

ОСОБЕННОСТИ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЯВЛЕНИЙ В РЕАКЦИИ ФТОРА С ВОДОРОДОМ

Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, bgbrav@icp.ac.ru

На примере реакции фтора с водородом исследованы особенности протекания реакции с энергетическим разветвлением и механизмом торможения конечным продуктом. Показано, что для таких реакций входение в область самовоспламенения, определяемую статическими условиями (концентрацией реагентов, давлением, температурой), за счет изменения давления смеси может сопровождаться либо не сопровождаться ее самовоспламенением. Параметром, определяющим тот или иной характер поведения конкретной смеси, является скорость изменения давления смеси. Обоснована технология быстрого (в секундном диапазоне) приготовления фтороводородных смесей с минимальной наработкой фтористого водорода.

Ключевые слова: энергетическое разветвление, пределы самовоспламенения, ингибирование продуктом реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Многолетний опыт работы с фтороводородными смесями, используемыми в импульсных химических HF-лазерах, убедил нас в том, что поведение смесей сильно зависит от характеристик возмущающих воздействий. Например, резкое снижение давления исходной смеси часто сопровождается ее взрывом, тогда как при плавном снижении давления взрывной режим может вообще не реализоваться. В работе [1] мы высказали гипотезу, что для реакции F_2 с H_2 , протекающей по механизму с энергетическим разветвлением, положение области самовоспламенения определяется не только статическими параметрами системы (давлением, температурой, составом смеси), но и динамическими характеристиками внешнего воздействия на систему (скоростью изменения давления, температуры, состава смеси), переводящего ее в область самовоспламенения. Влияние параметров внешнего воздействия на предельную область мы связали с наличием сильной отрицательной обратной связи между наработкой продукта реакции (HF), эффективно уводящего колебательную энергию из системы, и скоростью реакции. Приготовление смесей при одновременном напуске реагентов в реактор также может сопровождаться входением их в область самовоспламенения, определяемую текущими концентрациями компонентов системы (F_2 , H_2 , O_2 , HF). Вследствие этого реакция ускоряется, накапливается HF, область самовоспламенения, сильно зависящая от концент-

рации HF, «сужается», и в результате смесь может оказаться вне области самовоспламенения. При некоторой скорости напуска область самовоспламенения может трансформироваться таким образом, что смесь будет оставаться стабильной в ходе всего процесса напуска. Поиск решений проблемы быстрого и безопасно приготовления рабочих смесей для мощных импульсных химических лазеров на основе реакции фтора с водородом до сих пор остается актуальным [2].

Данная работа состоит из двух частей — экспериментальной и теоретической. В первой части экспериментально изучается процесс «быстрого» (в секундном диапазоне) приготовления смесей и определяются некоторые необходимые в следующей части количественные характеристики реакции и процесса смешения. В теоретической части с использованием известной схемы реакции анализируются особенности, возникающие при напуске в реактор и откачивании из реактора фтороводородных смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для быстрого приготовления смесей использовали технологию, в основе которой лежат два главных момента: скорость движения рабочей смеси по напускному тракту всюду должна превышать скорость нормального горения; быстрота смешения реагентов обеспечивается за счет разделения их на множество перемежающихся струй. Подходящим в техноло-

гическом отношении оказался смеситель на основе структуры из чередующихся отверстий, работающих в течение всего времени напуска в критическом режиме. В этом случае скорость газов на выходе из отверстий равна скорости звука; расход газов определяется давлением перед смесителем и не зависит от меняющегося в процессе напуска давления в реакторе; обеспечивается повышенная степень турбулентности в зоне смешения, что интенсифицирует смешение газов в потоке. При этом характерный размер структуры (расстояние между соседними отверстиями) должен быть достаточно малым, чтобы исключить возможность образования отрывного циркуляционного течения, способствующего стабилизации пламени за счет переноса тепла и активных центров к свежей смеси обратными токами. Смеситель был изготовлен из нержавеющей стали и состоял из 50 капилляров с внешним диаметром 1 мм и внутренним 0,3 мм, плотно упакованных в трубку с внутренним диаметром 8 мм. Через капилляры подавали «предсмесь» $\text{H}_2 + \text{He}$, через промежутки между ними — «предсмесь» $\text{F}_2 + \text{O}_2 + \text{He}$. «Предсмеси» поступали в смеситель из расходных баков объемом 6 л каждый через электроклапаны с регулируемой длительностью включения (в опытах — 0,6 и 1,2 с). Давления в расходных баках (≈ 1 атм) подбирали так, чтобы расходы «предсмесей» были одинаковыми (по $\approx 0,4$ (л·атм)/с). Напуск производили в реактор объемом 3 л (внутренний диаметр 11 см) с окнами из CaF_2 . За количеством образовавшегося при этом HF следили спектроскопически по сигналу поглощения на линии $\text{R}_1(1)$ HF. Чувствительность методики определения HF была не хуже 0,1 Торр.

