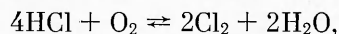


## ОБ ОБРАЗОВАНИИ СВОБОДНОГО ХЛОРА ПРИ ГОРЕНИИ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Термодинамическим расчетом показана недостаточность объяснения образования свободного хлора при горении хлорорганических веществ только по реакции Дикона, особенно в области температур свыше 1300 К. Для получения сопоставимых с экспериментом данных об образовании свободного хлора необходим учет диссоциации продуктов горения.

Для экологического уничтожения отходов хлорорганических производств широко используется их сжигание. При этом, однако, могут образоваться новые не менее токсичные вещества, одно из которых — свободный, химически не связанный хлор [1—4]. По сравнению с хлористым водородом, также получаемым при горении, свободный хлор намного более токсичен, а вследствие значительно меньшей растворимости в воде труднее удаляется из дымовых газов отмывкой.

Принято считать [1—3], что в реальном процессе свободный хлор выделяется в результате окисления образующегося при горении хлористого водорода кислородом воздуха, подаваемого в целях достижения наибольшей полноты сгорания в избытке. Согласно установившемуся мнению, это взаимодействие реализуется по обратимой реакции Дикона



при этом предполагается [1], что свободный хлор выделяется в молекулярном виде, и диссоциация  $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}$  не учитывается. Однако это не может не вызвать сомнений, так как при температурах, характерных для процесса горения, молекулярный хлор вследствие своей относительно невысокой энергии диссоциации может сравнительно легко диссоциировать на атомарный. Тогда, учитывая, что помимо участвующих в реакции Дикона веществ продукты горения содержат и другие многочисленные компоненты, правильнее было бы вместо реакции Дикона использовать для расчета полную систему термодинамических уравнений химического равновесия, учитывающую все возможные компоненты продуктов горения.

С целью нахождения общих закономерностей образования свободного хлора как в молекулярном, так и в атомарном виде рассчитан термодинамический состав продуктов горения в воздухе дихлорэтана и хлорвинила при  $T = 700 \div 2500$  К и общем атмосферном давлении. Выбранный диапазон учитывает то обстоятельство, что на практике можно реализовать самые различные температуры продуктов горения.

При расчете учитывалось диссоциированное состояние продуктов горения. На рис. 1 приведено рассчитанное термодинамически равновесное объемное содержание свободного хлора, а также других токсичных веществ, образующихся при горении в значительном либо заметном количестве ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ). Расчеты проведены на ЭВМ ЕС-1055 по программе АСТРА-3. Исходные термодинамические свойства веществ, использованные в расчете, взяты из [5]. Для суждения о количественных особенностях образования свободного хлора (в виде  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}$ ) по данным рис. 1 необходим суммарный учет его образования как элемента.

Из рис. 1 видно, что с ростом температуры значение  $m_{\text{Cl}_2}$  уменьшается, а  $m_{\text{Cl}}$  растет. В таком случае концентрация свободного хлора как элемента (в пересчете на  $\text{Cl}$ ) будет иметь минимум в области пересечения кривых для  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}$ . По данным рис. 1 этот минимум для  $\alpha > 1$  находится при  $T = 1430 \div 1400$  К.

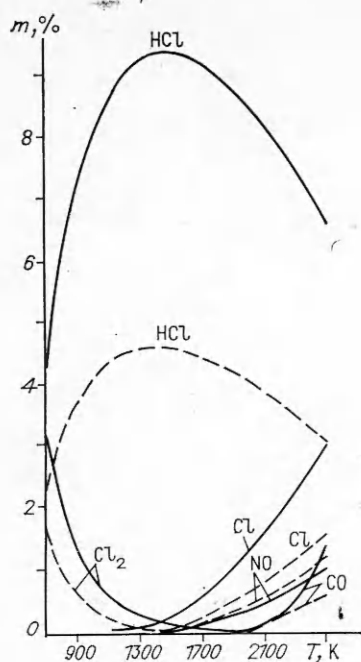


Рис. 1. Равновесное содержание токсичных веществ в продуктах горения дихлорэтана (сплошные кривые) и винилхлорида (штриховые) в воздухе (коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 1,5$ ).

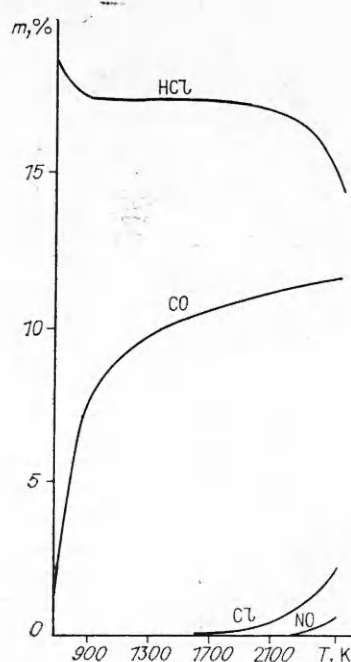


Рис. 2. Равновесное содержание токсичных веществ в продуктах неполного горения дихлорэтана в воздухе ( $\alpha = 0,7$ ).

