

менения истекающего холодного водорода было недостаточно только тепла, передаваемого через границу раздела за счет диффузии и теплопередачи от нагретого воздуха, сжатого ударной волной, образующейся при истечении первых порций водорода (об этом свидетельствует факт отсутствия самовоспламенения водорода при $l = 0$ и $3,06$ и при $l = 11,3$ в случае азотной атмосферы внутри камеры 7). Существенным во второй стадии является тепло, получаемое от продуктов сгорания, образовавшихся на первой стадии внутри камеры. Таким образом, камера 7 важна для самовоспламенения именно холодных горючих газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чан, Шульц-Грюнов. РТК, 1970, 8, 4.
2. P. Wolanski, S. Wojcicki. 14-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1973.
3. А. Гейдон, И. Герл. Ударная труба в химической физике высоких температур. М.: Мир, 1966.
4. Р. И. Солоухин. Ударные волны и детонация в газах. М.: Физматгиз, 1963.
5. A. Ferri. *Astronautics and Aeronautics*, 1964, 2, 8.
6. Н. Ф. Дубовкин. Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1962.

УДК 541.126

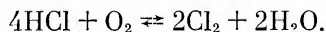
ОБ УСТАНОВЛЕНИИ РАВНОВЕСИЯ ДИКОНА В ПЛАМЕНИ

А. С. Мальцева, Ю. Е. Фролов, А. И. Розловский
(Москва)

В технической, прежде всего патентной, литературе имеется много сообщений о различных способах огневого обезвреживания не утилизируемых отходов производств хлорорганического синтеза и о рекомендуемых для этого устройствах [1]. Авторы этих предложений в большинстве случаев игнорируют вопрос о составе продуктов огневого процесса, подразумевая, что связанный хлор исходной системы количественно превращается в хлористый водород, полностью удаляемый при водной отмывке. Лишь в немногих сообщениях упоминается, без указания на экспериментальные данные, возможность незначительного образования элементарного хлора. Соответствующее регулирование состава смеси, направляемой на огневую обработку, в частности добавление должного количества воды, позволяет, якобы, предотвратить это осложнение.

Нами подробно изучен химизм превращения в пламени горючих и негорючих хлоруглеводородов и получены результаты, противоречащие изложенным утверждениям. Оказалось, что значительная доля связанного хлора (до 9—18% от его общего количества) в зависимости от природы вспомогательного горючего остается в абсорбируемых газах в элементарном состоянии, а до 6% всего хлора переходит в фосген. Эти компоненты значительно труднее, чем хлористый водород, вывести путем водной отмывки, откуда следует заключение об экологическом несовершенстве метода огневого обезвреживания. Полученные результаты мало зависели от коэффициента избытка окислителя и температуры горения; содержание воды во всех исследованных системах было значительным.

В патенте [2] заявляется способ огневого обезвреживания любых хлорорганических продуктов в слое твердого гранулированного теплоносителя. При этом авторы впервые в патентной литературе количественно касаются вопроса о содержании в образующихся продуктах элементарного хлора и дают рекомендации по его возможному уменьшению. Они утверждают, что элементарный хлор появляется вследствие окисления хлористого водорода кислородом и его содержание определяется равновесием Дикона



В связи с этим авторы рекомендуют снижать температуру огневого процесса, уменьшать содержание кислорода и увеличивать количество воды в перерабатываемой смеси.

Рассмотрим, насколько обоснованы эти утверждения. Согласно [3], константу равновесия Дикона K можно приближенно описать выражением

$$\lg K = \lg ([\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2 / [\text{HCl}]^4 [\text{O}_2]) = 6104,4/T - 7,0944,$$

где химическими символами обозначены парциальные давления компонентов. Обозначим через ε долю всего связанного хлора, переходящего в элементарное состояние. Поскольку $[\text{HCl}] \gg [\text{Cl}_2]$, в состоянии равновесия

$$\varepsilon = 2[\text{Cl}_2] / (2[\text{Cl}_2] + [\text{HCl}]) \approx 2[\text{Cl}_2] / [\text{HCl}] = 2([\text{HCl}] / [\text{H}_2\text{O}]) \sqrt{[\text{O}_2] K}.$$

Процесс окисления хлористого водорода кислородом имеет положительный тепловой эффект 110 кДж/моль O_2 . Поэтому уменьшению концентрации элементарного хлора в равновесной системе будет благоприятствовать не понижение температуры, как утверждают авторы [3], а ее повышение. Другая погрешность связана с рекомендацией о применении насадки для выполнения огневого процесса. Если в продуктах реакции устанавливается равновесие, насадка не может воздействовать на состав образующейся смеси и, наоборот, при наличии эффекта влияния насадки продукты огневого процесса неравновесны.

