

Р. С. Буркина, А. Г. Князева

ВЛИЯНИЕ АВТОКАТАЛИЗА НА КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОЧАГОВОГО ТЕПЛООВОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Рассмотрена задача об очаговом тепловом воспламенении в веществе, способном к автокаталитическому превращению. Методом сращиваемых асимптотических разложений получено выражение для критического значения параметра Франк-Каменецкого. Определены особенности этого выражения, связанные с автокатализом. Исследованы предельные случаи сильного и слабого автокатализа.

При экспериментальном исследовании чувствительности химически активных веществ к нетепловым внешним воздействиям установлено [1, 2], что в очагах разогрева (горячих точках), являющихся наиболее вероятными центрами возникновения взрыва, реакция экзотермического разложения часто протекает по автокаталитическому механизму. Известные в настоящее время зависимости критического параметра Франк-Каменецкого δ_* от температурного напора очага Θ_0 , например [3—6], этот факт не учитывают. Частный случай задачи с автокатализом рассмотрен в [7]. Поскольку автокатализ вносит существенные особенности в характеристики воспламенения и зажигания, представляется интересным исследование процесса очагового теплового воспламенения с автокаталитической реакцией. Не вдаваясь в механизм образования очагов, рассмотрим задачу в следующей постановке.

В веществе, способном к автокаталитическому превращению в момент времени $t=0$, существует неоднородность в распределении температуры, задаваемая функцией $f(x/R_0)$:

$$T(0, x) = T_n + (T_0 - T_n)f(x/R_0), \quad (1)$$

причем $f(x/R_0)$ имеет максимум в точке $x=0$ и монотонно убывает с ростом x до нуля. Теплофизические и кинетические характеристики вещества считаются постоянными, начальное выгорание — нулевое: $y(0, x) = 0$. Требуется определить поля температуры и выгорания вещества, время развития химической реакции и предел воспламенения.

Для сферически симметричного распределения задача описывается системой уравнений теплопроводности и химической кинетики с автокатализом первого порядка

$$\begin{aligned} c\rho \frac{\partial T}{\partial t} &= \lambda \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} x^2 \frac{\partial T}{\partial x} + Qk_0 \rho^2 \varphi(y) e^{-E/RT}, \\ \rho \frac{\partial y}{\partial t} &= D \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} x^2 \frac{\partial y}{\partial x} + \rho^2 k_0 \varphi(y) e^{-E/RT}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\varphi(y) = (1-y)(y_0+y)$; $y_0 = \text{const}$ — в общем случае либо начальное значение продукта реакции в веществе, либо отношение скоростей простой и автокаталитической реакций, протекающих при приблизительно равных энергиях активации.

На границе и в центре очага выполняются следующие условия [5]:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x \rightarrow \infty} = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0. \quad (3)$$

Введем безразмерные переменные [4, 5]

$$\Theta = \frac{E(T_0 - T)}{RT_0^2}, \quad \tau = \frac{t}{t_{ад}}, \quad \xi = \frac{x}{R_0}, \quad (4)$$

$$t_{ад} = cRT_0^2 \exp(E/RT_0) / (EQk_0\rho^2),$$

R_0 — радиус очага разогрева; T_0 — максимальная температура в очаге в начальный момент времени; T_n — температура вдали от очага. Тогда в безразмерных переменных система уравнений (2) с начальными и гра-

ничными условиями (1), (3) примет вид

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \delta^{-1} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \xi^2 \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} - \exp\left(-\frac{\Theta}{1 - \sigma\Theta/\Theta_0}\right) \varphi(y), \quad (5)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \delta^{-1} \text{Le} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \xi^2 \frac{\partial y}{\partial \xi} + \gamma \exp\left(-\frac{\Theta}{1 - \sigma\Theta/\Theta_0}\right) \varphi(y), \quad (6)$$

$$\Theta(0, \xi) = \Theta_0 [1 - f(\xi)], \quad y(0, \xi) = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \Theta(\tau, 0)}{\partial \xi} - \frac{\partial \Theta(\tau, \infty)}{\partial \xi} = \frac{\partial y(\tau, 0)}{\partial \xi} - \frac{\partial y(\tau, \infty)}{\partial \xi} = 0, \quad (8)$$

$$\text{Le} = Dc\rho/\lambda, \quad \gamma = c\rho RT_0^2/EQ,$$

$$\Theta_0 = \frac{E(T_0 - T_H)}{RT_0^2}, \quad \delta = R_0^2 / \left(\frac{\lambda}{c\rho} t_{ад} \right).$$

