

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ В ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ГОРЮЧИХ СИСТЕМАХ ПРИ ЗАЖИГАНИИ ИХ ПОСТОЯННЫМ СВЕТОВЫМ ПОТОКОМ

И. Р. Бегишев, В. А. Полуэктов, Г. М. Махвиладзе\*

Институт пожарной безопасности, 129301 Москва

\* Институт проблем механики, 117526 Москва

Действие светового излучения ртутно-кварцевой лампы на горючие смеси хлора с дифторметаном и водородом при атмосферном давлении приводит к возрастанию верхнего концентрационного предела распространения пламени и увеличению его скорости в смесях, близких по составу к верхнему концентрационному пределу, так как в этих смесях при распространении пламени скорости термической и фотохимической диссоциаций молекул хлора сопоставимы, а концентрация хлора за фронтом пламени минимальна.

### ВВЕДЕНИЕ

Для инициирования фотохлорирования органических соединений наиболее часто используют ртутно-кварцевые лампы, имеющие линейчатый спектр излучения в диапазоне длин волн  $248 \div 577$  нм. Такое излучение может вызвать воспламенение в горючих хлорсодержащих смесях ( $\text{CF}_2\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{HCH}_3 + \text{Cl}_2$ ) при нормальных условиях [1, 2]. При этом фотолизу подвергаются в основном молекулы хлора. При атмосферном давлении воспламенение в большинстве случаев происходит в достаточно узком слое газа на небольшом расстоянии от источника света, что обусловлено высокой степенью поглощения света хлором и резким уменьшением скорости инициирования в направлении светового потока. В дальнейшем пламя распространяется по смеси, которая продолжает подвергаться воздействию света. Степень влияния света на такие параметры горения, как скорость и концентрационные пределы распространения пламени, зависит от соотношения между скоростями термического и фотохимического инициирования в зоне горения. Это необходимо учитывать при разработке фотохимических технологий и выборе безопасных режимов процесса.

Цель настоящей работы — изучить влияние излучения ртутно-кварцевой лампы на скорость и концентрационные пределы распространения пламени в хлорсодержащих горючих системах.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Воздействие света на параметры горения

изучали в смесях хлора с дифторметаном и водородом при атмосферном давлении и комнатной температуре в закрытой стальной трубе диаметром 0,05 и длиной 1,0 м, расположенной горизонтально. В качестве источника света использовали ртутно-кварцевую лампу ДРТ-1000 мощностью 1 кВт. Свет от нее попадал в трубу через кварцевое стекло, установленное с торца, после открытия механического затвора (время открытия  $10^{-3}$  с). Интенсивность света измерялась ферриоксалатной актинометрией и составляла  $I_0 = 2 \cdot 10^{21}$  квант/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ). Прохождение фронта пламени фиксировалось термопарами ( $W - \text{Re}$ ,  $d = 20$  мкм), установленными по оси реакционного сосуда на различных расстояниях друг от друга и подключенными к персональному компьютеру.

### СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СКОРОСТЯМИ ИНИЦИИРОВАНИЯ

Воздействие света на систему, содержащую хлор, приводит к образованию в ней активных частиц (атомов хлора):  $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$ . При распространении горения в смесях хлора с водородом и углеводородами при невысоких температурах ( $< 1000$  К) термической диссоциации перед фронтом пламени в основном подвергаются также молекулы хлора ( $\text{Cl}_2 + M^* \rightarrow 2\text{Cl} + M$ ), поскольку химическая связь в них наиболее слабая.

Скорость генерирования активных частиц во фронте пламени определяется не только скоростью образования атомов хлора в результате термической диссоциации ( $W_T^x$ ), но и скоро-

стью ее образования вследствие фотодиссоциации молекулы хлора ( $W_i^\Phi$ ), т. е.

$$W_i = W_i^T + W_i^\Phi. \quad (1)$$

Очевидно, что действие света будет заметно проявляться, если скорость фотоиницирования будет сопоставима со скоростью термической диссоциации молекул хлора. Проанализируем выражения, определяющие  $W_i^T$  и  $W_i^\Phi$ :

$$W_i^T = 2K_T \exp(-E_T/RT)[M][Cl_2], \quad (2)$$

$$W_i^\Phi = 2\varepsilon[Cl_2]I_0 \exp(-\varepsilon[Cl_2]x), \quad (3)$$

где  $K_T = 10^8 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ ,  $E_T = 197 \text{ кДж/моль}$  [3],  $[M]$  — общая концентрация молекул в объеме,  $\varepsilon$  — коэффициент поглощения света молекулярным хлором.