Однако, не взирая на эти неточности, приводимые данные о составе перерабатываемых смесей и образовании элементарного хлора дают ценную информацию о химизме огневого процесса. Сопоставление экспериментального ε_{exp} и термодинамического ε_t значений степени перехода связанного хлора в элементарное состояние позволяет судить о реакционной способности рассматриваемых систем. Заметим, что, поскольку тепловой эффект окисления хлористого водорода кислородом невелик, а величина $\varepsilon \sim \sqrt{K}$, изменение температуры сравнительно слабо влияет на равновесное значение степени превращения связанного хлора в элементарный.

Мы пересчитали результаты ряда опытов [2] и определили по ним другие, более наглядные параметры технологического процесса. Авторы не детализируют состав поступающей на переработку твердой либо жидкой обезвреживаемой среды, способ применим для любых хлорорганических продуктов. Перерабатываемая смесь конденсированных продуктов (горючего и обезвреживаемого хлорпроизводного), которую будем называть компаундом, имеет следующий усредненный элементарный массовый состав (в процентах): С — 45, Cl — 45, Н — 10. Он соответствует эффективной эмпирической формуле сжигаемого продукта $(\text{C}\text{H}_{2,65}\text{Cl}_{0,34})_x$. Такое соотношение содержаний элементов согласуется с данными наших наблюдений: даже у хлористого этила, т. е. продукта, имеющего состав $(\text{C}\text{H}_{2,50}\text{Cl}_{0,50})_2$, воздушные смеси хоть и горючие, но не образуют стабильных стационарных пламен без участия дополнительного горючего. Авторы некоторых патентов (см., например, [1]) ошибочно утверждают, что возможна огневая переработка хлорорганических продуктов без применения дополнительного горючего.

В табл. 1 приведены результаты расчетов, иллюстрирующих итоги огневого процесса для избранных нами опытов [3] I—VI. Для температуры реактора T указаны оба значения, приводимые авторами (верх и низ реактора); n — отношение массовых содержаний воды и компаунда в перерабатываемой смеси; α — коэффициент избытка окислителя; m — содержание хлора в продуктах огневой переработки; V — расход воздуха в избранном режиме на 1 кг компаунда. Кроме перечисляемых параметров, режимы в приводимых опытах различаются и характером используемой насадки реактора.

Как следует из данных табл. 1, расчетное количество элементарного хлора может превышать измеренное авторами [3] на три порядка. Вели-

Т а б л и ц а 1

Характеристики продуктов огневого обезвреживания в реакторе [3]

Номер опыта	Т, К	n	m · 10 ⁴ , %	α	Конечный мольный состав, %					V _{нм³} / 1кг	ε _{exp} , %	ε _t , %
					HCl	CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂			
I	1173—1153	0,90	4,3	2,05	1,61	4,77	11,9	11,2	70,5	17,6	9,55 · 10 ⁻³	6,82—7,57
II	1173—1148	1,00	4,1	2,08	1,55	4,58	12,1	11,5	70,3	18,3	9,12 · 10 ⁻³	8,15—9,29
III	1173—1143	0,974	2,05	2,05	1,49	4,41	11,8	10,9	67,0	19,0	4,55 · 10 ⁻³	7,76—5,29
IV	1183—1143	0,60	290,8	2,8	1,27	3,75	7,67	13,7	73,7	22,4	0,646	4,38—5,40
V	1153—1233	0,90	10	2,05	1,61	4,77	11,9	11,2	70,5	17,6	22,2 · 10 ⁻³	7,57—5,09
VI	1173—1223	1,00	18	2,08	1,55	4,58	12,1	11,5	70,3	13,3	40,0 · 10 ⁻³	8,15—6,38

П р и м е ч а н и е. m — массовая доля.

чпы ϵ_{exp} в разных опытах сильно различаются, описание изобретения не дает возможности установить причины столь значительных изменений отношения $\epsilon_{exp}/\epsilon_t$. Величина ϵ_t для всех опытов [3] изменяется незначительно, при этом в опыте IV, где созданы наибольшая концентрация кислорода и наименьшая — водяного пара, ϵ_t — минимальна, т. е. обратно утверждению авторов. Обращает на себя внимание малость содержания хлористого водорода в перерабатываемых газовых смесях (от 1,3 до 1,6%) и большой объем балластных газов, подлежащих переработке в технологическом процессе (от 18 до 22 нм³ на 1 кг компаунда). Это обстоятельство указывает на недостаточную рентабельность технологического процесса огневого обезвреживания и сложность количественного поглощения даже хлористого водорода, не говоря об элементарном хлоре и фосгене.

Пересчет экспериментальных данных, аналогичный изложенному, показал, что при сгорании в стационарном потоке смесей, содержащих хлоралканы, соотношение ϵ_{exp} и ϵ_t оказывается обратным: наблюдаемое образование хлора значительно превосходит равновесное по Дикону. Такие данные для опытов со смесями CCl₄ + воздух + H₂, C₂H₆, для которых дефиксация хлора была приблизительно полной, представлены в табл. 2 (T_b — термодинамическая температура горения).