Решение задачи проведем методом сращиваемых асимптотических разложений при $\delta \gg 1$, $\Theta_0 \gg 1$, $\gamma < 1$, $y_0 < 1$.

Пусть $\Theta = v + \Theta_I$, где Θ_I является решением инертной задачи

$$\frac{\partial \Theta_I}{\partial \tau} = \delta^{-1} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \Theta_I}{\partial \xi} \right),$$

$$\Theta_I(0, \xi) = \Theta_0 [1 - f(\xi)], \quad (9)$$

$$\frac{\partial \Theta_I}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = \frac{\partial \Theta_I}{\partial \xi} \Big|_{\xi \rightarrow \infty} = 0,$$

а v определяется из системы уравнений

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \delta^{-1} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \xi^2 \frac{\partial v}{\partial \xi} - \exp\left(-\frac{\Theta_I + v}{1 - \frac{\sigma}{\Theta_0}(\Theta_I + v)}\right) \varphi(y), \quad (10)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \delta^{-1} \text{Le} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \xi^2 \frac{\partial y}{\partial \xi} + \gamma \exp\left(-\frac{\Theta_I + v}{1 - \frac{\sigma}{\Theta_0}(\Theta_I + v)}\right) \varphi(y), \quad (11)$$

$$v(0, \xi) = y(0, \xi) = 0, \quad (12)$$

$$\frac{\partial v}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = \frac{\partial v}{\partial \xi} \Big|_{\xi \rightarrow \infty} - \frac{\partial y}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = \frac{\partial y}{\partial \xi} \Big|_{\xi \rightarrow \infty} = 0. \quad (13)$$

Решение инертной задачи (9) известно [5]:

$$\Theta_I(\tau, \xi) = \frac{1}{2\xi} \left(\frac{\delta}{\pi\tau} \right)^{1/2} \Theta_0 \int_0^{\infty} z [1 - f(z)] \left\{ \exp\left[-\frac{\delta(z - \xi)^2}{4\tau}\right] - \exp\left[-\frac{\delta(z + \xi)^2}{4\tau}\right] \right\} dz. \quad (14)$$

Для определения поля температуры и глубины превращения в окрестности очага в системе уравнений (10), (11) проведем разложение по малым величинам Θ_0^{-1} , δ^{-1} . В результате с точностью до главных порядков имеем:

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = -\exp[-(\Theta_I + v)] \varphi(y) + 0(\delta^{-1}, \Theta_0^{-1}), \quad (15)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \gamma \exp[-(\Theta_I + v)] \varphi(y) + 0(\delta^{-1}, \Theta_0^{-1});$$

$$\frac{\partial v(\tau, 0)}{\partial \xi} - \frac{\partial y(\tau, 0)}{\partial \xi} = y(\tau, \xi) = v(\tau, \xi) = 0. \quad (16)$$

При нахождении решения вдали от очага введем новые переменные

$$v_I = \frac{v}{\Theta_0}, \quad \xi_I = \sqrt{\delta}(\xi - i), \quad y = y_I,$$

тогда система уравнений (10), (11) с точностью до экспоненциально малых величин переписывается для температуры

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_I}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 v_I}{\partial \xi_I^2}, \\ v_I(0, \xi_I) &= \partial v_I(\infty, \tau) / \partial \xi_I = 0, \\ v_I(\tau, -\sqrt{\delta}) &= 1 / \Theta_0 v(\tau, 1), \end{aligned} \quad (17)$$