В исходном фторе в виде примеси присутствовало $\approx 0,5$ % фтористого водорода. Для очистки F_2 от HF использовали фильтр, содержащий NaF. Это позволило уменьшить количество HF до 0,05 %. Как показали расчеты, такое количество HF практически не влияет на полученные результаты.

Чтобы устранить самовоспламенение смеси в реакторе, его предварительно заполняли буферным газом. Критическое давление p^* , т. е. минимальное давление, при котором напускаемая смесь не воспламенялась, сильно зависело от рода буферного газа (см. табл. 1). Критическое давление определяли как среднее значение давления в ближайших экспериментальных точках, одна из которых отвеча-

Таблица 1

Буферный газ	p^* , Торр
He	28,5
N_2	17
CO_2	2,5
C_5F_{12}	3

ла взрывному, другая — невзрывному режиму реакции. Погрешность определения p^* составляла не более 6 %. Для приготовления смесей использовали «предсмеси» 50 % $\text{F}_2 + 10$ % $\text{O}_2 + 40$ % He и 15 % $\text{H}_2 + 85$ % He при равном расходе. При $p < p^*$ в ходе напуска происходило самовоспламенение смеси, сопровождаемое свечением в видимой области спектра. Время задержки самовоспламенения (наблюдалось с помощью ФЭУ) зависело от давления буферного газа. В качестве примера в табл. 2 приведены данные по задержкам воспламенения при напуске стандартной смеси 25 % $\text{F}_2 + 5$ % $\text{O}_2 + 7,5$ % $\text{H}_2 + 62,5$ % He в реактор, предварительно заполненный гелием.

При давлении буферного газа больше критического в процессе напуска смеси в реактор происходило образование некоторого количества HF. Это количество зависело от превышения давления буферного газа над критическим, от конечного давления в реакторе, состава смеси и в опытах обычно составляло $0,1 \div 0,3$ Торр.

Плавное понижение давления приготовленной смеси (характеристическое время понижения ≈ 10 с) не приводило к ее самовоспламенению. В то же время взрыв смеси можно было вызвать в любой момент при подходящем увеличении скорости снижения давления.

После напуска образование HF в смеси продолжалось за счет медленной реакции. Типичная скорость наработки фтористого водоро-

Таблица 2

p_{He} , Торр	Время задержки самовоспламенения, мс	
	Эксперимент	Расчет
0	50	96
19	80	139
23	100	151
26,5	180	173
34	∞	∞

да составляла $W \approx 10^{-2}$ Торр/мин. Из скорости наработки HF вне области самовоспламенения определяли константу скорости зарождения цепей. Известно [3], что при комнатной температуре цепи зарождаются гетерогенно при соударении молекул F_2 со стенкой. В этом случае $W = k_0[F_2]\nu$, где k_0 — константа скорости гетерогенного зарождения, $\nu = k_2[F_2]/(k_3^H + k_3^F k_2[F_2]/k_1[H_2])[O_2][M]$ — длина цепи (о константах скорости см. далее). Используя полученные в опытах значения W , нашли, что $k_0 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$.

РАСЧЕТ

Схема реакции F_2 с H_2 включает следующие основные процессы:

