

**ЦЕПОЧЕЧНО-ТЕПЛОВОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ  
В СМЕСЯХ  $H_2 - Cl_2$**

*A. A. Борисов, С. М. Когарко, Г. И. Скачков*

(Москва)

Приближенный метод решения системы кинетических дифференциальных уравнений совместно с уравнением теплового баланса для цепной неразветвленной экзотермической реакции, протекающей в адабатических условиях, дан в работе [1]. Полученная в аналитическом виде зависимость между задержкой воспламенения  $\tau$ , константами скоростей элементарных реакций и теплофизическими параметрами горючей смеси может быть использована для изучения количественных кинетических характеристик реагирующей системы. На основании экспериментального исследования в широком температурном диапазоне термического воспламенения смесей  $CH_4 + Cl_2$  была рассчитана константа распада молекулярного хлора. Естественно ожидать, что определение константы диссоциации  $Cl_2$  по двум или нескольким взрывным реакциям хлорирования других веществ может существенно уменьшить ошибку вычислений, в значительной степени связанную с неточностью далекой температурной экстраполяции констант скоростей реакций элементарных стадий процесса. Кинетические схемы хлорирования метана и водорода, приводимые в литературе, вполне идентичны. Поэтому в настоящей работе было проведено исследование зависимости задержек воспламенения от температуры в хлоро-водородо-argonовых смесях в том же температурном диапазоне и в условиях, аналогичных условиям проведения опытов в смесях метана с хлором [1].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Экспериментальное исследование условий воспламенения смесей водорода с хлором осуществлялось в диапазоне температур от 600 до  $1400^\circ K$ . Задержки воспламенения (рис. 1) длительностью от  $10^{-2}$  до 5 сек измерялись в перепускной установке, состоящей из двух сосудов, изготовленных из нержавеющей стали (перепускного и реакционного объемом 2 и 0,4 л) и разделенных между собой. Заранее перемещенная горючая смесь определенного состава набиралась в перепускной сосуд и затем частично перебрасывалась быстродействующим электромагнитным клапаном в реакционный сосуд, откаченный и нагретый до известной температуры. За протеканием процесса воспламенения следили по фоторегистрации показаний оптического индикатора давления, вмонтированного в стенке реакционного сосуда.

Для исследования задержек воспламенения  $\tau \leq 10^{-2}$  сек применялась ударная труба. Воспламенение горючей смеси осуществлялось в отраженных от торца трубы ударных волнах. Начало отсчета времени  $\tau$  соответствовало моменту прихода ударной волны на торец. Момент воспламенения в газе около торца определялся по записи свечения реакции, а в качестве регистрирующего прибора использовался фотоумножитель ФЭУ-19. Сигналы от пьезодатчика давления и ФЭУ-19 подавались на 2-лучевой катодный осциллограф. Применявшаяся методика измерения скорости падающей волны, а также расчета температур и давлений в отраженной ударной волне, опубликована в работе [2].

Для получения длительных задержек воспламенения (до нескольких сотых долей секунды) использовалось «сшивание» контактной поверхности, исключающее повторное отражение ударных волн при прохождении их через поверхность контактного разрыва. Качество «сшивания» контролировалось по записи показаний измерителя давлений ИД-2И с датчиком ДД-10, вмонтированного в торцевой части трубы. Как показано в работе [1], метод «сшивания» контактной поверхности позволяет получать в отраженных ударных волнах времена стационарного состояния длительностью до 20—30 мкsec.

Были исследованы смеси следующего состава:  $0,25\text{H}_2+0,25\text{Cl}_2+0,5\text{Ar}$  и  $0,1\text{H}_2+0,1\text{Cl}_2+0,8\text{Ar}$  (рис. 2). Водород и аргон брались из баллонов, а хлор был получен в лабораторных условиях окислением соляной кислоты. Известно, что очищенный от влаги хлор практически не реагирует с железом. Однако в процессе проведения опытов было обнаружено некоторое поглощение хлора стальными стенками ударной трубы, которое заметно влияло на результаты измерений. Степень поглощения возрастила с увеличением количества опытов, проводимых непрерывно на установке. Промывание камеры низкого давления горячим раствором щелочи резко уменьшало в последующем поглощение хлора.

