрев реагирующей смеси. Температуру разогрева смеси фиксировали с помощью микротермопары (диаметр спая ~20 мкм), установленной в центре сосуда. Данные, полученные с термопары,

передавались через аналого-цифровой преобразователь (АЦП) в компьютер, где они обрабатывались в виде зависимости $T = f(\tau)$.

В присутствии флегматизаторов трихлорметана и четыреххлористого углерода было отмечено заметное влияние на воспламенение продуктов горения, адсорбированных на стенках сосуда, поэтому после каждого воспламенения стенки сосуда очищали изопропиловым спиртом. Таким образом, результаты экспериментального исследования фотовоспламенения были получены в чистом (нетренированном) сосуде. На рис. 1 показано изменение температуры смеси при содержании в ней 30 % CH_3Cl и добавлении различного количества четыреххлористого углерода под действием УФ-излучения. Как видно из рис. 1, с увеличением содержания CCl_4 максимальный разогрев смеси снижается, период индукции растет, а при концентрации флегматизатора более 33 % смесь перестает воспламеняться.

Изменение максимальной температуры разогрева смеси с начальной концентрацией хлорметана 20, 30 и 40 % в присутствии CCl_4 показано на рис. 2. На графиках хорошо видна критичность смены режима процесса, которая наиболее сильно проявляется в смесях с избытком хлора. Аналогичные зависимости при добавлении CCl_4 были получены и для других соотношений хлорметана и хлора.

На основании полученных результатов построена зависимость концентрационной области фотовоспламенения смеси ($\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$) от содержания в ней четыреххлористого углерода (рис. 3). Из рисунка видно, что минимальная флегматизирующая

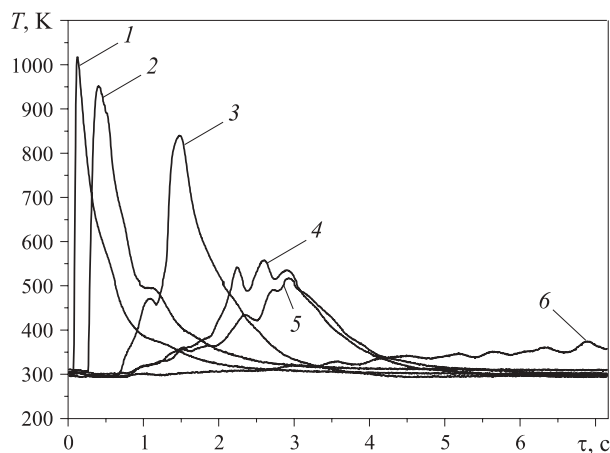


Рис. 1. Изменение температуры смеси, содержащей 30 % об. CH_3Cl , во времени в зависимости от концентрации CCl_4 (% об.): 1 — 0; 2 — 20; 3 — 32; 4 — 34; 5 — 36; 6 — 43

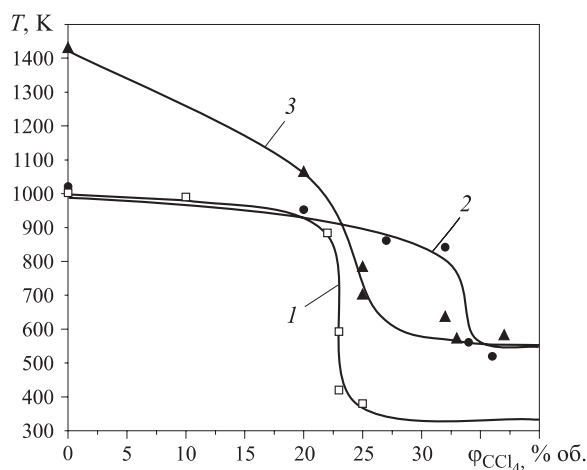


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры разогрева смеси от концентрации CCl_4 в смеси при начальном содержании хлорметана (% об.): 1 — 20; 2 — 30; 3 — 50

концентрация четыреххлористого углерода в такой смеси составляет ~33 % (об.).