для глубины превращения

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_I}{\partial \tau} &= \text{Le} \frac{\partial^2 y_I}{\partial \xi_I^2}, \\ y_I(0, \xi_I) &= \partial y_I(\tau, \infty) / \partial \xi_I = 0, \\ y_I(\tau, -\sqrt{\delta}) &= y(\tau, 1). \end{aligned} \quad (18)$$

Решение задач (17) и (18) имеет вид

$$v_I(\tau, \xi_I) = \Theta_0^{-1} \frac{(\xi_I + \sqrt{\delta})}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{v(\tau, 1)}{(\tau - z)^{3/2}} e^{-\frac{(\xi_I + \sqrt{\delta})^2}{4(\tau - z)}} dz, \quad (19)$$

$$y_I(\tau, \xi_I) = \frac{(\xi_I + \sqrt{\delta})}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau \text{Le}} \frac{y(\tau \text{Le}, 1)}{(\tau \text{Le} - z)^{3/2}} e^{-\frac{(\xi_I + \sqrt{\delta})^2}{4(\tau \text{Le} - z)}} dz, \quad (20)$$

где $v(\tau, 1)$, $y(\tau, 1)$ — решение внутренней задачи (15) на границе очага при $\xi = 1$ (ниже находятся из (21), (22)).

Таким образом, поля температуры и глубины превращения вдали от очага полностью определены. Первый интеграл системы (15) имеет вид

$$y = -\gamma v. \quad (21)$$

Подставляя (21) в первое уравнение системы (15), после интегрирования получим

$$\frac{1}{(y_0 + 1)} \left\{ \int_0^v \frac{\exp(z)}{1 + \gamma z} dz + \int_0^v \frac{\exp(z)}{y_0 - \gamma z} dz \right\} = - \int_0^\tau \exp(-\Theta_I) d\tau. \quad (22)$$

Время воспламенения определим по максимуму скорости химического тепловыделения

$$\frac{\partial W}{\partial v} = 0, \quad W = -\exp(-\Theta_I - v) \varphi(v), \quad \varphi(v) = (1 + \gamma v)(y_0 - \gamma v).$$

Так как $\Theta_I(\xi, \tau)$ — малая величина вблизи центра разогрева (см. (14)), то воспользуемся разложением

$$W = e^{-(\Theta_I + v)} \varphi(v) = e^{-v} \varphi(v) \left[1 - \Theta_I + \frac{\Theta_I^2}{2} + \dots \right] \approx e^{-v} \varphi(v).$$

В результате

$$\frac{\partial W}{\partial v} = e^{-v} [\varphi(v) - \varphi'(v)] = 0,$$

откуда

$$\gamma^2 v^2 + v(-2\gamma^2 - \gamma y_0 + \gamma) + \gamma y_0 - \gamma - y_0 = 0.$$

Физический смысл, согласно обезразмериванию, имеет отрицательный корень

$$v_m = \frac{2\gamma + y_0 - 1 - \sqrt{4\gamma^2 + (y_0 + 1)}}{2\gamma} \approx -\frac{1}{\gamma} + 1 + O(\gamma). \quad (23)$$

Видим, что при любом соотношении параметров γ и y_0 порядок максимальной температуры определяется только величиной γ .
Обозначив

$$F(\gamma, y_0) = -\frac{1}{(y_0 + 1)} \left\{ \int_0^{v_m} \frac{\exp(z)}{1 + \gamma z} dz + \int_0^{v_m} \frac{\exp(z)}{y_0 - \gamma z} dz \right\}, \quad (24)$$