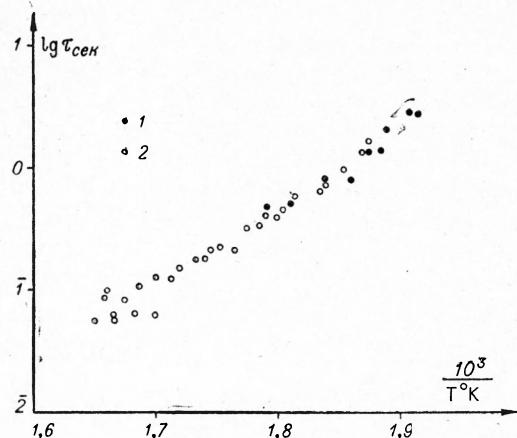


Рис. 1. Зависимость задержки воспламенения  $\tau$  от температуры для смеси ( $p_0 = 1$  атм):  
1 —  $0,20\text{Cl}_2+0,30\text{H}_2+0,50\text{N}_2$ ; 2 —  $0,40\text{H}_2+0,18\text{Cl}_2+0,42\text{N}_2$ .

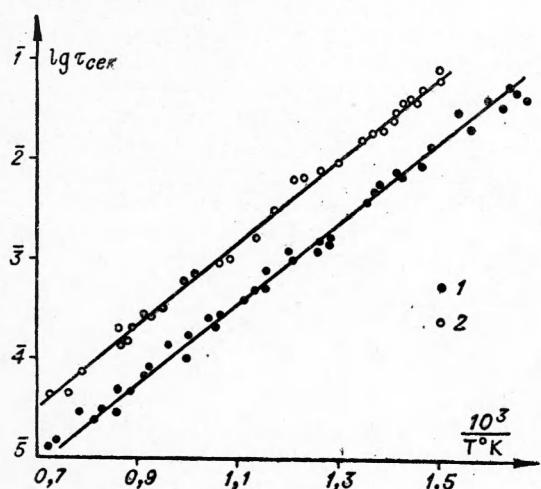


Рис. 2. Зависимость задержки воспламенения  $\tau$  от температуры для смесей ( $p_0 = 1$  атм):  
1 —  $0,25\text{H}_2+0,25\text{Cl}_2+0,50\text{Ar}$ ; 2 —  $0,1\text{H}_2+0,1\text{Cl}_2+0,8\text{Ar}$ .

На рис. 2 видно, что реально давление в отраженной волне в исследуемой температурной области менялось в пределах 0,8—3,0 атм. При этом экспериментально с хорошей точностью было установлено, что задержка воспламенения обратно пропорциональна давлению:  $\tau \sim 1/p_0$ .

Сопоставление рис. 1 и 2 показывает, что задержки воспламенения, измеренные при одинаковых условиях температуры и давления двумя различными методиками, хорошо согласуются между собой. Поскольку установлено, что процесс химического превращения в ударных волнах протекает гомогенно (стенки ударной трубы нагреты до комнатной температуры), то можно предположить, что катализитический эффект нагретых стенок реакционного сосуда в перепускной установке не оказывает существенного влияния на задержку воспламенения смесей  $H_2 + Cl_2$ . Аналогичная картина уже отмечалась в случае смесей  $CH_4 + Cl_2$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [1] было предложено следующее выражение, связывающее в аналитическом виде задержку воспламенения  $\tau$ , константы скоростей реакций зарождения ( $W_0, k_d$ ), продолжения ( $W_1, k_1 = 10^{13,9} \exp\left(-\frac{5,5}{RT}\right) \text{ сек}^{-1}$ ;  $W_2, k_2 = 10^{13,9} \exp\left(-\frac{2,0}{RT}\right) \text{ сек}^{-1}$ ) цепной неразветвленной реакции и теплофизические характеристики системы  $q_1 = -1 \text{ ккал/моль}$   $q_2 = 45 \text{ ккал/моль}$  и  $C_v$ ):

$$k_d = 1,58 \sqrt{\frac{R T_0^2 C_v (W_1 + W_2)}{E_0 (q_1 + q_2) W_0 W_1 W_2}}. \quad (1)$$

(Количественные значения констант для системы  $H_2 + Cl_2$  взяты из работы [3].) Расчет константы скорости термического распада молекулярного хлора  $k_d$  по формуле (1) с использованием экспериментально

измеренных задержек воспламенения представлен на рис. 3. Прямая линия на рис. 3 есть результат аналогичного обсчета данных по воспламенению смесей  $CH_4 + Cl_2$ .