0. $F_2 + \text{стенка} \rightarrow F + F_s$,
 $k_0 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$;
1. $F + H_2 \rightarrow HF(v) + H$,
 $k_1 = 2 \cdot 10^{-11} \exp(1600\theta_1) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$;
2. $H + F_2 \rightarrow HF(v) + F$,
 $k_2 = 3,6 \cdot 10^{-12} \exp(2400\theta_1) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$;
3. $H, F + O_2 + M \rightarrow HO_2, FO_2 + M$,
 $k_3^H = 2,6 \cdot 10^{-32} \theta_2 \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$, $M = \text{He}$,
 $k_3^F = 6 \cdot 10^{-32} \theta_2 \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ для остальных газов,
 $k_3^F = 8 \cdot 10^{-33} \theta_2 \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$, $M = \text{He}$;
4. $H, F + \text{стенка} \rightarrow \text{гибель}$,
 $k_4^H, k_4^F = 5 \text{ с}^{-1}$;
5. $H_2(v) + F_2 \rightarrow H + HF + F$,
 $k_5 = 2,3 \cdot 10^{-19} \exp(4500\theta_1) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$;
6. $HF(v) + H_2(v') \rightarrow HF(v-1) + H_2(v'+1)$,
 $k_6 = 0,5 \cdot 10^{-12} \exp(580\theta_1) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$,
 $v = 1, v' = 0$;
7. $H_2(v) + M \rightarrow H_2(v-1) + M$,
 $k_7 = 2,2 \cdot 10^{-17} \exp(3900\theta_1) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$,
 $M = \text{He}, v = 1$,
 $k_7 = 1,2 \cdot 10^{-16} \exp(2650\theta_1) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$,
 $M = H_2, v = 1$;
8. $HF(v) + HF \rightarrow HF(v-1) + HF$,
 $k_8 = 1,4 \cdot 10^{-12} (0,16\theta_2^{-1} + 0,84\theta_2^2) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $v = 1$;
9. $H_2(v) + \text{стенка} \rightarrow H_2(v-1)$,
 $k_9 = 5 \text{ с}^{-1}$, $v = 1$;
10. $HF(v) + \text{стенка} \rightarrow HF(v-1)$,
 $k_{10} = 400 \text{ с}^{-1}$, $v = 1$;
11. $HF(v) \rightarrow HF(v-1) + h\nu$,
 $k_{11} = 189 \text{ с}^{-1}$, $v = 1$.

В приведенной схеме реакция 0 — зарож-

дение цепи, 1 и 2 — продолжение цепи, 3 и 4 — обрыв цепи, 5 — разветвление цепи, 6 — $v-v$ -обмен между молекулами HF и H_2 , 7–11 — дезактивация колебательно возбужденных молекул в объеме и на стенке, v, v' — номера колебательных уровней. В выражениях для констант скорости $\theta_1 = 0,5(1/T_0 - 1/T)$, $\theta_2 = T_0/T$, $T_0 (= 300 \text{ К})$ — начальная температура.

Пусть в реакторе концентрация частиц смеси изменяется со скоростью $S = \frac{d[M]}{dt}$ (величина S пропорциональна скорости изменения давления смеси). При напуске смеси в реактор $[M] = [M]_{mix} + [M]_0$, где $[M]_0$ — концентрация буферного газа, $[M]_{mix}$ — концентрация частиц, поступивших через смеситель. При откачивании приготовленной смеси из реактора $[M] = [M]_{mix}$. Введем доли $a_1 = [F_2]/[M]_{mix}$, $a_2 = [H_2]/[M]_{mix}$, $a_3 = [O_2]/[M]_{mix}$. Исходя из схемы процессов 0–11, можно записать систему кинетических уравнений:

$$\frac{d[H]}{dt} + \frac{d[F]}{dt} = k_0[F_2] + 2k_5[F_2][H_2] \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} - (k_3^H[H] + k_3^F[F])[O_2][M] - k_4^H[H] - k_4^F[F] + (1-r)S \frac{[H] + [F]}{[M]}, \quad (1)$$

$$\frac{d[HF]}{dt} = 2k_2[H][F_2] + (1-r)S \frac{[HF]}{[M]}, \quad (2)$$

$$\frac{d[F_2]}{dt} = -k_2[H][F_2] + a_1 S, \quad (3)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -k_2[H][F_2] + a_2 S, \quad (4)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = a_3 S, \quad (5)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = S, \quad (6)$$

$$[H_2] \frac{d\varepsilon}{dt} + [HF] \frac{d\varepsilon_1}{dt} = 2k_2[H][F_2](\varepsilon_0 - \varepsilon_1) - (k_7[H_2][M] + k_9[H_2])\varepsilon - (k_8[HF]^2 + (k_{10} + k_{11})[HF])\varepsilon_1 - ra_2 S\varepsilon, \quad (7)$$

$$c[M] \frac{dT}{dt} = 2k_2[H][F_2]Q \left(1 - \frac{\varepsilon_0 q}{Q}\right) + \\ + q(k_7[H_2][M]\varepsilon + k_8[HF]^2\varepsilon_1) - \\ - c[M](T - T_0) \left(rS + \frac{1}{\tau}\right). \quad (8)$$

Здесь ε_0 — среднее число колебательных квантов, приходящихся на молекулу HF при образовании ее в элементарных стадиях 1 и 2; ε , ε_1 — средние числа колебательных квантов на одной молекуле H_2 и HF соответственно; $\varepsilon/(1 + \varepsilon)$ — доля молекул H_2 на колебательных уровнях $v > 0$; Q — тепловой эффект реакции; q — величина колебательного кванта молекул H_2 и HF (колебательные кванты молекул H_2 и HF близки, для простоты принимаем их равными); c — теплоемкость смеси; τ — характеристическое время теплоотвода в стенку; $r = 1$ в случае напуска смеси в реактор и $r = 0$ в случае откачивания смеси из реактора.