Результаты расчетов  $W_i^T$  для эквимолекулярной смеси хлора с горючим компонентом при различных температурах представлены ниже.

$T, \text{ К}$	$W_i^T, \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$
500	$4,4 \cdot 10^{-10}$
700	$3,7 \cdot 10^{-4}$
800	0,024
900	0,65
1000	9,69

Скорость инициирования реакции в результате фотодиссоциации молекул хлора зависит, главным образом, от его концентрации и толщины слоя газа  $x$ . В силу зависимости  $\varepsilon$  от длины волны скорость фотохимического инициирования рассчитывали отдельно для каждой линии спектра излучения лампы. Зависимость суммарной скорости  $W_i^\Phi(x)$  для различных концентраций хлора в смеси представлена на рис. 1. Для смеси с содержанием хлора 50% на расстоянии  $0 \div 5 \text{ см}$  от кварцевого стекла  $W_i^\Phi$  изменится от 0,38 до 0,02 моль/ $(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ . Сопоставляя значения величин  $W_i^T$  и  $W_i^\Phi$ , приходим к выводу, что действие света на процесс распространения пламени в таких системах заметно проявляется лишь при температурах ниже 900 К.

В закрытых трубах скорость распространения и температура пламени изменяются по длине трубы. Причем если скорость распространения пламени максимальна вблизи источника зажигания, т. е. в начальный момент процесса распространения, то температура пламени повышается по мере продвижения фронта к концу трубы. На рис. 2 показана зависимость

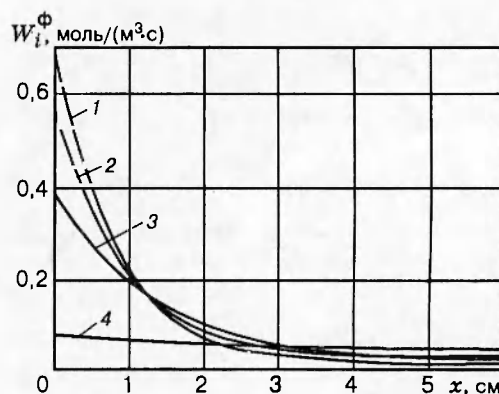


Рис. 1. Зависимость скорости инициирования фотохимической реакции излучением ртутно-кварцевой лампы ДРТ-100 от толщины слоя газовой системы с мольной долей хлора 0,9 (1), 0,75 (2), 0,5 (3), 0,1 (4)

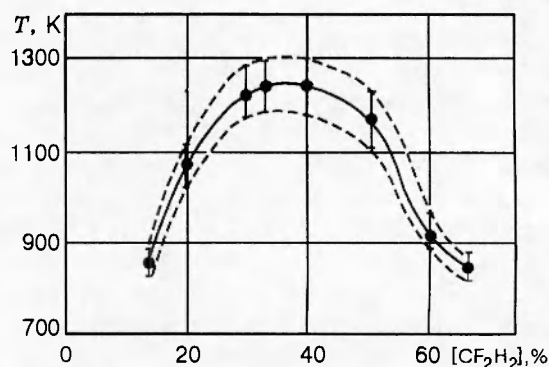


Рис. 2. Зависимость средней температуры пламени при горении смеси  $CF_2H_2 + Cl_2$  от содержания дифторметана

среднего значения температуры пламени от состава смеси  $CF_2H_2 + Cl_2$  и указаны пределы ее изменения при распространении фронта в закрытой трубе. Очевидно, что при тех температурах, которые характерны для быстрогорящих смесей ( $\approx 1300 \text{ К}$ ), ожидать влияния света на процесс распространения пламени не следует. Но в околопредельных смесях, где температура пламени ниже 900 К, влияние света должно быть заметным.

#### СКОРОСТЬ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

В хлорсодержащих системах скорость фотоиницирования химической реакции быстро убывает по длине реакционного сосуда и особенно резко уменьшается в смесях, богатых

хлором. При распространении пламени за его фронтом остается прореагировавшая смесь, в которой концентрация хлора может быть очень низкой; эта газовая среда является более прозрачной для длин волн спектра поглощения молекулярного хлора. Одновременно с фронтом пламени распространяется и волна фотохимического просветления.

Изменение скорости фотоиницирования во фронте пламени по мере его перемещения по оси реакционного сосуда определяется концентрацией непрореагировавшего хлора за фронтом пламени и расхождением светового пучка в реакционной трубе. Если бы пучок света был строго параллельным и концентрация свободного хлора за фронтом пламени уменьшалась до нуля (т. е. среда становилась бы оптически прозрачной), то скорость фотоиницирования во фронте пламени оставалась бы практически постоянной, как бы далеко не распространялась волна горения.