Из рис. 3 видно, что величины констант  $k_d$ , определенные по реакциям термического хлорирования метана и водорода, существенно расходятся. При высоких температурах результаты хорошо совпадают, однако с понижением температуры константа скорости распада хлора, определенная по реакции  $H_2 + Cl_2$ , начинает значительно превышать  $k_d$ , определенную по взаимодействию  $CH_4 + Cl_2$ .

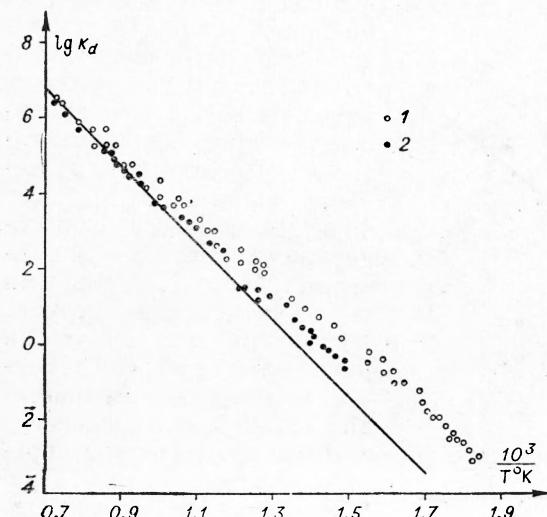
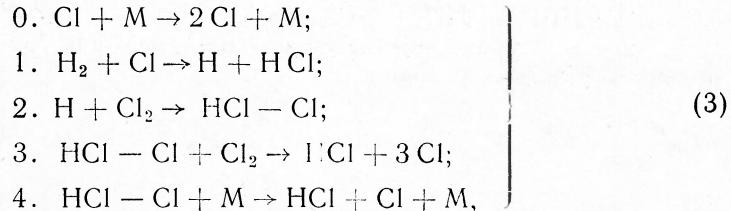
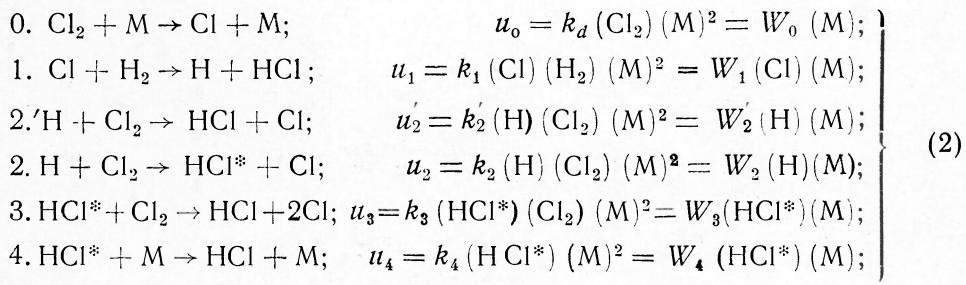


Рис. 3. Зависимость константы диссоциации молекулярного хлора  $k_d$  от температуры, рассчитанная без учета разветвления для смесей:  
1 —  $0,25H_2 + 0,25Cl_2 + 0,50Ar$ ; 2 —  $0,1H_2 + 0,1Cl_2 + 0,8Ar$ .

В ряде исследований [4] было установлено, что воспламенению горючей смеси в отраженных ударных волнах предшествует возникновение так называемых «горячих точек» с последующим распространением пламени от этих точек. Вероятность такого очагового воспламенения возрастает с увеличением удельного запаса химической энергии в системе. В то же время в смесях с малым содержанием энергии химические реакции в ударных волнах протекают вполне гомогенно. Выбранная в качестве одного из объектов изучения смесь  $0,1 \text{ H}_2 + 0,1 \text{ Cl}_2 + 0,8 \text{ Ar}$  была настолько разбавлена аргоном, что подъем температуры в этой системе за счет реакции при взрыве не превышает  $800^\circ\text{K}$ . Указанная температура слишком мала для того, чтобы по этой смеси могло распространяться пламя. Поэтому расхождение в величинах констант  $k_d$ , рассчитанных по результатам исследования термического хлорирования метана и водорода (см. рис. 3), по-видимому, нельзя объяснить ни ошибкой измерения, ни погрешностями вычислений.