Полагали, что 1) $k_1[F][H_2] = k_2[H][F_2]$; это допущение оправдано при $\nu \gg 1$ (наиболее интересный для рассмотрения случай); 2) между молекулами HF и H_2 существует колебательное равновесие ввиду быстрого обмена колебательной энергией между ними; в этом случае $\varepsilon/(1 + \varepsilon) \exp(\Delta E/RT) = \varepsilon_1/(1 + \varepsilon_1)$, где ΔE — дефект резонанса процесса (6); 3) тепловой эффект реакции обусловлен процессами 1 и 2 (пренебрежение тепловыми эффектами в других процессах оправдано при $\nu > 1$). Принимали $\varepsilon_0 = 3,3$, $Q = 64,2$ ккал/моль, $q = 11,2$ ккал/моль, $\tau = 3$ с при давлении смеси, равном атмосферному давлению.

Система уравнений (1)–(8) позволяет прогнозировать поведение фтороводородных смесей при изменении их давления. Ниже мы анализируем поведение смесей при напуске их в реактор, и в зависимости от скорости повышения давления в нем находим области безопасного напуска и напуска, сопровождающегося самовоспламенением; также мы анализируем поведение смесей, первоначально находящихся выше второго предела самовоспламенения, при понижении их давления и в зависимости от скорости понижения находим области, где снижение давления сопровождается и не сопровождается взрывом.

Устойчивость фтороводородных смесей при повышении их давления. Этот случай отвечает напуску смеси в реактор ($S > 0$, $r = 1$). Члены $-a_2 S \varepsilon$ и $-(T - T_0)S$ в уравнениях (7), (8)

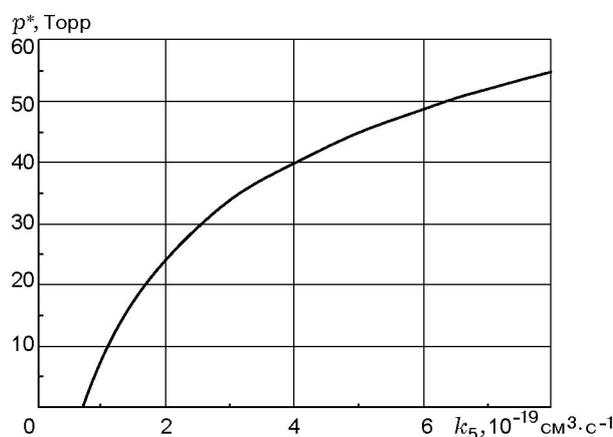


Рис. 1. Влияние константы скорости разветвления на критическое давление буферного газа:

смесь 25 % F_2 + 5 % O_2 + 7,5 % H_2 + 62,5 % He; скорость повышения давления — 0,31 атм за 1,2 с; буферный газ — He

отвечают охлаждению соответственно колебательных и поступательных степеней свободы газа в реакторе за счет поступления свежих порций смеси из смесителя. В расчетах в соответствии с экспериментом полагали скорость поступления смеси в реактор постоянной: $S = ([M]_{fin} - [M]_0)/\Delta t$, где $[M]_{fin}$ — конечная концентрация частиц в реакторе, Δt — время напуска смеси. Считали, что смесь, выходящая из смесителя, не содержит фтористого водорода.

