

УДК 541.126

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. РОЗЛОВСКИЙ, А. С. МАЛЬЦЕВА, Ю. Е. ФРОЛОВ

**К РАСЧЕТУ НОРМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ  
ХЛОРОВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ**

*(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 25 IV 1973)*

Со времени разработки тепловой теории нормального горения (1-3) предпринимались различные попытки ее совершенствования. Уязвимость этой теории связана с априорным распространением условия подобия полей температуры и концентрации недостающего компонента исходной смеси также и на концентрации активных промежуточных продуктов. Для такого упрощающего предположения нет оснований. Поэтому нет уверенности, что закономерности нормального горения реальных систем, для которых реакция в горячих пламенах протекает по сложному механизму с участием активных промежуточных продуктов, будут соответствовать требованиям простейшей тепловой теории. Это относится к системам, реагирующим по цепному механизму, т. е. практически ко всем реальным горючим смесям.

В связи с этим Я. Б. Зельдовичем была предложена теория нормального горения, позволяющая учитывать особенности распределения концентрации и температуры (4). Разумеется, ее использование основывается на предположении, что механизм реакции в пламени и константы скоростей всех элементарных стадий известны из результатов других, независимых измерений. Между тем горючих систем, отвечающих этим условиям, практически нет, поэтому достоверность попыток использования новой теории в большей или меньшей степени ограничена. Применение теории к процессу горения хлороводородных смесей в этом отношении наиболее обосновано: механизм этой реакции один из самых простых, а ее элементарные стадии достаточно изучены. Этим, а также практической важностью объекта (5) определяется интерес к вычислению этих скоростей пламени и их соответствуию экспериментальным.

Задача усложняется особенностью распределения температуры в пламенах хлороводородных смесей с избытком хлора. В работах (6, 7) показано, что в зоне реакции пламени температура может достигать максимума. Это обусловлено релаксацией эндотермической реакции — диссоциации хлора, в результате чего концентрация атомарного хлора — активных центров цепной реакции — ниже равновесной, а температура — выше равновесной  $T_b$ . Только далеко за зоной реакции диссоциация заканчивается и устанавливается химическое и тепловое равновесие. В дальнейшем было показано (7, 8), что отсутствие равновесия в зоне реакции и образование максимума температуры в силу сходных причин представляет собой распространенное в различных процессах горения явление.

В работах (9, 10) была сделана попытка усовершенствования теории (4) путем известного приема — учета различия коэффициента диффузии  $D$  и температуропроводности  $\kappa$  (2, 3), а также учета теплового расширения во фронте пламени. Сопоставляя полученные ими выражения для нормальной скорости пламени  $u_n$  с экспериментальными данными (11), авторы (9, 10) пришли к заключению о полном их совпадении, а следовательно, подтверждении новой теории. Однако в этих вычислениях были допущены ошибки, связанные с выбором размерностей для разных слагаемых уравнений

материального и теплового баланса. В результате не совпадают между собой размерности обеих частей конечных уравнений для скорости пламени. Поэтому полученные в работах <sup>(9, 10)</sup> решения нельзя использовать и утверждение о соответствии теории эксперименту требует новой проверки. Далее, при вычислении температур горения  $T_b$  в предположении о релаксации диссоциации хлора следует предполагать аналогичное и в отношении более прочных молекул хлористого водорода, чего не сделали авторы <sup>(9, 10)</sup>. В результате для смесей, близких к стехиометрическим, вычисляемые  $T_b$  должны быть значительно выше. Таким образом, справедливость теории <sup>(4)</sup> следует проверять на основании выражений ее исходного варианта, учитывая указание <sup>(4)</sup> о возможной при этом погрешности  $u_n$  на множитель порядка  $\sqrt{2}$ , а также от отсутствия поправки на различие  $D$  и  $\chi$ .

В теории <sup>(4)</sup> скорость реакции в пламени равна  $2k_2^0[H_2][Cl] \cdot \exp(-A_2/RT)$ , где  $k_2^0$  — предэкспонента константы скорости определяющей элементарной стадии (2):  $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ ,  $A_2$  — ее энергия активации. Активные центры генерируются (без обрыва цепей) только при двойных соударениях (1): со скоростью  $k_1^0[Cl_2][M] \exp(-A_1/RT)$ , где  $k_1^0$  — предэкспонента константы скорости,  $A_1$  — энергия диссоциации хлора (т. е. для рекомбинации  $A=0$ );  $A_1=57,5$  ккал/моль;  $M$  — любая молекула. Для смесей с избытком хлора в случае малой скорости диссоциации хлора изложенное приводит к выражению:

$$u_n = (T_0/T_b) \sqrt[4]{2D^2\alpha_2^2[M][Cl_2]_h k_1^0 k_2^0} \exp[-(A_1+A_2)/RT_b], \quad (1)$$

где  $\alpha = RT_b^2/A(T_b - T_0)$ ,  $\alpha_2 = \alpha(A_2)$ ,  $[Cl_2]_h$  — концентрация  $Cl_2$  в продуктах сгорания,  $T_0$  — температура исходной смеси.