Очевидно, нужно предполагать какой-то иной кинетический механизм взаимодействия  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ , обеспечивающий более высокую скорость генерирования активных центров, и в частности, атомов хлора, т. е. предположить, что эта реакция является разветвленной. В настоящее время реакция  $\text{HF}^* + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F} + \text{F}$  ( $\text{HF}^*$  — колебательно-возбужденная богатая энергией молекула фтористого водорода) не встречает теоретических возражений и получила косвенное экспериментальное подтверждение [5]. На необходимость ввести какую-либо реакцию разветвления в кинетическую схему хлорирования водорода указывалось ранее [6]. Однако эти данные довольно противоречивы.

Рассмотрим два наиболее вероятных гипотетических механизма разветвления:



где  $M$  — любая частица,  $u_i$ ,  $q_i$ ,  $k_i$  — скорости, тепловые эффекты и константы скоростей элементарных реакций. Концентрации реагирующих компонентов взяты в безразмерной форме, отнесенные к общему количеству молей ( $M$ ) в кубических сантиметрах.

(Реакции тримолекулярной рекомбинации типа  $\text{H} + \text{H} + M \rightarrow \text{H}_2 + M$  и т. д. в данном случае не рассматриваются, вследствие очевидной малости их скоростей по сравнению со скоростями генерирования активных центров в течение всего периода задержки воспламенения.) Пренебре-

жение квадратичными по концентрации членами также значительно облегчает решение системы кинетических дифференциальных уравнений, которую можно записать в следующем виде:

для схемы 2

$$\begin{aligned}\frac{d(Cl)}{dt} &= 2W_0 - W_1(Cl) + (W'_2 + W_2)(H) + 2W_3(HCl^*), \\ \frac{d(H)}{dt} &= W_1(Cl) - (W_2 + W'_2)(H), \\ \frac{d(HCl^*)}{dt} &= W_2(H) - (W_3 + W_4)(HCl^*);\end{aligned}$$

для схемы 3

$$\begin{aligned}\frac{d(Cl)}{dt} &= 2W_0 - W_1(Cl) + (3W_3 + W_4)(HCl - Cl), \\ \frac{d(H)}{dt} &= W_1(Cl) - W_2(H), \\ \frac{d(HCl - Cl)}{dt} &= W_2(H) + (W_3 - W_4)(HCl - Cl).\end{aligned}$$

Так как время жизни комплекса  $HCl - Cl$  очень мало, то  $(Cl)$  и  $(H) \gg (HCl - Cl)$  и обе системы оказываются подобными и сводятся к одной системе:

$$\begin{aligned}\frac{d(Cl + H)}{dt} &= 2W_0 + 2W_3(y), \\ \frac{d(H)}{dt} &= W_1(Cl + H) - (W_1 + W_2 + W'_2)(H), \\ \frac{d(y)}{dt} &= W_2(H) + (W_3 + W_4)(y).\end{aligned}$$

Здесь  $y = HCl^*$  или  $HCl - Cl$ , а для второй схемы  $W'_2 = 0$ .

Запишем уравнение теплового баланса для протекания процесса в адиабатических условиях:

$$\rho C \frac{dT}{dt} = W_0 q_0 + W_1 q_1(Cl) + W_2 q_2(H) + W'_2 q'_2(H) + W_3 q_3(y) + W_4 q_4(y).$$

В ходе дальнейших рассуждений пренебрегаем изменением концентраций исходных компонентов в течение основной части периода задержки воспламенения, что не вносит заметной ошибки для систем с большим удельным содержанием химической энергии в смеси. Разобъем область интегрирования на две части, полагая, что на начальном участке реакция протекает в изотермических условиях. Граница начального участка определяется таким образом, что повышение температуры смеси не должно превышать величины, соответствующей изменению скорости термического распада хлора на 10%.

