

О. Л. Громовенко, И. Р. Бегиев, В. И. Бабушок

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ В СМЕСЯХ ГАЛОИДОУГЛЕВОДОРОДОВ С ХЛОРОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-СВЕТА

Исследовано воспламенение и распространение пламени в смесях галоидоуглеводородов (дифторметан, 1,1-дифторэтан) с хлором при действии УФ-света. В зависимости от начальных условий очаг воспламенения для системы $C_2F_2H_4 + Cl_2$ наблюдался на различном удалении от освещаемого торца сосуда. Получены данные о скоростях распространения пламени.

Действие УФ-света на газовые смеси галоидоуглеводородов с хлором при нормальных условиях вызывает их воспламенение. В работах [1, 2] исследовалось влияние интенсивности УФ-излучения на концентрационную область фототеплового воспламенения в относительно небольших реакционных сосудах (длина $l = 0,05$ м). Скорость иницирования активных центров (атомов Cl) уменьшается вдоль направления светового потока вследствие поглощения. Сечение поглощения хлора при $\lambda = 330$ нм составляет $2,56 \cdot 10^{-17}$ м². Оценка для эквимольной смеси показывает, что интенсивность падает на порядок на расстоянии 0,04 м от источника. Это может приводить к воспламенению реагентов с различной временной задержкой вдоль направления света. В настоящей работе изучается процесс воспламенения и распространения волны реакции в смесях дифторметана и 1,1-дифторэтана с хлором под действием УФ-света.

Использовались металлические реакционные сосуды с $l = 0,35 \div 1,0$ м и диаметром 0,051 м. Свет от ртутной лампы ДРТ-1000 мощностью 1 кВт поступал через кварцевое окно в торце сосуда. Максимальная интенсивность ультрафиолетового излучения составляла $2 \cdot 10^{21}$ квант/(м² · с). Процесс регистрировали вольфрамиевыми термопарами (8 шт.) диаметром 20 мкм, которые были установлены на различных расстояниях от кварцевого окна по оси цилиндра. Сигналы от термопар поступали в ПЭВМ ЕС-1840. Считывание информации начиналось одновременно с открытием центрального затвора, через который свет от ртутной лампы попадал в реакционный сосуд. Время открытия диафрагмы составляло не более 0,5 мс. Процесс иницировали непрерывным потоком, а также импульсом УФ-света. Продолжительность импульса выбирали такой, чтобы воздействие света прекращалось до момента возникновения воспламенения. Время достижения пламенем термопар определяли по началу резкого роста температуры.

Процедура приготовления реакционной смеси была следующей. В предварительно вакуумированный сосуд поочередно набирали галоидоуглеводород и хлор. Использовались 1,1-дифторэтан и дифторметан чистотой 99,9 % и технический хлор, предварительно очищенный многократным замораживанием жидким азотом с последующей откачкой.

Опыты с дифторметаном проводились в трубе длиной 1 м. Исследование показало, что очаг воспламенения формируется у кварцевого окна; период задержки зависит от состава смеси и составляет 0,07—0,4 с. Смеси воспламенялись в диапазоне объемных концентраций дифторметана 13,5—66 %. Видимая скорость пламени U не зависела от продолжительности иницирования и изменялась по длине трубы. Максимальное значение U для околопредельных смесей наблюдается вблизи кварцевого окна. По мере приближения к стехиометрическому составу расстояние, на котором достигается максимум, увеличивается до 0,2—0,3 м от освещаемого торца. В дальнейшем значение U снижается по мере приближения фронта реакции к неосвещаемому торцу. На расстоянии $L \geq 0,8 \div$

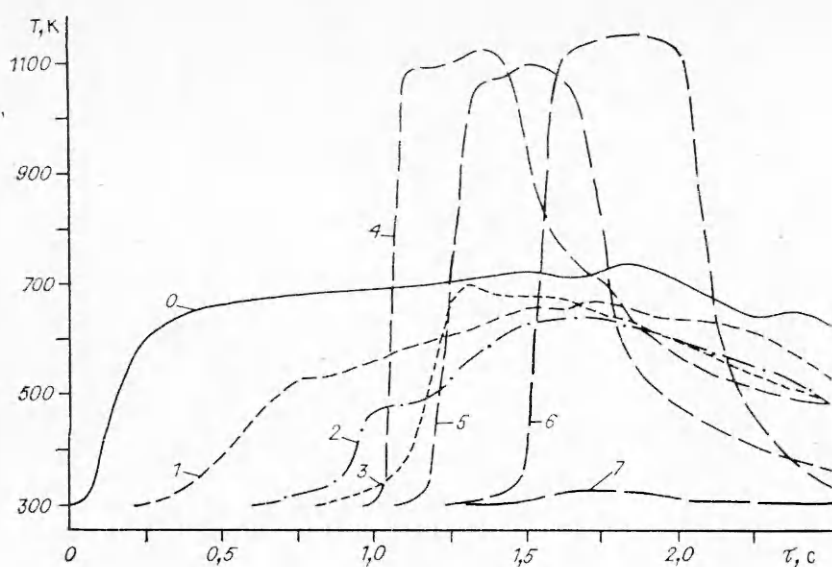
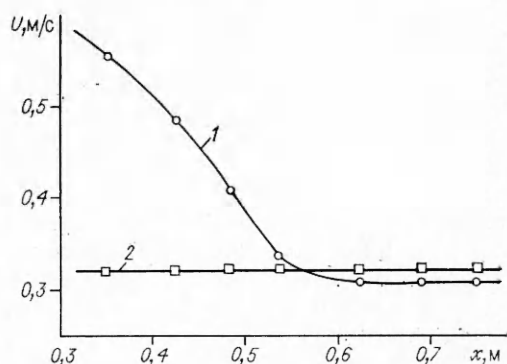


Рис. 1. Изменение температуры реакционной смеси с содержанием дифторэтана 22,8 % в различных точках реакционного сосуда ($l = 1$ м) по его оси.
 L , м: 0 — 0,027, 1 — 0,102, 2 — 0,234, 3 — 0,3, 4 — 0,38, 5 — 0,454, 6 — 0,579, 7 — 0,975.