Вначале из сопоставления экспериментальных и расчетных данных для критического давления He определяли константу скорости разветвления k_5 , поскольку в настоящее время она определена недостаточно точно: известные из литературы значения k_5 меняются в широком диапазоне — от $2 \cdot 10^{-20}$ [4] до $(1 \div 5) \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [5]. При расчете p^* принимали, что давление в реакторе, как и в эксперименте, повышается на 0,31 атм за 1,2 с за счет напуска смеси состава 25 % F_2 + 5 % O_2 + 7,5 % H_2 + 62,5 % He. Используя систему уравнений (1)–(8), находили значение p^* в зависимости от значения константы скорости разветвления. Результаты расчетов представлены на рис. 1. Экспериментальному значению критического давления He с учетом погрешности его определения отвечает значение $k_5 = (2,2 \div 2,5) \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Полученное значение константы скорости разветвления лучше всего согласуется со значением $k_5 = (1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [6]. Оценим диапазон возможных значений константы k_5 , обусловленный по-

грешностями определения и неточным знанием констант скорости, входящих в систему уравнений (1)–(8). Гетерогенные процессы, неопределенность в скоростях которых может достигать порядка и даже более, как показывают расчеты, не влияют на значение k_5 . Так, вариации констант в диапазонах $k_4 = 0,1 \div 1000$, $k_9 = 1 \div 100$, $k_{10} = 40 \div 4000$ приводят к изменению рассчитанного значения k_5 менее чем на 1 %. Если принять, что типичная погрешность определения констант скорости элементарных процессов ≤ 30 %, то ошибка расчета, связанная с погрешностью k_1 , не превышает $4 \div 6$ %, связанная с погрешностью констант k_2, k_3, k_8 — $20 \div 30$ % и с k_7 — $1 \div 2$ %. Значение k_5 зависит от скорости теплоотвода, которая точно неизвестна. В условиях экспериментов теплоотвод происходит в нестационарных условиях и смешение в реакторе сопровождается турбулентным движением среды. Все это может приводить к ускорению теплопередачи к стенке реактора. Уменьшение в расчетах характеристического времени теплоотвода в 2, 3 и 9 раз приводит к увеличению расчетного значения k_5 в 1,1; 1,18 и 1,8 раза соответственно. Из сказанного можно заключить, что значение k_5 не выходит за пределы диапазона $10^{-19} \div 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ даже в том случае, когда возможные погрешности складываются самым неблагоприятным образом. В дальнейших расчетах принимали $k_5 = 2,3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Расчеты показали, что для каждого значения давления буферного газа существуют две области, определяемые скоростью повышения давления смеси, составом поступающей смеси и конечным давлением газа в реакторе: область, отвечающая безопасному приготовлению смесей, и область, в которой напуск смесей сопровождается их взрывом. На рис. 2 представлены пределы взрыва в зависимости от скорости повышения давления смеси (S) и доли фтора в напускаемой смеси (a_1) при типичных для химических лазеров значениях отношений $a_2/a_1 = 0,3$, $a_3/a_1 = 0,2$ для различных давлений (p_0) буферного газа (He) и различных конечных давлений смеси (p_{fin}). Слева от кривых расположена область безопасного приготовления смесей, справа — область, в которой смесь при напуске самовоспламеняется. При достаточно «медленном» напуске стабилизация смеси по отношению к обусловленному энергетическим разветвлением самовоспламенению обеспечивается накоплением HF в ходе

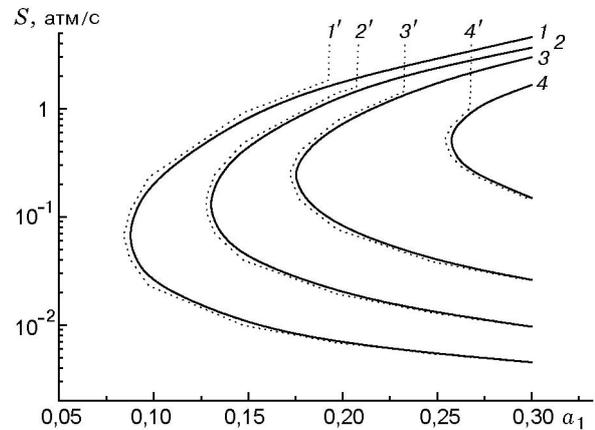


Рис. 2. Пределы взрыва в зависимости от скорости повышения давления смеси и доли фтора в напускаемой смеси:

1–4 — $p_{fin} = 0,35$ атм; 1'–4' — $p_{fin} = 0,15$ атм; 1, 1' — $p_0 = 0$, 2, 2' — $p_0 = 7,5$ Торр, 3, 3' — $p_0 = 15$ Торр, 4, 4' — $p_0 = 30$ Торр; буферный газ — He; $a_2/a_1 = 0,3$, $a_3/a_1 = 0,2$; совпадающие участки кривых 1–4 и 1'–4' разнесены для наглядности; область взрыва — справа