Если скорость образования атомарного хлора велика, в зоне реакции устанавливается равновесие его диссоциации, соответственно ниже и величина  $T_b$ . В этом случае для тех же смесей

$$u_n = (T_0/T_b) \sqrt[4]{D\alpha_3^2([Cl_2]_h)^{1/2} k_2^0 K_{Cl_2}^0} \exp[-(A_1/2+A_2)/RT_b], \quad (2)$$

здесь  $K_{Cl_2}^0 \exp(-A_1/2RT) = [Cl]_h / \sqrt{[Cl_2]_h}$  — константа равновесия диссоциации хлора ( $K_{Cl_2}^0$  — ее предэкспонента),  $\alpha_3 = \alpha(A_1/2 + A_2)$ . Выражение (2) отличается от аналогичного, полученного и использованного в работе <sup>(12)</sup>, лишь на множитель  $\sqrt{\vartheta/2\sqrt{2}\gamma-1}$ , где  $\vartheta=D/\chi$  — поправка на различие  $D$  и  $\chi$  в соответствии с теорией <sup>(3)</sup>,  $\gamma$  — начальная доля хлора. Поскольку в зоне реакции здесь устанавливается равновесие, температура изменяется монотонно, всюду  $T < T_b$ . Такое вычисление привело <sup>(12)</sup> для смесей с  $\gamma > 0,5$  к удовлетворительному соответству с данными эксперимента. Для смесей с избытком водорода теория <sup>(4)</sup> дает

$$u_n = (T_0/T_b) \sqrt[4]{2D^2\alpha_1^2\alpha_2^2[H_2]_0[M]k_1^0k_2^0} \exp[-(A_1+A_2)/RT_b], \quad (3)$$

где  $\alpha_1 = \alpha(A_1)$ ,  $[H_2]_0$  относится к исходной смеси.

Термодинамические характеристики <sup>(13)</sup> позволяют вычислить:  $K_{Cl_2}^0 = 2,00 \cdot 10^{12} \text{ 1/cm}^{3/2}$ . Константа скорости рекомбинации хлора  $k_1'$ , т. е. реакции, обратной инициированию активных центров, измерялась неоднократно. Судя по данным сводки <sup>(14)</sup>, энергия активации при рекомбинации действительно близка к нулю; наиболее вероятным для процессов в пламени представляется значение  $k_1' = 5,5 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{сек}$ . Поскольку  $K_{Cl_2}^0 = \sqrt{k_1^0/k_1'}$ ,  $k_1' = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{сек}$ . Обработка <sup>(15)</sup> результатов изучения медленного взаимодействия хлора с водородом <sup>(16)</sup> позволила найти экспериментальные значения константы скорости, ее предэкспонента  $k_2^0 K_{Cl_2}^0/2 = -132 \text{ см}^{3/2}/\text{сек}$ ,  $k_2^0 = 1,32 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$ ,  $A_2 = 6,8 \text{ ккал/моль}$ . Расчеты равновесия выполнялись с использованием данных <sup>(13)</sup>.

Если  $D=\infty$ , при избытке хлора  $D=\lambda RT_b(T_b-T_0)/(1-\gamma)q_0p$ , где  $\lambda$  — теплопроводность,  $q_0$  — тепловой эффект на моль недостающего компонента,  $p$  — давление. Теплопроводности вычислялись по методу Гиршфельдера (17), для смесей, соответствующих недиссоциированным продуктам сгорания; для системы  $\text{Cl}_2+\text{HCl}$  производилась линейная интерполяция  $\lambda$  компонентов смеси, для системы  $\text{H}_2+\text{HCl}$  — то же для  $\lg \lambda$ . Ниже дается сводка значений  $T_b$  и  $\lambda$  (кал/см·сек·град), при  $\gamma>0,5$  — для обоих предполагаемых механизмов

$\gamma$	0,20	0,30	0,40	0,50	0,55	0,60	0,70	0,80	0,90
$T_b, ^\circ\text{K}$	1514	2044	2534	3016	2745; 2415	2472; 1895	1943; 1637	1365; 1330	824
$\lambda \cdot 10^5$	52,1	49,9	37,8	28,8	25,5; 22,2	22,9; 18,9	16,5; 15,0	11,2; 11,0	6,54