Четыреххлористый углерод для данной системы является веществом нейтральным, так как не участвует в химических превращениях, поэтому для теоретической оценки минимальной флегматизирующей концентрации (МФК) CCl_4 можно использовать уравнение теплового баланса:

$$Q = (T_r - T_0) (\sum C_{\text{пр}_i} V_{\text{пр}_i} + C_{\text{ф}} V_{\text{ф}}), \quad (1)$$

где Q — тепловой эффект химической реакции;
 T_r — предельная температура горения;
 T_0 — начальная температура;
 $C_{\text{пр}_i}, C_{\text{ф}}$ — теплоемкость i -го продукта горения и флегматизатора;
 $V_{\text{пр}_i}, V_{\text{ф}}$ — объем i -го продукта горения и флегматизатора.

Из уравнения (1) найдем количество четыреххлористого углерода, необходимое для снижения

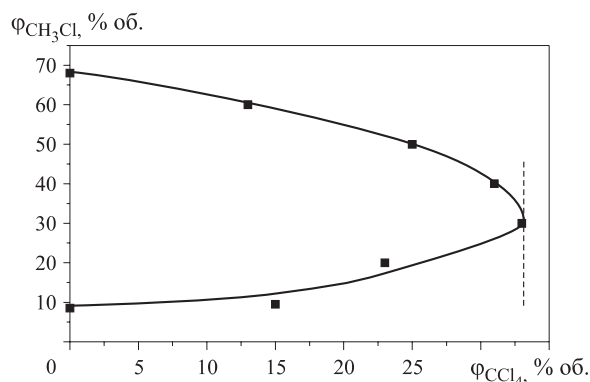
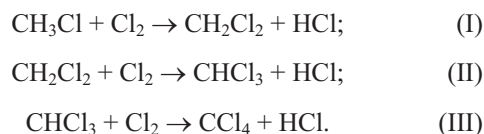


Рис. 3. Зависимость концентрационной области фотовоспламенения смеси хлорметана и хлора от концентрации четыреххлористого углерода

температуры горения до предельной. За предельную температуру примем расчетную адиабатическую температуру горения смеси на нижнем концентрационном пределе фотовоспламенения.

При хлорировании хлорметана происходит последовательное (трехстадийное) замещение трех атомов водорода на хлор:



Каждая из стадий (I)–(III) протекает по радикально-цепному механизму с участием атомов и радикалов. Тепловые эффекты этих стадий примерно одинаковы и составляют около 100 кДж/моль.

Температура разогрева смеси зависит не только от величины теплового эффекта, но и от скорости выделения тепла, т. е. от скорости химического взаимодействия. Поэтому о вкладе каждой стадии в разогрев смеси можно судить по скорости химической реакции.

В таблице представлены элементарные реакции продолжения цепей каждой стадии и константы скорости этих реакций. Анализируя приведенные данные, можно прийти к выводу, что третья стадия хлорирования протекает со скоростью на 2–3 порядка ниже, чем две первые. Таким образом, можно считать, что основной вклад в разогрев смеси вносят первая и вторая стадии хлорирования.

Стадия	Элементарная реакция	Константа скорости, $\text{м}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$ [3]
I	1.1 $\dot{\text{C}}\text{l} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl} + \text{HCl}$	$2,95 \cdot 10^5$
	1.2 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \dot{\text{C}}\text{l}$	$1,75 \cdot 10^5$
II	2.1 $\dot{\text{C}}\text{l} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{HCl}_2 + \text{HCl}$	$1,99 \cdot 10^5$
	2.2 $\dot{\text{C}}\text{HCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3 + \dot{\text{C}}\text{l}$	$0,78 \cdot 10^4$
III	3.1 $\dot{\text{C}}\text{l} + \text{CHCl}_3 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{Cl}_3 + \text{HCl}$	$0,73 \cdot 10^5$
	3.2 $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + \dot{\text{C}}\text{l}$	$0,90 \cdot 10^2$