реакции в течение напуска смеси. При «быстром» напуске HF не успевает нарабатываться. Однако если конечное давление приготовленной смеси выше предельного, то самовоспламенения в дальнейшем не происходит. Если же конечное давление смеси отвечает области самовоспламенения, то далее могут реализоваться две возможности: реакция останавливается при конечной глубине превращения реагентов за счет HF, образующегося уже после напуска; реакция протекает до конца. На рис. 2 первой возможности отвечает напуск смеси до давления $p_{fin} = 0,35$ атм (кривые 1–4, предельное давление, рассчитанное без учета HF, составляет $\approx 0,5$ атм). Видно, что область самовоспламенения ограничена и со стороны «медленных» (нижняя граница), и со стороны «быстрых» напусков (верхняя граница) и имеет вид полуострова. При значениях a_1 меньше значений, отвечающих мысу полуострова, напуск смесей становится безопасным вне зависимости от его скорости. Вторая возможность реализуется при напуске смеси до конечного давления $p_{fin} = 0,15$ атм (кривые 1'–4'). Видно, что в этом случае «быстрое» приготовление смесей возможно не всегда: при содержании F_2 в напускаемой смеси, превышающем некоторое значение, смеси взрываются всегда. На рис. 3 представлены области значений p_{fin} (справа от кривых 1–4) в зависимости от параметров

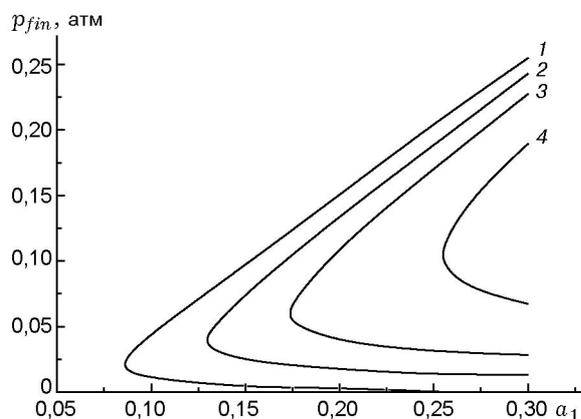


Рис. 3. Области значений p_{fin} , в которых «быстрое» приготовление смесей неосуществимо (справа от кривых):

$a_2/a_1 = 0,3$, $a_3/a_1 = 0,2$; 1 — $p_0 = 0$, 2 — $p_0 = 7,5$ Торр, 3 — $p_0 = 15$ Торр, 4 — $p_0 = 30$ Торр; буферный газ — He

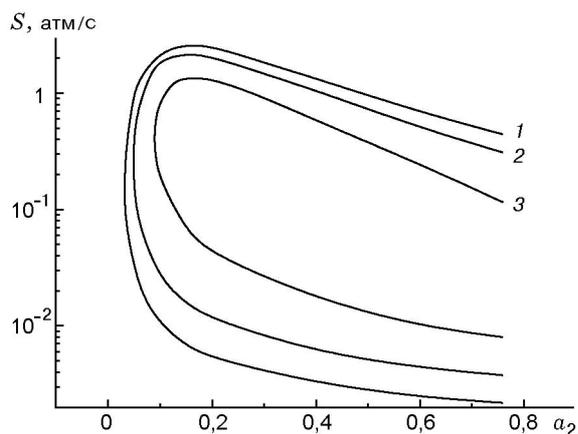


Рис. 4. Пределы взрыва в зависимости от скорости повышения давления смеси и доли водорода в напускаемой смеси:

$a_1 = 0,2$, $a_3/a_1 = 0,2$, $p_{fin} = 0,35$ атм; 1 — $p_0 = 7,5$ Торр, 2 — $p_0 = 15$ Торр, 3 — $p_0 = 30$ Торр; буферный газ — He; область взрыва — справа

a_1 и p_0 при $a_2/a_1 = 0,3$, $a_3/a_1 = 0,2$, в которых «быстрый» напуск смеси всегда приводит к ее самовоспламенению.