из (22) для определения времени воспламенения τ_b (времени достижения в центре очага разогрева v_m) имеем

$$F(\gamma, y_0) = \int_0^{\tau_b} \exp[-\Theta_I(\tau, 0)] d\tau.$$

Разлагая экспоненту в ряд и беря интеграл с точностью до главных порядков аналогично [5], для времени воспламенения получаем

$$\tau_b - F(\gamma, y_0) = \beta_N \frac{2}{N+2} \tau_b^{(N+2)/2}, \quad (25)$$

$$\left. \begin{aligned} \beta_N &= -f^N(0) \alpha_N \frac{N+1}{N!!} \left(\frac{2}{\delta}\right)^{\frac{N}{2}} \Theta_0, \\ \alpha_N &= \begin{cases} \sqrt{2/\pi}, & N = 2k + 1, \\ 1, & N = 2k. \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Критические условия воспламенения определяются из условия равенства правых частей (25) и их производных:

$$\begin{aligned} \tau_{b*} &= \frac{N+2}{N} F(\gamma, y_0), \\ \delta_* &= \frac{2(N+2)}{N} F(\gamma, y_0) \left[-f^N(0) \alpha_N \frac{N+1}{N!!} \Theta_0 \right]^{2/N}. \end{aligned} \quad (27)$$

Из (27) видно, что зависимость критического значения параметра Франк-Каменецкого и времени воспламенения от температурного напора и тепловой неоднородности такая же, как и в случае простой реакции нулевого порядка. Все ее особенности показаны в [5]. Влияние автокатализа и выгорания проявляется через функцию $F(\gamma, y_0)$, таким образом получаем

$$\frac{\delta_*}{\delta_{*0}} = \frac{\tau_{b*}}{\tau_{b*0}} = F(\gamma, y_0). \quad (28)$$

Здесь $\delta_{*0} = \frac{2(N+2)}{N} \left[-f(0) \alpha_N \frac{N+1}{N!!} \Theta_0 \right]^{2/N}$, $\tau_{b*0} = \frac{N+2}{N}$ — соответствующие критические характеристики в случае простой реакции. Характерные особенности отношения (28) следуют из анализа функции $F(\gamma, y_0)$.

Учитывая, что для задач теплового воспламенения $\gamma \ll 1$, подставим значение v_m из (23), тогда

$$\begin{aligned} \int_0^{v_m} \frac{\exp(z) dz}{1 + \gamma z} &= e^{v_m} - 1 + \gamma \left[(1 - v_m) e^{v_m} - 1 \right] + 0(\gamma^2) = \\ &= 2e^{-\frac{1}{\gamma} + 1} - 1 - \gamma + 0(\gamma^2) = -1 - \gamma + 0(\gamma^2). \end{aligned} \quad (29)$$

Из второго интеграла в правой части (24) получаем

$$\int_0^{v_m} \frac{\exp(z)}{y_0 - \gamma z} dz = \frac{1}{\gamma} \int_0^{-\frac{1}{\gamma} + 1} \frac{\exp(z)}{\frac{y_0}{\gamma} - z} dz =$$

$$= \frac{1}{\gamma} e^{y_0/\gamma} \left[\text{Ei} \left(-\frac{1}{\gamma} - \frac{y_0}{\gamma} + 1 \right) - \text{Ei} \left(-\frac{y_0}{\gamma} \right) \right],$$

где $\text{Ei}(-x) = \int_{-\infty}^{-x} \frac{e^t}{t} dt$ — интегральная показательная функция [8].

В результате для $F(\gamma, y_0)$ имеем выражение

$$F(\gamma, y_0) = -\frac{1}{1+y_0} \left\{ -\frac{1}{\gamma} e^{y_0/\gamma} \left[\text{Ei} \left(-\frac{1}{\gamma} - \frac{y_0}{\gamma} + 1 \right) - \text{Ei} \left(-\frac{y_0}{\gamma} \right) \right] - 1 - \gamma + O(\gamma^2) \right\}. \quad (30)$$

С учетом малости γ

$$\frac{1}{\gamma} e^{y_0/\gamma} \text{Ei} \left(-\frac{1}{\gamma} - \frac{y_0}{\gamma} + 1 \right) = O(e^{-1/\gamma}),$$

поэтому формулу (30) с точностью до $O(e^{-1/\gamma})$ можно преобразовать:

$$F(\gamma, y_0) = -\frac{1}{1+y_0} \left\{ \frac{1}{\gamma} e^{y_0/\gamma} \text{Ei} \left(-\frac{y_0}{\gamma} \right) - 1 - \gamma + O(\gamma^2) \right\}. \quad (31)$$