Рис. 2. Изменение скорости распространения пламени по длине реакционного сосуда ($l = 0,8$ м, 22,8 % $C_2H_4F_2$).
 1 — постоянное воздействие УФ-света; 2 — импульсное.



$\div 0,85$ м видимая скорость пламени не изменяется. Скорость и температура пламени зависят от состава смеси. Максимальные значения зафиксированы для стехиометрической смеси (33,3 %) $U \approx 10$ м/с и $T \approx 1300$ К, минимальные соответствуют предельным смесям и соответственно равны 0,25 м/с и 900 К.

Воздействие постоянного УФ-излучения на систему $C_2F_2H_4 + Cl_2$ при $l = 1$ м приводило лишь к локальному воспламенению в достаточно узком диапазоне концентраций дифторэтана (22,6 — 23 %). Как видно из рис. 1, смесь воспламеняется на расстоянии $\sim 0,38$ м от кварцевого окна с последующим перемещением очага реакции в направлении светового потока, однако при этом воспламенение не распространяется на весь объем сосуда.

Опыты в реакционных сосудах длиной 0,8; 0,65; 0,55; 0,45 и 0,35 м показали, что концентрационная область распространения пламени на весь объем реактора (от очага по направлению светового потока к неосвещаемому торцу) расширяется с уменьшением l . При $l = 0,8$ м бедный предел составляет 22,5 %, а богатый — 23 %, а в случае $l = 0,35$ м соответственно 19 и 26 %, и область, где возникает очаг, смещается к освещаемому торцу. В сосудах с $l = 0,8$ и 0,35 м воспламенение происходило при $L = 0,3$ и 0,17 м соответственно. Задержка воспламенения возрастала с увеличением l и находилась в пределах 0,6—1,0 с.

Дальнейшие эксперименты с системой $C_2F_2H_4 + Cl_2$ проводились в трубе с $l = 0,8$ м. На рис. 2 представлены данные по изменению скорости

сти распространения пламени по длине реактора. Видно, что при непрерывном облучении значение U уменьшается по длине сосуда и при $L \geq 0,6$ м принимает постоянное значение. При импульсном освещении скорость пламени меньше и не изменяется по длине трубы.

Анализ данных по составам вне области воспламенения как и для дифторметана, так и для дифторэтана показал, что реакционная смесь вблизи кварцевого окна быстро разогревается с выходом на относительно длительный и медленный режим квазистационарного протекания реакции. С удалением от освещаемого торца период индукции (время выхода на квазистационарный участок) увеличивается, а разогревы, достигаемые по ходу процесса, уменьшаются.

В заключение можно отметить следующее. В работе исследовалось воспламенение и распространение очага реакции под действием непрерывного и импульсного УФ-облучения смесей CF_2H_2 и $C_2F_2H_4$ с хлором при нормальных условиях. Получено, что периоды задержки воспламенения для дифторэтана в 5—10 раз больше, чем для дифторметана. Максимальная скорость распространения пламени для смесей хлора с дифторметаном более чем в 10 раз выше, чем для дифторэтана. Видимо, это и определяет различие в характере воспламенения под освещением данных смесей. Укажем дополнительно, что тепловой эффект химической реакции, рассчитанный из энергий разрыва химических связей [3], при замещении одного атома водорода на хлор в молекуле дифторэтана составляет 86 кДж/моль, а для дифторметана 110 кДж/моль.

Для смеси дифторметана с хлором очаг воспламенения возникал в основном вблизи кварцевого окна. Положение очага воспламенения в случае дифторэтана зависело от длины реакционного сосуда, а его смещение в глубь сосуда, возможно, связано с динамикой расширения газа вследствие его разогрева за счет реакции под освещением вблизи стекла и значительным выгоранием исходных веществ по ходу медленного фотохлорирования. Расширение газа, значительная скорость реакции вблизи освещаемого торца и большие времена задержки приводят к смещению положения места формирования очага воспламенения. Увеличение длины сосуда приводит к ухудшению условий воспламенения. Опыты с открытым концом трубы в ресивер показали, что смесь не воспламеняется в короткой трубе из-за возможности расширения при разогреве по ходу фотохлорирования.

Режим распространения пламени, исследованный в настоящей работе, по-видимому, относится к промежуточному между чисто индукционным и нормальным пламенами. Возможность индукционного распространения связана с наличием градиента задержки воспламенения вдоль оси реакционного сосуда вследствие значительного поглощения УФ-света хлором.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бегиев И. Р., Полуэктов В. А., Беликов А. К. и др. Воспламенение газовых смесей 1,1-дифторэтана с хлором под действием непрерывного источника света // Кинетика химических реакций: Материалы IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Черногоровка, 1989.— С. 12—15.
2. Бегиев И. Р., Беликов А. К., Нечитайло В. Г. Фототепловое воспламенение газовых смесей дифторметана и хлора // ФГВ.— 1991.— 27, № 2.— С. 24—25.
3. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средства к электрону.— М.: Наука, 1962.

гг. Москва, Новосибирск