Решение системы кинетических уравнений запишется тогда в виде

$$(H + Cl) + \frac{\beta}{W_1} (H) + m(y) = \frac{2W_0}{\beta} (e^{\beta t} - 1), \quad (4)$$

где  $m = \frac{\beta (W_1 + W_2 + W'_2 + \beta)}{W_1 W_2}$ , а  $\beta$  определяется характеристическим уравнением:

$$\beta^3 + \beta^2 (W_1 + W'_2 + W_2 + W_3 + W_4) + (W_3 + W_4)(W_1 + W'_2 + W_2)\beta - 2W_1 W_2 W_3 = 0.$$

Из рис. 3 видно, что разветвления в системе  $H_2 - Cl_2$  выражены довольно слабо, т. е. скорость  $W_3$  должна быть значительно меньше всех других скоростей рассматриваемой схемы цепного превращения, что позволяет приближенно решить характеристическое уравнение, корни которого будут

$$\beta_1 \approx \frac{2 W_1 W_2 W_3}{(W_1 + W_2 + W'_2)(W_3 + W_4)},$$

$$\beta_2 \approx -(W_1 + W_2 + W'_2),$$

$$\beta_3 \approx -(W_3 + W_4).$$

Если условия стационарных концентраций для  $H$  и  $y$  выполняются, то дифференциальное уравнение для изменения температуры записывается в виде

$$\frac{d \Delta T}{d t} = \left\{ (W_3 + W_4) \left[ q_1 + q_2 + \frac{W'_2}{W_2} (q_1 + q'_2) \right] + q_3 W_3 + q_4 W_4 \right\} (y), \quad (5)$$

где

$$(y) = \frac{W_0}{W_3} \left( e^{\frac{2 W_1 W_2 W_3 t}{(W_1 + W_2 + W'_2)(W_3 + W_4)}} - 1 \right).$$

Это уравнение будет выполняться на всем протяжении периода задержки воспламенения, так как при выводе было сделано только одно предположение о выполнении условия стационарных концентраций. Это предположение основано на том, что скорость генерирования активных центров всегда остается гораздо меньше скоростей реакций продолжения цепей. Интегрирование уравнения (5) приводит к выражению для определения времени  $t_0$ , соответствующего границе начального участка интегрирования:

$$0,1r = e^{\tau_0} - 1 - \tau_0,$$

где

$$\tau_0 = \frac{2 W_1 W_2 W_3 t_0}{(W_1 + W_2 + W'_2)(W_3 + W_4)}$$

и

$$r = \frac{2 R T_0^2 + W_3^2 W_1 W_2 C_v}{E_0 W_0 (W_1 + W_2 + W'_2) (W_3 + W_4) \left\{ (W_3 + W_4) \left[ q_1 + q_2 + \frac{W'_2}{W_2} (q_1 + q'_2) \right] + \right.} \\ \left. + q_3 W_3 + q_4 W_4 \right\}. \quad \longleftrightarrow$$

Используя условие стационарных концентраций, можно записать уравнение для изменения во времени концентрации ( $y$ ):

$$\frac{d(y)}{dt} = \frac{2 W_1 W_2 [W_0 + W_3(y)]}{(W_1 + W_2 + W'_2)(W_3 + W_4)} \quad (6)$$

Представим экспоненты в выражении скоростей реакций  $W_0$  и  $W_3$ , согласно [7], в виде

$$W_0 = W_{0,T=T_0} e^{-\frac{E_0}{R T_0^2} (T - T_0)} \quad \text{и} \quad W_3 = W_{3,T=T_0} e^{-\frac{E_3}{R T_0^2} (T - T_0)}$$

(здесь  $T_0$  и  $T$  — начальная и текущая температура). Определим полную задержку воспламенения, как время, при котором температура системы стремится к бесконечности. При этом уравнения (5) и (6) можно свести к одному уравнению:

$$\frac{d^2 z}{d \tau^2} = \frac{d z}{d \tau} e^{\frac{\alpha z}{r}} + e^{\frac{z}{r}}, \quad (7)$$

где

$$z = \frac{T - T_0}{R T_0^2} E_0 r \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{E_1 + E_3}{E_0 + E_1},$$