Оценка $\text{Ei}(-y_0/\gamma)$ зависит от соотношения y_0 и γ . При слабом автокатализе $y_0 \gg \gamma$, следовательно, $y_0/\gamma \gg 1$ и

$$\frac{1}{\gamma} e^{y_0/\gamma} \text{Ei} \left(-\frac{y_0}{\gamma} \right) = -\frac{1}{y_0} \left[1 - \frac{\gamma}{y_0} + O\left(\frac{\gamma^2}{y_0^2}\right) \right]. \quad (32)$$

Из (31), (32) для области слабого автокатализа получаем

$$F(\gamma, y_0) = F_1(\gamma, y_0) = \frac{1}{y_0} \left[1 - \frac{\gamma}{y_0} (1 - y_0) + O\left(\frac{\gamma^2}{y_0^2}\right) \right]. \quad (33)$$

При $y_0 \rightarrow 1$ $F(\gamma, y_0) \rightarrow 1$, как и для простой реакции нулевого порядка.

В случае сильного автокатализа ($y_0 \ll \gamma \ll 1$)

$$\text{Ei} \left(-\frac{y_0}{\gamma} \right) = \ln \left(C_1 \frac{y_0}{\gamma} \right) - \frac{y_0}{\gamma} + O\left(\left(\frac{y_0}{\gamma}\right)^2\right), \quad (34)$$

где $C_1 = 1,781$ — постоянная Эйлера [8]. Из (31), (34) следует

$$F(\gamma, y_0) = F_2(\gamma, y_0) = -\frac{1}{\gamma(1+y_0)} \left[e^{y_0/\gamma} \ln \left(C_1 \frac{y_0}{\gamma} \right) - \frac{y_0}{\gamma} - \gamma + O\left(\gamma^2, \left(\frac{y_0}{\gamma}\right)^2\right) \right]. \quad (35)$$

Исследование функции $F(\gamma, y_0)$ показывает, что она имеет минимум по γ (рис. 1), положение которого зависит от y_0 . При $y_0 > 0,147$ $\gamma_{\min} < 1$, поэтому для представляющих интерес параметров $\gamma \ll 1$ минимум $F(\gamma, y_0)$ проявляется лишь в области слабого автокатализа. С ростом y_0 минимум F ослабевает и $\gamma_{\min} \rightarrow 0$. При $y_0 = 1$ $\gamma_{\min} = 0$ и с точностью до γ^2 $F(\gamma, 1) = 1$, что соответствует простой реакции.

Наличие минимума связано с двояким влиянием выгорания при автокатализе. Начальное возрастание γ от нуля увеличивает выгорание и способствует автокаталитическому ускорению химической реакции. Однако, начиная с γ_{\min} , скорость химической реакции опять уменьшается в результате значительного выгорания реагента, величина критических

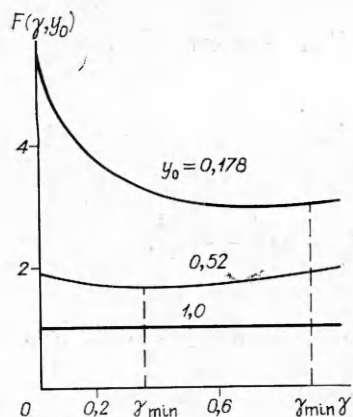


Рис. 1. Зависимость $F(\gamma, y_0)$ при фиксированных y_0 .

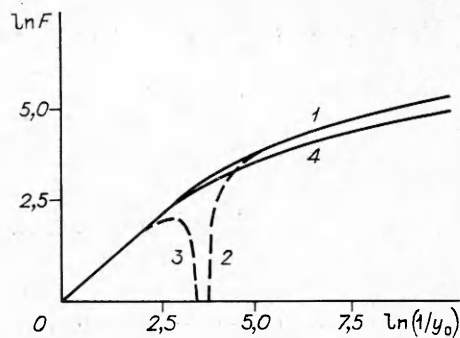


Рис. 2. Зависимость $\ln F$ от $\ln(1/y_0)$.

