

УДК 541.126

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. МАЛЬЦЕВА, А. И. РОЗЛОВСКИЙ, Ю. Е. ФРОЛОВ
**ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ
ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ**

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 20 IV 1970)

Анализ условий протекания реакции в пламенах богатых горючим смесями подкритического состава углеродсодержащих веществ с кислородом позволил установить не известные раньше особенности теплового режима этого процесса. Температура в зоне максимальной скорости реакции таких пламен значительно превосходит термодинамическую температуру горения T_b вследствие осуществления неравновесных процессов, увеличивающих фактический тепловой эффект. За пределами этой зоны эндотермические реакции приближают состояние системы к равновесному и температура понижается. Возникновение максимума температуры делает возможным горение систем с более низкими значениями равновесной T_b , чем при классическом, монотонном распределении температуры — в бедных смесях (1).

Представляло интерес выяснить, в какой степени этот эффект специфичен для богатых смесей горючего с кислородом, в связи с чем мы рассмотрели поведение систем, в которых кислород заменялся хлором. Мы определили состав основных продуктов сгорания бинарных смесей метана и этана с хлором предельного для распространения пламени состава. На основании этих данных были вычислены значения T_b у пределов взрываемости.

Исследуемые смеси составлялись и взрывались в сферических стеклянных колбах точно измеренного объема (500—600 см³). Компоненты, впускавшиеся поочередно в предварительно эвакуированную колбу, дозиrowались по величинам их парциальных давлений, измерявшихся ртутным манометром; поверхность ртути защищалась от действия хлора слоем фторированного масла. Общее начальное давление было равно 280—433 мм рт. ст.

После сгорания исследуемой смеси в колбу засасывался 10% водный раствор иодистого калия. После поглощения растворимых газов и перевода раствора в мерную колбу в нем определялось содержание хлора и хлористого водорода путем титрования гипосульфитом и щелочью. При сгорании богатых смесей образовывалась сажа. Для определения ее количества в колбу засасывались 50—75 см³ спирта или хлороформа в целях полноты снятия сажи со стенок. Затем в колбу вводился взвешенный комок ваты и после встряхивания ее содержимое переводилось на взвешенный фильтр; высушенный фильтр с ватой и сажой взвешивался. Содержание HCl, Cl₂ и сажи определялось в 5—6 параллельных опытах. Отклонения результатов определения HCl и Cl₂ от среднего значения не превосходят 5%, сажи — 3%.

Состав продуктов сгорания смесей хлора с углеводородами определялся рядом исследований (2—5), данные которых не во всем однозначны. Даже для смесей, начальный состав которых далек от верхнего предела, установлено образование значительного количества простейших и высших (по отношению к исходному углеводороду) хлорпроизводных. Легко, однако, убедиться, что перераспределение связанного хлора между различ-

ными производными углеводородов не приводит к значительным изменениям суммарного теплового эффекта. Максимальное тепловыделение богатых подкритических смесей соответствует такому ходу реакции, при котором связывается весь наличный хлор, в то время как избыточный углеводород остается непревращенным. При недостатке горючего тепловыделение максимально при полном его связывании в HCl , Cl_2 и CCl_4 .

Температура адиабатического горения у нижнего концентрационного предела вычислялась для следующих режимов реакции.

1. Полного окисления всего горючего до HCl и CCl_4 , избыточный хлор находится в свободном состоянии («расчетная» T_b).

2. Для состояния, при котором содержания HCl и Cl_2 равны экспериментальным, а углерод, в соответствии с условиями баланса по хлору, распределен: для сгорания метана — между CCl_4 и C_2Cl_4 для сгорания этана — между CCl_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (экспериментальная T_b).

Температура адиабатического сгорания богатых предельных смесей вычислялась в следующих вариантах.

1. Для условия полного связывания всего хлора в виде HCl при разложении избыточного углеводорода на элементы.

2. Для условия связывания всего хлора в виде HCl , выделения соответствующей части углерода в свободном состоянии и сохранения остальной части горючего в исходном состоянии (режимы 1 и 2 расчетные).

3. В расчете на установленный экспериментально состав продуктов сгорания; при этом принимается, что содержание свободного водорода соответствует количеству образовавшейся сажи, остальная часть углеводорода остается непревращенной, остаток связанного хлора (сверх HCl) приходится на CH_3Cl или $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ соответственно, для этана сохраняется немного несвязанного хлора (экспериментальная T_b).