которое нужно решать при следующих начальных условиях:

$$\tau = \tau_0, \quad z_0 = 0,1 r, \quad \left( \frac{dz}{d\tau} \right)_0 = 0,1 r + \tau_0.$$

Если скорость процесса определяется реакцией разветвления (т. е.  $r >> 1$ ) и можно пренебречь генерированием активных центров за счет термического распада молекул хлора по сравнению со скоростью реакции разветвления (второй член в правой части уравнения (7) опускается), асимптотическое решение уравнения имеет вид

$$\tau = \ln \frac{r}{\alpha}. \quad (8)$$

При  $r << 1$ , т. е. когда можно пренебречь эффектом разветвления (первый член в правой части уравнения (7) опускается), асимптотическое решение  $\tau = \sqrt{0,2} r$  совпадает с выражением (1) для задержки воспламенения в системе с неразветвленной цепной реакцией.

Для промежуточной области значений  $r$  решение уравнения (7) необходимо проводить численно. На рис. 4 приведены результаты численного интегрирования. При этом были определены зависимости отношения  $\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right)^2 = \frac{W_0}{W'_0}$  от  $r$ .

Здесь  $\tau_1$  — время задержки воспламенения с учетом разветвленной реакции,  $\tau_2$  — задержка воспламенения, рассчитанная в тех же самых условиях и при тех же величинах констант скоростей реакций продолжения цепей, что и  $\tau_1$ , но без учета разветвлений. Соответственно  $W_0$  — эффективная скорость генерирования активных центров (атомов хлора) при наличии разветвления,  $W'_0$  — без разветвления.

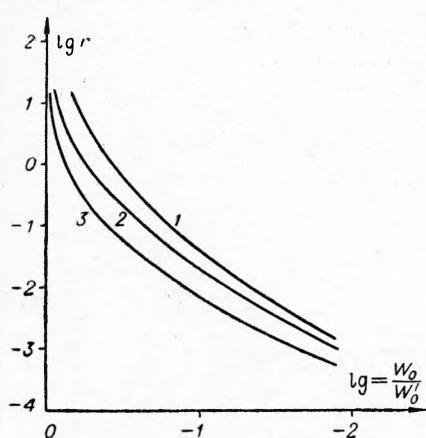


Рис. 4. Зависимость  $\lg r$  от  $\lg W_0/W'_0$ .  
1 —  $a=1$ ; 2 —  $a=0,5$ ; 3 —  $a=0,1$ .

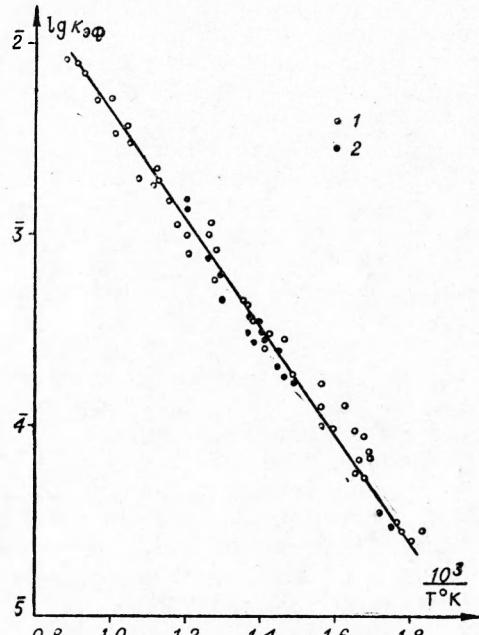


Рис. 5. Зависимость эффективной константы разветвления от температуры, рассчитанная по данным для смесей:  
1 —  $0,25\text{H}_2 + 0,25\text{Cl}_2 + 0,5\text{Ar}$ ; 2 —  $0,1\text{H}_2 + 0,1\text{Cl}_2 + 0,8\text{Ar}$ .

Численное интегрирование уравнения (7) при  $\alpha=0,5$  и  $\alpha=1$  выполнено графическим интегрированием первых интегралов этого уравнения, для которых были получены аналитические выражения.