1 — расчет по (31); 2 — по (35); 3 — по (33); 4 — численный счет $\ln(\delta_*/\delta_{*0})$ исходной задачи при $\Theta_0 = 25$, $\sigma = 0,5$, $Le = 0$, $f(\xi) = e^{-\xi^2}$.

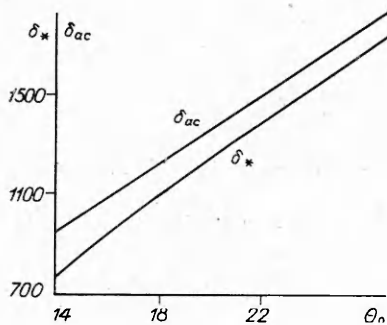


Рис. 3. Зависимости δ_* , $\delta_{ac}(\Theta_0)$ для тетрила.

$\gamma = 0,01515$, $y_0 = 0,175$, $\frac{\sigma}{\Theta_0} = 0,0299$, $f(\xi) = e^{-\xi^2}$.

параметров возрастает. Такое двоякое влияние может проявиться лишь в области слабого автокатализа.

Зависимость $F(\gamma, y_0)$ по y_0 монотонная, однако уменьшение y_0 приводит к резкому возрастанию $F(\gamma, y_0)$. При $y_0 \rightarrow 0$ $F(\gamma, y_0) \rightarrow \infty$. На рис. 2 представлена зависимость $\ln F\left(\ln \frac{1}{y_0}\right)$ при $\gamma = 0,03$.

Видно, что в областях сильного и слабого автокатализа расчет по общей формуле и по упрощенным дает хорошее согласие. Результат численного счета δ_* исходной задачи (5) — (8) удовлетворительно согласуется с теоретическими зависимостями.

В заключение рассмотрим очаговое воспламенение тетрила, физико-кинетические параметры которого [9, 10]: $y_0 = 0,175$, $E = 38$ ккал/моль, $Q = 520$ ккал/см, $c = 0,3$ ккал/(г · К), $\lambda = 0,17$ Вт/(м · К), $k_0 = 10^{15,6}$ 1/с. Приняв $T_0 = 573$ К, получаем $\gamma = 0,01515$, $\sigma/\Theta_0 = 0,0299$. Следовательно, рассматривается область слабого автокатализа. Так как $\gamma \ll y_0$, из (33) имеем $F(\gamma, y_0) \sim 1/y_0 + O(\gamma, (\gamma/y_0)^2)$. Значения критического параметра Франк-Каменецкого, полученные при численном решении задачи (5) — (8) (алгоритм счета описан в [7]) с начальным распределением $\Theta(0, \xi) = \Theta_0[1 - e^{-\xi^2}]$ в сравнении с зависимостью $\delta_{ac}(\Theta_0) = 12\Theta_0/y_0$, полученной по (27), приведены на рис. 3. Видно, что с увеличением Θ_0 численное значение δ_* приближается к асимптотическому. Так, при $\Theta_0 = 14,5$ $\Delta\delta = [(\delta_{ac} - \delta_*)/\delta_{ac}] \cdot 100\% = 22,8\%$, а при $\Theta_0 = 26,2$ отклонение уменьшается до $5,9\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ.— М.: Оборонгиз, 1969.
2. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ.— М.: ГЭИ, 1957.
3. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т. // Докл. АН СССР.— 1963.— 148.— С. 380—388.
4. Буркина Р. С., Вилюнов В. Н. // О возбуждении химической реакции в «горячей точке» // ФГВ.— 1980.— 16, № 4.— С. 75—79.
5. Буркина Р. С., Вилюнов В. Н. // Хим. физика.— 1982.— 1, № 3.— С. 419—422.
6. Князева А. Г., Буркина Р. С., Вилюнов В. Н. // Особенности очагового теплового воспламенения при различных начальных распределениях температуры // ФГВ.— 1988.— 24, № 3.