На рис. 4 приведены пределы взрыва в зависимости от скорости повышения давления S и доли водорода a_2 в напускаемой смеси при $a_1 = 0,2$, $a_3/a_1 = 0,2$ для разных давлений буферного газа. Видно, что и в этом случае существует (в координатах $a_2 - S$) полуостров самовоспламенения. Особенность полуострова — сужение его при больших концентрациях H_2 . Это обусловлено увеличением пери-

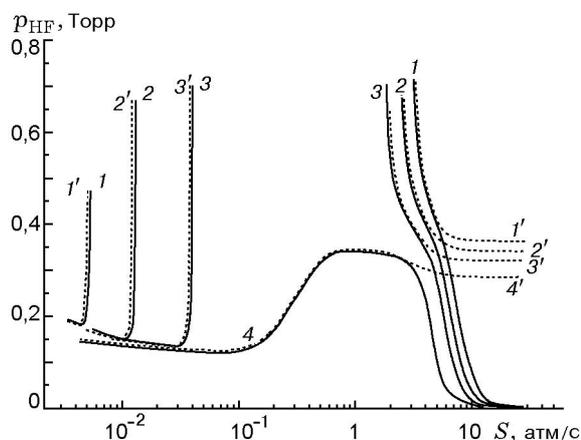


Рис. 5. Количество HF, образующегося при напуске смеси, в зависимости от скорости повышения давления смеси, давления буферного газа и конечного давления смеси:

состав смеси 25 % F_2 + 5 % O_2 + 7,5 % H_2 + 62,5 % He; 1-4 — $p_{fin} = 0,55$ атм, 1'-4' — $p_{fin} = 0,35$ атм; 1, 1' — $p_0 = 0$, 2, 2' — $p_0 = 7,5$ Торр, 3, 3' — $p_0 = 15$ Торр, 4, 4' — $p_0 = 30$ Торр; буферный газ — He; совпадающие участки кривых 1-4 и 1'-4' разнесены для наглядности

ода индукции самовоспламенения за счет снижения величины среднего кванта, увеличения теплоемкости смеси и ускорения гибели активных центров с ростом концентрации H_2 .

Количество HF, образующегося при напуске смеси в реактор, зависит от ряда факторов, в частности от начального давления буферного газа, скорости повышения давления смеси, состава напускаемой смеси, конечного давления в реакторе. На рис. 5 для примера приведены рассчитанные парциальные давления фтористого водорода по окончании напуска в реактор смеси состава 25 % F_2 + 5 % O_2 + 7,5 % H_2 + 62,5 % He в зависимости от скорости повышения давления смеси и давления буферного газа для двух значений конечного давления газовой смеси в реакторе. Видно, что при $p_{fin} = 0,55$ атм (примерно на 10 % превышает предельные давления, рассчитанные для смесей без учета HF) количество образующегося HF уменьшается с удалением от границ области самовоспламенения. При «быстром» напуске смесей (за время порядка периода индукции самовоспламенения или меньше) фтористый водород образуется в пренебрежимо малых количествах (парциальное давление в конце напуска $< 10^{-3}$ Торр). При «медленном» напуске с удалением от границы области самовоспла-

менения количество образующегося HF практически перестает зависеть от скорости напуска (см. левую часть рис. 5). При больших временах напуска (порядка нескольких десятков секунд и более) количество фтористого водорода снова возрастает за счет «медленной» реакции, инициируемой гетерогенным зарождением. При прочих равных условиях количество HF возрастает с уменьшением давления буферного газа. В случае $p_{fin} = 0,35$ атм количество образующегося фтористого водорода при «медленном» напуске смеси такое же. При малых временах напуска (правая часть рис. 5) HF в основном образуется уже после окончания напуска в количестве, достаточном для остановки реакции. При стандартных условиях опытов (напускаемая смесь 25 % F₂+5 % O₂+7,5 % H₂ + 62,5 % He, буферный газ — He, $p_0 = 30$ Торр, скорость подъема давления в реакторе 0,31 атм за 1,2 с) при напуске образуется 0,2 Торр HF. При конечном давлении в реакторе 0,55 атм этому отвечает выгорание 0,3 %, а при 0,35 атм — 0,55 % недостающего реагента. Относительное выгорание будет уменьшаться (обратно пропорционально) с возрастанием конечного давления газовой смеси в реакторе.

Времена задержек самовоспламенения смесей, рассчитанные при давлении буферного газа (He) меньше критического, приведены в табл. 2 и, как видно, удовлетворительно согласуются с экспериментальными задержками.

В завершение этого параграфа следует отметить, что существует широкий диапазон условий, при которых напуск фтороводородных смесей в реактор не сопровождается не только взрывом смесей, но и сколько-нибудь заметным выгоранием реагентов. Найденное значение k_5 позволяет количественно описать все экспериментальные результаты по смещению (необходимые давления буферных газов, количество образующегося при смешении фтористого водорода, задержки самовоспламенения смесей) при использовании известных из литературы данных о процессах, входящих в схему реакции.