В связи с этим для расчета адиабатической температуры горения на нижнем пределе будем принимать во внимание только две первые стадии (I и II). Тепловой эффект такой двухстадийной реакции Q (кДж/моль) по закону Гесса составит:

$$Q = \Delta H_{\text{CHCl}_3} + 2\Delta H_{\text{HCl}} - \Delta H_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 100,4 + 2 \cdot 92,3 - 82,0 = 203 \text{ кДж/моль}$$

где ΔH_i — значения теплоты образования веществ, взятые из [2].

Согласно нашим измерениям нижний концентрационный предел фотовоспламенения $\varphi_n = 9\%$ (об.) [1]. Коэффициент избытка хлора α_{Cl_2} в такой смеси найдем из уравнения

$$\alpha_{\text{Cl}_2} = (100 - \varphi_n) / (\varphi_n V_{\text{Cl}_2}^0), \quad (2)$$

где $V_{\text{Cl}_2}^0$ — теоретическое количество хлора, необходимое для сгорания хлорметана с образованием CHCl_3 и HCl ; $V_{\text{Cl}_2}^0 = 2$ моль/моль.

Подставляя численное значение $V_{\text{Cl}_2}^0$ в (2), получим $\alpha = 5,06$. Тогда избыток хлора в этой смеси составит:

$$\Delta V_{\text{Cl}_2} = V_{\text{Cl}_2}^0 (\alpha - 1) = 2(5,06 - 1) = 8,12 \text{ моль/моль}. \quad (3)$$

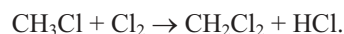
Адиабатическая температура горения нижнепределной смеси $T_r^{\text{пред}}$ будет определяться по формуле

$$T_r^{\text{пред}} = T_0 + \frac{Q}{\sum C_{\text{пр}_i} V_{\text{пр}_i}} = T_0 + \frac{Q}{C_{\text{CHCl}_3} V_{\text{CHCl}_3} + C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} + C_{\text{Cl}_2} V_{\text{Cl}_2}}. \quad (4)$$

Поскольку флегматизацию смесей при фотовоспламенении изучали в коротком (в направлении светового потока) сосуде, считали, что воспламенение происходит практически одновременно во всем сосуде, т. е. в изохорных условиях. Поэтому для расчета $T_r^{\text{пред}}$ использовали значения теплоемкости при постоянном объеме, взятые из [2]. В этом случае

$$T_r^{\text{пред}} = 293 + \frac{203 \cdot 10^3}{57,3 \cdot 1 + 20,8 \cdot 2 + 25,5 \cdot 8,12} = 956 \text{ К}.$$

Максимальное количество флегматизатора требуется для наиболее горючей смеси, которая согласно экспериментальным результатам (рис. 3) содержит горючее и окислитель в соотношении 1:1. В такой смеси может произойти полное замещение на хлор только одного атома водорода:



Тепловой эффект этой реакции составит:

$$Q_1 = \Delta H_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + \Delta H_{\text{HCl}} - \Delta H_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 98,2 \text{ кДж/моль}.$$

Решая уравнение (1) относительно V_ϕ , найдем:

$$V_\phi = [Q_1 - (T_r^{\text{пред}} - T_0)(C_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}})] / [(T_r^{\text{пред}} - T_0) C_\phi]^{-1}. \quad (5)$$

Подставляя численные значения величин в (5), получим:

$$V_\phi = \frac{98200 - (956 - 293)(42,8 \cdot 1 + 20,85 \cdot 1)}{(956 - 293)75,1} = 1,13 \text{ моль/моль}.$$