Ослабление светового потока в результате расхождения пучка света, происходящего в условиях данных опытов, установлено экспериментально при сопоставлении изменения проводимости фотоспротивления ФСК-1 под действием света от ртутной лампы в разных точках трубы с изменением проводимости ФСК-1 при уменьшении интенсивности светового потока металлическими сетками, коэффициенты ослабления которых известны. Точно так же изменяется и скорость фотоиницирования во фронте пламени при условии полного расходования хлора в реагирующей системе. Если за фронтом пламени хлора нет, то

$$W_i^{\Phi} = 2\varepsilon[\text{Cl}_2]I(x), \quad (4)$$

где  $[\text{Cl}_2]$  — концентрация хлора перед фронтом пламени, а  $I(x)$  — зависимость интенсивности светового потока в непоглощающей газовой среде от расстояния до источника света.

Чем больше непрореагировавшего хлора остается за фронтом пламени, тем круче кривая  $W_i^{\Phi}(x)$ . Отсюда можно сделать вывод, что на нижнем концентрационном пределе (НКП) воспламенения, т. е. в смеси с избытком хлора, скорость фотоиницирования во фронте пламени при его распространении по трубе убывает значительно быстрее. Поэтому и влияние света на процесс распространения пламени вблизи этого предела значительно слабее. На верхнем концентрационном пределе (ВКП) воспламенения после сгорания смеси хлор почти весь связан и влияние света на скорость распростра-

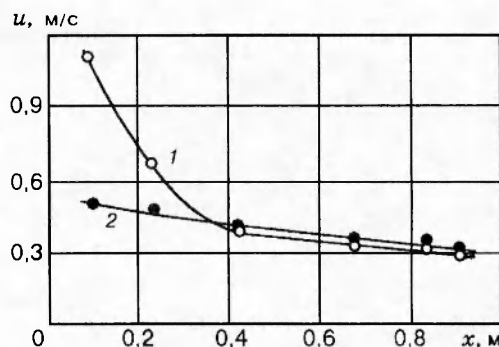


Рис. 3. Изменение скорости распространения пламени по оси реактора в смеси 66 %  $\text{CF}_2\text{H}_2$  + 34 %  $\text{Cl}_2$  при зажигании постоянным световым потоком (1) и перегорающей проволокой (2)

нения пламени будет зависеть от расхождения светового пучка. Чем меньше это расхождение, тем на большем расстоянии сказывается воздействие света. И действительно, экспериментально установлено, что световое воздействие на скорость распространения пламени проявляется лишь в смесях, близких по составу к ВКП.

На рис. 3 показано изменение скорости распространения пламени по оси реактора в смесях дифторметана и хлора с содержанием галоидоуглеводорода 66 % (ВКП) при различных способах инициирования горения. Видно, что вблизи освещенного торца реактора при зажигании горючей смеси постоянным световым потоком она почти в два раза выше, чем при зажигании перегорающей проволокой. Интенсификация процесса горения за счет фотохимического фактора приводит также к увеличению температуры в пламени (рис. 4).

Влияние света на процесс горения заметно проявляется на расстоянии до 0,4 м. Имеющиеся экспериментальные данные по температуре пламени и ослаблению светового потока в непоглощающей газовой среде позволяют оценить значения  $W_i^{\Phi}$  и  $W_i^T$  перед фронтом пламени при его распространении в смеси 66 %  $\text{CF}_2\text{H}_2$  + 34 %  $\text{Cl}_2$  (рис. 5). При расчете фотохимической скорости инициирования принималось, что за фронтом пламени свободного хлора нет и свет не поглощается; ослабление светового потока происходит только в результате расхождения пучка света. Скорость термической диссоциации рассчитывали исходя из максимальной температуры пламени. Сопоста-

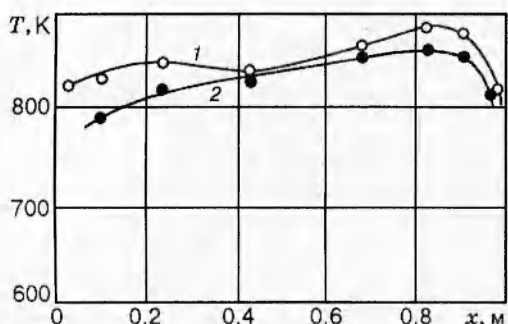


Рис. 4. Изменение температуры пламени по оси реакционного сосуда в смеси 66 %  $\text{CF}_2\text{H}_2$  + 34 %  $\text{Cl}_2$  при иницировании горения постоянным световым потоком (1) и перегорающей проволокой (2)