Характерно, что обнаруженная закономерность образования свободного хлора противоречит результатам, полученным по реакции Дикона: на рис. 1 зависимость  $m(T)$  имеет экстремальный характер, а по реакции Дикона, имеющей, согласно расчету, экзотермический тепловой эффект 114,4 кДж, образование свободного хлора должно неограниченно уменьшаться с ростом температуры. Становится понятной причина наблюдаемого в эксперименте [1] в области  $T = 1660 \div 2165$  К превышения (приблизительно на порядок) образования свободного хлора по сравнению с рассчитанным по реакции Дикона. Очевидно, оно связано с учетом диссоциированного состояния продуктов горения при достаточно высоких температурах.

Как видно из рис. 2, при  $\alpha < 1$  свободный хлор также образуется при достаточно высоких температурах в заметном, хотя и значительно меньшем количестве, и только в атомарном виде. Если придерживаться точки зрения работ [1–3] о решающей роли реакции Дикона, то при  $\alpha < 1$  ввиду фактического отсутствия в продуктах горения химически не связанного кислорода образование свободного хлора вообще не должно было бы иметь места. Эксперимент же [4] показал, что при горении хлорорганических веществ свободный хлор образуется и при  $\alpha < 1$ , что находится в соответствии с данными рис. 2. Вместе с тем относительно резкое увеличение образования свободного хлора при переходе от  $\alpha < 1$  к  $\alpha > 1$  (см. рис. 1, 2) свидетельствует в пользу того, что доминирующей реакцией при  $\alpha > 1$  является окисление HCl избытком химически не связанного кислорода. Однако, как это видно из изложенного выше, использование только реакции Дикона [1] при этом явно недопустимо, а совмещение этой реакции с диссоциацией одного только молекулярного хлора в [2, 3] без учета диссоциированного состояния других компонентов продуктов горения также не наилучшее решение вопроса (особенно при  $\alpha \leq 1$ ). Для получения корректных количественных данных об образовании свободного хлора при сжигании хлорорганических веществ необходим учет диссоциированного состояния всех компонентов продуктов горения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мальцева А. С., Фролов Ю. Е., Розловский А. И. Об установлении равновесия дикона в пламени // ФГВ.— 1983.— 19, № 5.— С. 80—83.
2. Башкирова С. Г., Савчук А. М., Соловьева Т. А. и др. Причина образования хлора при термическом обезвреживании жидких хлорорганических отходов // Хим. промышленность.— 1989.— № 3.— С. 178—192.
3. Башкирова С. Г., Савчук А. М., Соловьева Т. А. и др. Технологические приемы снижения концентрации свободного хлора при термическом обезвреживании жидких хлорорганических отходов // Там же.— 1990.— № 2.— С. 81—86.
4. Мальцева А. С., Фролов Ю. Е., Розловский А. И. Окисление хлоралканов в нестационарном пламени // Хим. физика.— 1983.— № 7.— С. 999—1000.
5. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ.— М.: Наука, 1979.

г. Москва

Поступила в редакцию 15/V 1991,  
после доработки — 26/III 1992

УДК 536.46

Н. Н. Бахман

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ТЛЕНИЯ.

### I. КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТЛЕНИЯ

Анализируются условия, при которых стационарное тление становится невозможным. Рассмотрены соответствующие экспериментальные данные по минимальной концентрации кислорода в атмосфере, минимальной толщине слоя горючего, нижнему и верхнему пределам по скорости потока газообразного окислителя. Отмечены существенные различия в номенклатуре катализаторов и ингибиторов при тлении и при горении. Подчеркнуто, что для возбуждения тления нужен существенно более низкотемпературный инициатор, чем для возбуждения горения. Рассмотрены условия самопроизвольного перехода тления в горение.

Тление часто бывает причиной пожаров и человеческих жертв (по оценке [1] ~75 и ~50 %). Столь высокому уровню потерь способствует то обстоятельство, что для иницирования тления нужен гораздо более слабый источник тепла, чем для иницирования горения (см. ниже). Кроме того, тление может длительное время протекать скрытно.

Закономерности тления изучены в гораздо меньшей степени, чем горения. Так, среди нескольких тысяч работ, опубликованных в сборниках V—XXII Международных симпозиумов по горению (1955—1988 гг.), лишь 5 работ посвящены тлению.

Тление представляет собой низкотемпературное диффузионное горение пористого слоя твердых горючих (или жидких горючих на твердых носителях), не сопровождаемое появлением факела. Теплота сгорания горючих в этом режиме реализуется не полностью, и продукты реакции способны дореагировать с окислителем с выделением тепла.

При заданных внешних условиях (концентрации кислорода  $c_{O_2}$ , начальной температуре  $T_0$  и др.) и структуре слоя<sup>1</sup> существуют несколько видов горючего: способные как к тлению, так и к горению, тлеющие, но не способные к устойчивому горению, горящие, но не способные устойчиво тлеть.

Для первой группы возможен самопроизвольный переход тления к горению и наоборот. При изменении внешних условий или структуры слоя (например, при уменьшении пористости) данное горючее может переходить из одной группы в другую или вообще терять способность к устойчивому тлению и горению.

Круг веществ, способных к тлению, весьма широк: торф, угольная пыль, древесные опилки, сено, травяная мука, отруби, мучная пыль

<sup>1</sup> Для порошкообразных горючих — дисперсность и пористость слоя.