Отсюда минимальная флегматизирующая концентрация четыреххлористого углерода в смеси хлорметана и хлора составит:

$$\varphi_{\text{МФК}} = \frac{1,13 \cdot 100}{1 + 1 + 1,13} = 35,9\%.$$

Расчетное значение МФК, найденное из уравнения теплового баланса, хорошо согласуется с экспериментальным. На этом основании для систем, содержащих в качестве окислителя хлор, для оценки МФК нейтральных веществ можно рекомендовать метод, основанный на тепловой модели прекращения горения. Например, для большинства реакционных газовых смесей углеводородов с хлором, в которых происходит реакция замещения атомов водорода на хлор, удобно использовать в качестве флегматизатора образующийся в реакции хлористый водород, часть которого можно возвращать в фотореактор для разбавления горючей смеси. Оценка МФК хлористого водорода в смеси хлорметана и хлора по уравнению (5) дает значение 67% (об.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беликов А. К., Никитин И. С., Бегинцев И. Р. Воспламенение смесей хлорметана с хлором под действием ультрафиолетового излучения // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 10. — С. 9–12.
2. Справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равдель. — Л.: Химия, 1974. — 200 с.
3. Brahan K. M., Hewitt A. D., Boone G. D., Hewitt S. A. Rate Constant for the reaction of Cl with CHCl_3 // Int. J. Chem. Kinet. — 1996. — Vol. 28, No. 6. — P. 397–404. doi: 10.1002/(SICI)1097-4601(1996)28:6::AID-KIN13.0.CO;2-Q.

Материал поступил в редакцию 28 октября 2014 г.

PHLEGMATIZATION OF METHYL CHLORIDE AND CHLORINE GAS MIXTURES BY CARBON TETRACHLORIDE IN THEIR PHOTOIGNITION

NIKITIN I. S., Lecture of Combustion Processes Department, State Fire Service Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation)

BEGISHEV I. R., Doctor of Technical Sciences, Professor of Combustion Processes Department, State Fire Service Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation)

BELIKOV A. K., Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor of Combustion Processes Department, State Fire Service Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation)

ABSTRACT

Subject of investigation (scientific study) — the photoignition of $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ gas mixtures in the presence of carbon tetrachloride. The inflammation was initiated by radiation of mercury-quartz lamp of 1 kW. The experimentally determined value of the minimum phlegmatization concentration (MPC) CCl_4 was 33 % (vol.). The calculation of the MPC was based on the heat balance equation, in which the limiting (peak) adiabatic combustion temperature is the combustion temperature in the lower concentration limit of photoignition in the conditions of the first two fastest stages of the sequential substitution of hydrogen atoms by chlorine. The calculation was performed for an equimolar mixture of $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$. The resulting calculated value was 35.9 % (vol.), which is in good agreement with the experimental value. It is concluded that for the evaluation of the phlegmatization action of neutral (not participating in the chemical transformation) substances, the heat balance equation can be used. Based on this method the estimates of phlegmatizing concentration of hydrogen chloride are provided.

Keywords: methyl chloride; chlorine; photoignition; phlegmatization; carbon tetrachloride.

REFERENCES

1. Belikov A. K., Nikitin I. S., Begishev I. R. Vosplamneniye gazovykh smesey khlorometana i khloro pod deystviyem UF-izlucheniya [The ignition of chloromethane and chlorine gas mixtures under UV-light]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2010, vol. 19, no. 10, pp. 9–12.
2. Mishchenko K. P., Ravdel A. A. *Spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Handbook of physical-chemical variables]. Leningrad, Khimiya Publ., 1974. 200 p.
3. Brahan K. M., Hewitt A. D., Boone G. D., Hewitt S. A. Rate Constant for the reaction of Cl with CHCl_3 . *Int. J. Chem. Kinet.*, 1996, vol. 28, no. 6, pp. 397–404. doi: 10.1002/(SICI)1097-4601(1996)28:6::AID-KIN13.0.CO;2-Q.