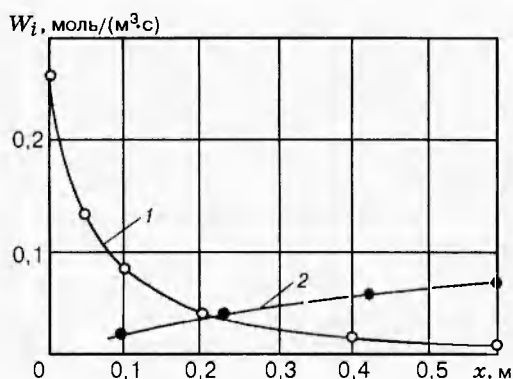


Рис. 5. Изменение фотохимической (1) и термической (2) скоростей иницирования во фронте пламени при его распространении вдоль оси сосуда

вление зависимостей  $W_i^{\text{Ф}}(x)$  и  $W_i^{\text{Т}}(x)$  приводит к выводу, что роль фотохимической составляющей скорости иницирования существенна лишь на расстояниях до 0,4 м. Отметим, что для более точных расчетов необходимо учитывать структуру фронта пламени. Учет концентрационных и температурных профилей приведет к уменьшению расчетных значений как термической, так и фотохимической составляющей. На том участке, где скорость фотохимической диссоциации сопоставима со скоростью термической диссоциации в пламени, пламя может распространяться и за его концентрационным пределом. На рис. 6 показано распространение пламени в смеси, содержащей 66,5 %  $\text{CF}_2\text{H}_2$  (больше ВКП) и 33,5 %  $\text{Cl}_2$  под действием постоянного светового потока. Распространение пламени фиксируют термопары,

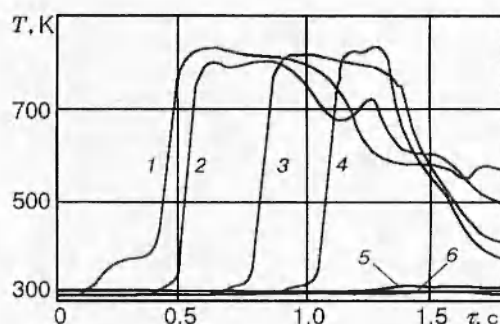


Рис. 6. Изменение температуры во времени для смеси 66,5 %  $\text{CF}_2\text{H}_2$  + 33,5 %  $\text{Cl}_2$  (постоянное световое воздействие):

$x$ , м: 1 — 0,027; 2 — 0,102; 3 — 0,23; 4 — 0,3; 5 — 0,428; 6 — 0,682

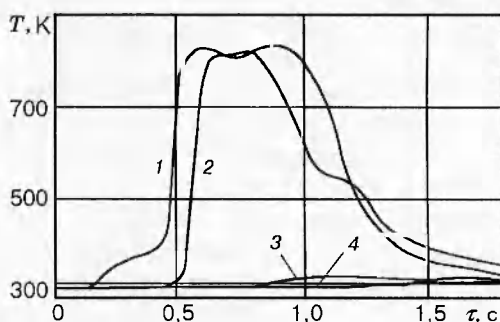


Рис. 7. Изменение температуры во времени для смеси 66,5 %  $\text{CF}_2\text{H}_2$  + 33,5 %  $\text{Cl}_2$  (зажигание импульсом света 0,58 с):

$x$ , м: 1 — 0,027; 2 — 0,102; 3 — 0,23; 4 — 0,3

находящиеся на расстоянии  $0,027 \div 0,30$  м. В доказательство того, что в таких смесях пламя распространяется лишь при действии света, приведем опыт, в котором горение той же смеси иницировали импульсом света длительностью 0,58 с (рис. 7). При кратковременном действии света только первые две термопары фиксируют возникновение горения, которое в дальнейшем (в отсутствие света) не распространяется. Таким образом, за ВКП распространяется волна фотовоспламенения, вызванная действием света.

Последовательное фотовоспламенение новых слоев горючей смеси становится возможным благодаря тому, что за фронтом пламени прореагировавшая смесь практически прозрачна для длин волн спектра поглощения молекулярного хлора. По мере продвижения волны воспламенения скорость иницирования в ка-

ждом слое свежей смеси растёт, достигая максимального значения при подходе к нему фронта пламени.