7. Князева А. Г., Буркина Р. С. // Томск, 1986.— Деп. в ВИНТИ 3.09.86, № 6809—13.
 8. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции.— М.: Наука, 1977.
 9. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г. и др. // ЖФХ.— 1961.— XXXV, № 9.— С. 2083—2089.
 10. Химическая энциклопедия.— М.: Сов. энциклопедия, 1967.— Т. 5.

г. Томск

Поступила в редакцию 16/II 1988,
 после доработки — 15/VI 1988

УДК 541.124

И. Р. Бегиев, А. К. Беликов, В. Г. Нечитайло

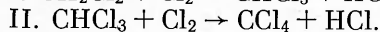
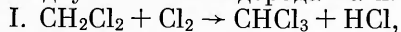
ФОТОТЕПЛОВОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДИХЛОРМЕТАНА И ХЛОРА

Рассмотрен температурный режим при воспламенении смесей дихлорметана и хлора под действием света ртутной лампы. В смесях с концентрацией дихлорметана меньше нижнего концентрационного предела воспламенения реакция протекает в неизотермическом режиме со значительным разогревом смеси. При большей концентрации дихлорметана реакция имеет взрывной характер, смесь воспламеняется. Исследовано ингибирование процесса фотовоспламенения кислородом. Показано, что для описания процесса фотовоспламенения в начальный период можно использовать уравнение для скорости реакции, полученное в предположении квазистационарности активных частиц.

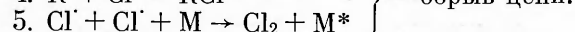
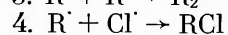
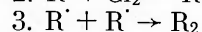
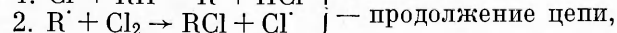
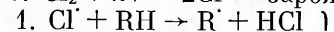
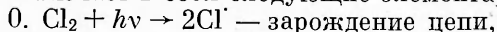
Газовые смеси дихлорметана и хлора способны к распространению пламени. Концентрационные пределы воспламенения, измеренные стандартными методами с использованием в качестве источника зажигания искру высоковольтного индуктора, составляют 16,7 и 52,9 % (по объему) [4]. Взаимодействие между дихлорметаном и хлором, кинетика и механизм которого хорошо изучены, может протекать под действием света с высокой скоростью даже при комнатной температуре. Реакция имеет достаточный тепловой эффект, поэтому в результате высокой скорости процесса реакционная смесь сильно разогревается. Возникает вопрос: не приведет ли интенсивное тепловыделение в смеси к появлению в ней пламени и возникновению горения?

Воспламенение органических соединений с хлором при фотохимическом инициировании реакции к настоящему времени практически не изучено. Исследовались лишь газовые смеси ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ и $\text{ClF} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$) при давлении $p = 105$ Торр под действием короткого импульса УФ-излучения длительностью порядка нескольких микросекунд [2]. В [3, 4] указывалось на возможность воспламенения кислородных смесей метана и водорода в присутствии NO_2 и O_3 при воздействии лазерного импульса.

При хлорировании дихлорметана происходит последовательное замещение двух атомов водорода на хлор:



Каждая из стадий протекает по радикально-цепному механизму, который включает в себя следующие элементарные реакции:



Скорость изменения концентраций активных частиц определяется уравнениями

$$\frac{d[\text{Cl} \cdot]}{d\tau} = W_i + k_2 [\text{R} \cdot] [\text{Cl}_2] - k_1 [\text{Cl} \cdot] [\text{RH}] - k_4 [\text{Cl} \cdot] [\text{R} \cdot] - 2k_5 [\text{Cl} \cdot]^2 [\text{M}], \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{R} \cdot]}{d\tau} = k_1 [\text{Cl} \cdot] [\text{RH}] - k_2 [\text{R} \cdot] [\text{Cl}_2] - 2k_3 [\text{R} \cdot]^2 - k_4 [\text{Cl} \cdot] [\text{R} \cdot], \quad (2)$$