Таблица 1

Сгорание предельных смесей $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2$ при 280—433 мм рт. ст.

Горючее и его содер- жание (%)	p_0 , мм	Режим	Продукты сгорания, моли на 100 мол. исходной смеси									T_b , °K
			HCl	Cl ₂	C	CH ₄ , C ₂ H ₆	H ₂	CCl ₄	C ₂ Cl ₄	CH ₃ Cl, C ₂ H ₅ Cl	N ₂	
CH ₄ (9,80)	380	$\pi_{\min,1}$	39,2	49,2	—	—	—	9,8	—	—	1,8	1232
C ₂ H ₆ (10,0)	433	$\pi_{\min,2}$	39,3	52,7	—	—	—	6,2	1,8	—	1,9	1165
		$\pi_{\min,1}$	60,0	17,4	—	—	—	20,0	—	—	2,6	1510
CH ₄ (47,9)	280	$\pi_{\min,2}$	18,5	67,2	—	—	—	3,4	—	8,3	2,6	782
		$\pi_{\max,1}$	95,8	—	47,9	—	47,9	—	—	—	4,2	1300
C ₂ H ₆ (45,3)	280	$\pi_{\max,2}$	95,8	—	24,0	23,9	—	—	—	—	4,2	1660
		$\pi_{\max,3}$	95,4	—	28,3	19,2	8,9	—	—	0,44	4,2	1530
		$\pi_{\max,1}$	98,6	—	90,6	—	86,6	—	—	—	5,4	1150
		$\pi_{\max,2}$	98,6	—	32,8	28,9	—	—	—	—	5,4	1618
		$\pi_{\max,3}$	80,1	0,3	50,3	2,1	44,7	—	—	17,9	5,4	932

* N_2 — примесь к исходным компонентам.

Значения энтальпий компонентов и тепловых эффектов брались из данных (7). Как показывает расчет, диссоциация хлора и галоидпроизводных (на радикалы) для смесей подкритического состава может не учитываться. Результаты опытов и расчетов приведены в табл. 1, ($\pi_{\min}$ и $\pi_{\max}$ ($\pi_{\text{кр}}$) — предельные содержания горючего; соответственно помечены и режимы горения).

Расчеты показывают, что при вычисляемых здесь значениях T_b термодинамически возможен распад CCl_4 на элементы. Однако, если бы такая диссоциация фактически имела место, соответствующие температуры адиабатического сгорания были еще меньше. Очевидно, что трудности образования новой фазы — твердого углерода — препятствуют осуществле-

нию этой реакции. Экспериментально установлено (⁸⁻¹⁰), что при пиролизе CCl_4 , в отличие от пиролиза монотрихлорметанов, свободный углерод не образуется; продукты разложения CCl_4 содержат C_2Cl_4 и C_2Cl_6 . Таким образом, сделанные предположения о наиболее вероятном составе продуктов сгорания достаточно согласуются с экспериментом.

Из данных табл. 1 следует, что фактический состав продуктов реакции подкритических смесей соответствует еще более низким значениям температур адиабатического горения, чем наблюдавшиеся для богатых кислородсодержащих систем (до 975°K при 1 ата). Эти непонятно низкие T_b соответствуют как значениям $\pi_{\min}$ при режиме 2 для обоих углеводородов, так и $\pi_{\max}$ при режиме 3 для этана. Между тем возможно горение смесей, состав которых соответствует еще меньшим T_b . Сгорание в наших опытах было неизобарическим. Можно полагать, что повышение давления при распространении пламени в колбе способствует большему приближению к равновесному состоянию для слоев газа, сгорающих последними. С другой стороны, с увеличением начального давления концентрационные пределы распространения пламени здесь существенно расширяются (в обе стороны). При 1 ата, т. е. при условиях поджигания противопоставляемых смесей с кислородом, значения $\pi_{\text{кр}}$ соответствуют еще более низким значениям T_b для расчетных режимов. Эти значения T_b (заведомо большие, нежели соответствующие фактическому составу продуктов сгорания, как следует из данных табл. 1) следующие:

Горючее	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
$\pi_{\min}, \%$	5,6	4,95	4,3	3,31	2,42
$T_b(\pi_{\min}), ^\circ\text{K}$					
Режим 1	872	1050	1222	1210	1130
$\pi_{\max}, \%$	63	55,4	50	49,5	43
$T_b(\pi_{\max}), ^\circ\text{K}$					
Режим 1	690	745	726	565	650
Режим 2	1312	1245	1175	1028	1010

Сопоставляя экспериментальные и расчетные составы продуктов сгорания предельных богатых смесей и учитывая их низкие T_b (в особенности при 1 ата), можно заключить, что в таких пламенах распадается только часть избыточного углеводорода. Чрезвычайно низкие и расчетные и экспериментальные значения T_b дают основания полагать, что, как и для богатых смесей горючего с кислородом, температура в зоне реакции пламени здесь значительно превосходит вычисляемые T_b . В этой зоне, вероятно, возникает максимум температуры. Существование высокотемпературной зоны интенсивной реакции стабилизирует горение, делая его возможным при низких равновесных T_b .

Для богатых кислородсодержащих смесей существование сверхравновесной температуры во фронте пламени обуславливалось (¹) различием коэффициента диффузии D и температуропроводности κ (¹⁴) в связи с образованием свободного водорода. Диффузионный перенос водорода в окислительную зону препятствовал протеканию эндотермической реакции Будуара. Не исключено, что при горении хлорсодержащих систем максимум температуры возникает по родственному механизму. Дальнейшее изучение структуры таких пламен сделает возможным более определенный ответ на этот вопрос.

Известно, что при горении смесей, у которых $D \gg \kappa$, плоский фронт пламени неустойчив и самопроизвольно разбивается на отдельные шарик и языки. Пламя в трубе не заполняет всего ее сечения, горение оказывается неполным. Мы визуальнo наблюдали образование таких языков для подкритических хлорных смесей как бедных, так и богатых.

Заметим, что при сгорании вторичного водорода — промежуточного продукта реакции — появление пламенных шариков необязательно, образова-

ние зоны сверхравновесных температур за счет неравенства D и κ возможно и при плоской форме фронта. Возникновение максимума температуры тем более существенно для горения рассматриваемых систем, что оно может сопровождаться тепловыми потерями излучением, причем не только связанными с сажеобразованием (¹²), но возможными и для чистогого пламен (¹³).

Результаты исследования теплового режима горения подкритических смесей с хлором приводят к заключению, что классическое распределение температуры во фронте пламени, с ее монотонным ростом и обязательным существованием равновесия непосредственно за зоной основной реакции, представляет только частный случай, правда, практически наиболее важный. Он реализуется лишь для смесей горючих газов с избытком кислорода. Образование максимума температуры и систем с неравновесными продуктами сгорания — не экзотическое исключение (см. (¹⁴)), а норма для многих процессов горения.

Выражаем благодарность акад. Я. Б. Зельдовичу за ценные замечания.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Академии наук СССР
Казань

Поступило
18 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Розловский, ДАН, 186, 373 (1969). ² A. Schleide, C. Lascow, Ber., 55, 3710 (1922). ³ C. W. Stratton, D. E. Winkler, Ind. and Eng. Chem., 34, 603 (1942). ⁴ П. И. Киприянов, Т. С. Кусснер, ЖПХ, 8, 773 (1935). ⁵ Р. М. Маргити, Кандидатская диссертация, Тбилиси, 1951. ⁶ Н. И. Землянский, Научн. зап. Львовск. унив., 13, 103 (1949); 21, 139 (1952). ⁷ Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Ред. В. П. Глушко, Изд. АН СССР, 1962. ⁸ G. Le Moan, Contribution à l'étude de la pyrogenation en l'absence d'oxygene des derives chlores du methane, Diss., Paris., 1965. ⁹ А. Е. Шилов, Р. Д. Сабирова, ЖФХ, 33, 1365 (1959); 34, 861 (1960). ¹⁰ Г. А. Разуваев, Н. С. Васильская, Усп. хим., 22, 36 (1953). ¹¹ Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, Изд. АН СССР, 1944. ¹² А. И. Розловский, Ф. Б. Мошкович, Нефтехимия, 9, 698 (1969). ¹³ А. И. Розловский, В. Г. Хасанов, Р. Х. Гиматдинов, Матер. докл. научн. конф. ИОФХ АН СССР, Казань, 1969, стр. 28. ¹⁴ Я. Б. Зельдович, С. Б. Ратнер, ЖЭТФ, 11, 170 (1941).