Вследствие расхождения светового пучка это максимальное значение скорости иницирования уменьшается по мере перемещения фронта пламени в глубину реакционного сосуда, и наконец, на некотором расстоянии ее величина будет недостаточной для воспламенения смеси. Чем дальше за пределы ВКП, тем большая скорость фотоиницирования необходима для воспламенения смеси и тем на меньшее расстояние распространяется ее волна. Длина пробега волны воспламенения уменьшается с 0,3 до 0,03 м при увеличении концентрации дифторметана с 66,5 до 69%. Длина пробега зависит от степени расхождения светового пучка. Чем меньше расхождение, тем дальше распространяется волна воспламенения. Увеличение концентрационного предела распространения в поле источника светового излучения имеет ограничения, которые предопределены энергетическими возможностями системы. Повышение интенсивности света будет лишь интенсифицировать химические процессы в пламени, приближая его температуру к адиабатической.

В смеси, близкой по составу к НКП воспламенения, за фронтом пламени остается большое количество непрореагировавшего хлора. Например, при горении смеси, содержащей 13,5% дифторметана и 86,5% хлора, даже при условии полного замещения атомов водорода атомами хлора в молекулах дифторметана после прохождения фронта пламени прореагировавшая смесь содержит почти 60% свободного хлора. Это приводит к тому, что скорость фотохимического иницирования во фронте пламени резко уменьшается при продвижении фронта в глубь трубы. Если на ВКП скорость фотоиницирования на расстоянии 0,05 м уменьшается в два раза, то на НКП, как показывают расчеты, — почти на два порядка (~ 70 раз). При таком резком уменьшении скорости фотоиницирования свет будет только зажигать горючую смесь и практически не окажет влияния на процесс распространения пламени.

Аналогичное действие постоянного светового потока наблюдалось и в хлороводородных смесях, для которых ВКП в условиях нашего эксперимента составил 87,5%. В околопредельных смесях при зажигании их постоянным световым потоком увеличиваются температура

и скорость горения. Вблизи освещенного торца реактора скорость распространения пламени при постоянном действии света выше почти в 4 раза. Кроме того, при действии света наблюдается ярко выраженный предварительный разогрев горючей смеси, происходящий в результате фотохимической реакции и возникающий задолго до прихода пламени. В такой системе концентрация хлора на ВКП мала, и поэтому свет достаточно хорошо проникает в глубину сосуда, вызывая в смеси химическую реакцию. За ВКП пламя в смеси хлора и водорода распространяется благодаря действию света. При действии постоянного потока света смесь, содержащая 89% водорода и 11% хлора, воспламеняется и пламя распространяется на расстояние  $\approx 0,3$  м. При кратковременном действии света происходит лишь воспламенение вблизи кварцевого стекла, а распространения пламени не наблюдается. Расстояние, на которое способно распространяться пламя за ВКП под действием света, уменьшается с увеличением начальной концентрации водорода в смеси. По мере увеличения концентрации горючего процесс распространения пламени вырождается в затухающую волну фотохимической реакции, вызванную просветлением газовой среды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, действие света проявляется только в смесях, близких по составу к верхнему концентрационному пределу распространения пламени. Это объясняется следующим. При температурах горения, которые свойственны околопредельным смесям, скорости термической и фотохимической диссоциации молекул хлора сопоставимы. В смесях, близких по составу к ВКП, за фронтом пламени хлор почти весь связан, прореагировавшая смесь практически прозрачна для длин волн спектра поглощения хлора. Поэтому воздействие света может проявляться на значительном расстоянии в направлении светового потока.

Влияние света на процесс распространения пламени сводится к увеличению скорости и температуры горения, а также к возможности его распространения за ВКП. Расстояние, на которое пламя способно распространяться за ВКП, зависит от ослабления светового потока вследствие его удаления от источника света и концентрации непрореагировавшего хлора за фронтом пламени. Концентрация горючего в хлорсодержащей смеси, при которой еще воз-

можно распространение пламени за ВКП, зависит от интенсивности светового потока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Бегишев И. П., Беликов А. К., Нечитайло В. Г.** Фототепловое воспламенение газовых смесей дихлорметана и хлора // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 2. С. 21–25.
2. **Громовенко О. Л., Бегишев И. П., Бабушок В. И.** Воспламенение и распространение пламени в смесях галоидоуглеводородов с хлором под действием УФ-света // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 3. С. 82–84.
3. **Кондратьев В. Н.** Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970. С. 244.

*Поступила в редакцию 28/X 1996 г.,  
в окончательном варианте — 10/VI 1997 г.*

---