Как видно из рис. 4, отношение  $\frac{W_0}{W'_0}$  слабо зависит от  $\alpha$ . Поэтому для получения зависимости  $r$  от  $\frac{1}{T}$  с использованием измеренных задержек воспламенения первоначально оценивалось значение  $\alpha$  путем обработки экспериментальных данных в соответствии с асимптотическим выражением (8). Затем из рис. 3 определялась разность в ординате между экспериментальными точками, нанесенными на этом графике, и сплошной линией, соответствующей константе распада  $\text{Cl}_2$ , рассчитанной по опытным данным для смесей  $\text{H}_2-\text{Cl}_2$  и  $\text{CH}_4-\text{Cl}_2$ .

По полученному таким образом значению  $\lg \frac{W_0}{W'_0}$ , используя результаты численного интегрирования (см. рис. 4) и приближенно оцененную при помощи асимптотического выражения (8) величину  $\alpha$ , находим  $r$ , соответствующее данной экспериментальной точке на рис. 3. Опреде-

ленная в результате этого зависимость соотношения констант  $\frac{k_2}{k_2'} \cdot \frac{k_3}{k_4}$  для первой схемы реакции или  $\frac{k_3}{k_4}$  для второй, от  $\frac{1}{T}$  представлена на рис. 5 и выражается аналитически в виде

$$k_{\text{зф}} = 2 e^{-\frac{13,0}{R T}} \quad (9)$$

Точность определения задержек воспламенения и приведенных выше расчетов оценена для асимптотических случаев (1). Нет оснований предполагать, что для  $r \sim 1$  ошибка будет больше. Таким образом, можно полагать, что максимальная ошибка в выражении (9)  $\pm 50\%$  (в данном случае константа  $k_1$  измерена во всем исследуемом температурном диапазоне).

Следует также отметить, что результаты опытов со смесью  $0,5 \text{ Ar} + 0,5(\text{H}_2 + \text{Cl}_2)$  и  $0,8 \text{ Ar} + 0,2(\text{H}_2 + \text{Cl}_2)$  (см. рис. 5), хорошо совпадают (При этом учитывалось, что скорости процессов  $W_3 \sim (\text{Cl}_2)$ , а  $W_4 \sim (\text{M})$ .) По-видимому, такое совпадение не случайно, и задержка воспламенения смесей  $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$  определяется гомогенной реакцией, а не образованием очагов воспламенения, даже в случае богатых химической энергией смесей.

Проведенные исследования с уверенностью позволяют утверждать, что при начальных температурах ниже  $1000^\circ\text{K}$  в смесях  $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$  наблюдаются слабые разветвления цепной реакции. Энергия активации реакции разветвления соответствует разнице между энергией связи  $\text{Cl}_2$  и тепловым эффектом реакции  $\text{H} + \text{Cl}_2$ .

Однако вопрос о природе этих разветвлений остается открытым. Если разветвление осуществляется при взаимодействии молекул хлора с колебательно-возбужденной молекулой  $\text{HCl}^*$ , то поскольку [8] количество  $\text{HCl}^*$  с энергией возбуждения, равной теплоте реакции  $2'$ , очень мало (если  $\text{HCl}^*$  вообще образуется), предэкспонент в константе скорости реакции дезактивации  $\text{HCl}^*$  должен быть гораздо меньше предэкспонента реакции разветвления.

Вторая схема разветвлений в свете полученных количественных закономерностей была бы предпочтительнее, если бы можно было предположить, что распад комплекса  $\text{HCl} - \text{Cl}$  происходит при соударениях. Однако такое предположение маловероятно, так как, по-видимому, указанный комплекс будет разлагаться мономолекулярно за время меньшее времени между соударениями.

Поступила в редакцию  
15/II 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Борисов, С. М. Когарко, Г. И. Скачков. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1.
2. А. А. Борисов, С. М. Когарко, А. В. Любимов. ПМТФ, 1960, 3.
3. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
4. С. Г. Зайцев, Р. И. Соловьев. Докл. АН СССР, 1958, **122**, 6.
5. Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова, Л. Ю. Русин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов. Кинетика и катализ, 1963, IV, 4.

6. R. Corbeels, K. Scheller. Tenth Symposium on Combustion (Abstracts of Papers), Pittsburgh, 1964, 8.
  7. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1947.
  8. I. C. Polanyi. Infrared Chemiluminescence Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. Pergamon Press. Ltd., 1963, v. 3, p. 471—496.
- 
-