Устойчивость фтороводородных смесей при понижении их давления. На практике этот случай реализуется при откачивании смеси из реактора ($S < 0$, $r = 0$). В расчетах полагали $S = -[M]/\tau_1$, где τ_1 — характеристическое время откачки реактора. Считали, что исходная смесь не содержит фтористого водорода и начальное давление смеси несколько выше (на 1 %) давления на верхнем пределе само-

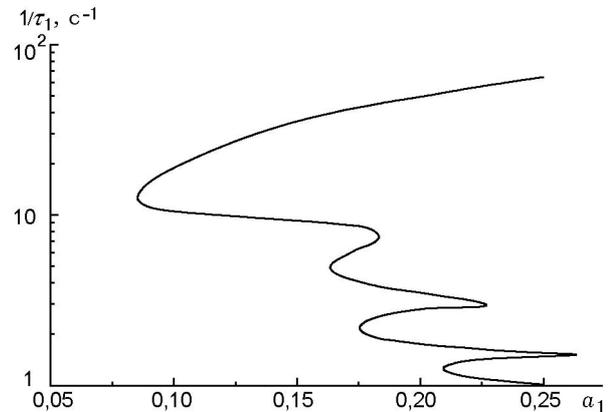


Рис. 6. Пределы взрыва в зависимости от скорости понижения давления и доли фтора в смеси: $a_2/a_1 = 0,3$, $a_3/a_1 = 0,2$; область взрыва — справа

воспламенения p_{lim} , определяемого в соответствии со схемой реакции соотношением $p_{lim} = 4\varepsilon_0 k_2 k_5 a_1^2 / (k_3^H + k_3^F k_2 a_1 / k_1 a_2) k_7 a_3$.

Расчеты показали, что поведение смесей (взрыв, отсутствие взрыва) при понижении давления определяется величиной τ_1 и составом смесей. Случай с понижением давления смеси имеет особенности по сравнению со случаем, когда давление смеси повышается. На рис. 6 для примера представлены пределы взрыва в зависимости от скорости понижения давления смесей $1/\tau_1$ и доли фтора a_1 при $a_2/a_1 = 0,3$, $a_3/a_1 = 0,2$. Видно, что поведение смесей в рассматриваемом случае сходно с поведением их при напуске (см. рис. 2) в том смысле, что существует полуостров самовоспламенения, однако в отличие от случая с напуском он имеет сильно изрезанную «береговую» линию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Картина предельных явлений в реакции фтора с водородом сложна. Как показывают эксперименты и проведенный анализ, вхождение в область самовоспламенения, определяемую статическими условиями (концентрацией реагентов, давлением, температурой), за счет изменения давления смеси может сопровождаться либо не сопровождаться ее самовоспламенением. Главным параметром, определяющим тот или иной характер поведения конкретной смеси, является скорость изменения ее давления. Причина обнаруженных особенностей предельных явлений заключается в высо-

кой стабилизирующей роли конечного продукта (HF), эффективно способствующего уходу колебательной энергии из системы и тем самым подавляющего энергетическое разветвление.

Из данных опытов по быстрому приготовлению фтороводородных смесей (в секундном интервале) определена константа скорости разветвления $k_5 = 2,3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Чернышев Ю. А. Об устойчивости фторводородных смесей к цепному самовоспламенению // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 2. С. 30.
2. Bravij B. G., Vasiliev G. K., Kirianov V. I., et al. Pulsed chemical hydrogen fluoride lasers: problems, developments, and applications // BRAS Physics / Suppl. Phys. of Vibrations. 1996. V. 60, N 2. P. 101.
3. Бокун В. Ч., Чайкин А. М. Кинетика реакции фтора с водородом над вторым пределом воспламенения // Reaction Kinetics and Catalysis Lett. 1975. V. 3, N 3. P. 277.
4. Капралова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М. Константы скорости некоторых реакций колебательно возбужденных молекул водорода в реакции фтора с водородом // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197, № 3. С. 624.
5. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Чернышев Ю. А. Количественное исследование энергетического разветвления в реакции $\text{H}_2(\text{D}_2) + \text{F}_2$ // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 6. С. 1118.
6. Оркин В. Л., Чайкин А. М. Термометрическое определение константы скорости реакции колебательно-возбужденного водорода с молекулярным фтором // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, № 6. С. 1367.

Поступила в редакцию 5/II 2002 г.