Здесь рассматриваются только такие смеси, у которых $\alpha > 1$. При $\alpha < 1$ в равновесных продуктах сгорания свободный кислород появляется только вследствие их диссоциации. Она здесь незначительна из-за сравнительно низких температур горения, поэтому равновесие Дикона сдвинуто далеко в сторону образования хлористого водорода. В то же время, как показывает опыт, ϵ_{exp} слабо зависит от α как при $\alpha > 1$, так и при $\alpha < 1$.

Изложенное позволяет заключить, что в продуктах высокотемпературной и даже пламенной переработки смесей, содержащих хлорпроизводные и кислород, равновесие Дикона не устанавливается. Скорость гомогенного окисления хлористого водорода для этого слишком мала, на ее малость указывали также авторы [4], установившие нецепной механизм этого процесса. Отношение содержаний хлора и хлористого водорода в продуктах реакции может быть как больше, так и меньше равно-

Т а б л и ц а 2

Образование элементарного хлора в стационарном пламени горелки

Сжигаемая смесь	CCl ₄ , %	α	T _b , К	ε _{exp} , %	ε _{exp} /ε _t
H ₂ + воздух + CCl ₄	2,77	1,61	1660	16,9	19,0
H ₂ + воздух + CCl ₄	4,32	1,04	2165	11,0	53,6
C ₂ H ₆ + воздух + CCl ₄	5,13	1,17	2158	8,95	6,76

весного, что свидетельствует о том, что одни из них, а может быть и оба образуются не в процессе окисления, а до того — в зоне пламени. Эти процессы носят специфический характер, их протекание, по-видимому, зависит от аппаратурных условий. Возможность образования заметных количеств элементарного хлора и фосгена, помимо большого разбавления абсорбируемых продуктов в абгазах, поступающих на водную отмывку, делает процесс огневого обезвреживания хлорпроизводных нежелательным.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Мальцева, Ю. Е. Фролов, А. И. Розловский. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1982, 27, 67.
2. M. Fujita, T. Hida. Пат. США № 4231303 от 4.11.1980.
3. J. A. Allen, A. J. Clark. Rev. Pure and Appl. Chem., 1972, 21, 145.
4. А. П. Гаврилов, В. Ф. Кочубей, Ф. Б. Моин.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.

УДК 66.097.8

СВЯЗЬ МЕЖДУ ИНГИБИРОВАНИЕМ ЛАМИНАРНОГО ДИФФУЗИОННОГО ПЛАМЕНИ ПОЛИМЕРОВ, САЖЕОБРАЗОВАНИЕМ И ИЗЛУЧЕНИЕМ

*Л. Е. Махаринский, Н. А. Халгуринский, Ал. Ал. Берлин,
Т. А. Рудакова
(Москва)*

Известно, что галогенсодержащие соединения являются эффективными ингибиторами горения предварительно перемешанных смесей, а также смещают пределы диффузионного пламени [1]. Интересно изучить влияние этих ингибиторов на диффузионное пламя, образующееся при горении полимерных материалов, вдали от пределов.

Исследовано действие эффективных ингибиторов горения предварительно перемешанных смесей $C_2F_4Br_2$ и CCl_4 на скорость распространения пламени по поверхности полимеров в противотоке окислителя. Пары ингибиторов подавали в пламя, барботируя через жидкий ингибитор окислительную смесь азота и кислорода.

Исследован ряд полимеров на основе целлюлозы (бумага, метилцеллюлоза, целлофан) — образцы в виде пленок в рамке, полиметилметакрилат и полистирол — в виде пластинок толщиной 4 и шириной 20 мм на асбестовой подложке и СТД (сополимер формальдегида с триоксаном) в виде цилиндрических образцов диаметром 10 мм. Отметим, что при введении $C_2F_4Br_2$ скорость распространения пламени вдали от предела в зависимости от типа полимера либо возрастает, либо остается неизменной, либо падает; CCl_4 практически всегда снижает скорость распространения пламени (рис. 1—3).

В работе [2] исследовано влияние CF_3Br на скорость распространения пламени и пределы горения полиметилметакрилата. Уменьшение скорости при введении ингибитора предложено связать с уменьшением общего размера пламени и уменьшением теплопередачи вперед от пламени. Представляется более логичным объяснение полученных нами результатов, основанное на теории распространения пламени [3, 4] в полимерах, пиролизующихся при горении без коксового остатка.

Скорость распространения пламени связана с суммарным тепловым потоком, который включает кондуктивный или конвективный поток и излучение на поверхность полимера. В случае кондуктивной теплопередачи тепловой поток $Q \sim 1/\delta$, где δ — толщина теплового слоя. Согласно [3],

$$\delta \approx [2E(T_* - T_0)^2 \lambda / RT_*^2 qW],$$