Результаты вычислений (для  $p=1$  ат) сопоставляются на рис. 1 с экспериментальными данными (11). Очевидно, что уравнения (1) и (2) имеют смысл только в отношении смесей, у которых  $\gamma>0,5$ . Оба ряда расчетных значений  $u_n$  ( $u_1$  и  $u_2$  соответственно) немного отличаются между собой и от экспериментальных  $u_n$ . Влияние на  $u_n$  различий температуры и концентрации активных центров оказывается примерно эквивалентным и компенсируется. Для  $\gamma<0,5$  согласие расчета ( $u_3$ , уравнение (3)) с опытом несколько хуже, но при малых  $\gamma$  из-за экспериментальных трудностей и результаты измерений менее достоверны. Таким образом, вопрос о том, устанавливается ли в пламенах при  $\gamma>0,5$  равновесие диссоциации хлора и какая теория здесь справедлива, нельзя решить лишь на основании измерений скорости пламени, необходимы прямые определения температуры и концентрации активных центров. Приближенный характер теории в основном обусловлен неучетом различия  $D$  и  $\lambda$  (для  $\gamma>0,5$   $\vartheta=5-8$ ); введение этой поправки несколько ухудшает соответствие  $u_2$  экспериментами, однако здесь такое уточнение было бы неправомочно, поскольку и  $u_1$  вычислялись без него.

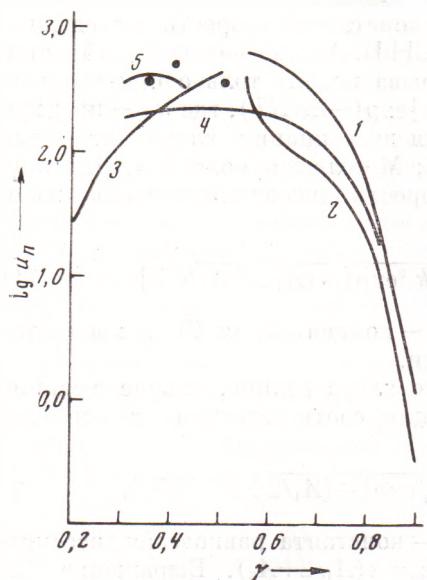


Рис. 1. Скорости пламени смесей  $\text{H}_2+\text{Cl}_2$ . 1 —  $u_1$ , расчет,  $\gamma>0,5$ , скорость диссоциации  $\text{Cl}_2$  мала; 2 —  $u_2$ , расчет,  $\gamma>0,5$ , равновесная диссоциация  $\text{Cl}_2$ ; 3 —  $u_3$ , расчет,  $\gamma<0,5$ ; 4 — данные (11); 5 — данные (18); точки — данные работы (19)

ра незначительна, величина  $T_b$  практически одинакова для уравнений (1) и (2). В то же время концентрация активных центров для механизмов, описываемых уравнениями (1) и (2), должна быть меньше в первом случае. Используя данное в (4) выражение, найдем отношение этих концентраций:

$$[\text{Cl}]_1/[\text{Cl}]_2 = \sqrt{2[M]} (k_1'/k_2^0) \exp(A_2/RT_b) / \alpha_2. \quad (4)$$

В диапазоне  $\gamma=0,90-0,83$ ,  $T_b=825-1200^\circ\text{K}$ ,  $[\text{Cl}]_1/[\text{Cl}]_2=0,58-0,22$ . Между тем здесь  $u_1$  в 3,5—2,5 раза больше  $u_2$ , что свидетельствует о необходимости уточнения теории. В то же время погрешности при стыковке решений (1) и (3) вблизи  $\gamma=0,5$  не очень значительны. Заметим, что, как показали наши опыты, при  $\gamma<0,85$  практически достигается полнота реакции в сферическом пламени.

Скорости горения смесей  $\text{H}_2+\text{Cl}_2$  измерялись также Бартоломе (18, 19) в горелке с соплом. Его зависимости  $u_n(\gamma)$ , представленные на графике, отличаются от полученных в (11) для сферического пламени и сами  $u_n$  боль-

ше, хотя при различных искажениях можно ожидать обратного соотношения. Данные двух серий измерений (<sup>18, 19</sup>) — заметно различаются, о чем умолял их автор. Эти обстоятельства позволяют усомниться в достоверности результатов (<sup>18, 19</sup>), которые хуже, чем результаты (<sup>11</sup>) согласуются с расчетными (для  $u_2$ ). Сложность экспериментирования с хлороводородными пламенами общеприведена (<sup>5</sup>). Еще одно затруднение связано с согласованием расчетной и экспериментальной энергией активации  $A_{\text{eff}}$ . Для  $\gamma > 0,5$  как  $u_1$ , так и  $u_2$  соответствуют расчетным  $A_{\text{eff}} = 32-37$  ккал/моль, что согласуется с экспериментальными  $A_{\text{eff}} = 32-34$  (<sup>12</sup>). Однако для  $u_3$  расчетное  $A_{\text{eff}} = 33$ , тогда как опыт дает 67 ккал/моль.

Наиболее принципиальный пробел в изложенной теории обусловлен неучетом в ней существенных особенностей: разветвлений реакционных цепей и неадиабатичности горения. Представления о разветвлении цепей при взаимодействии  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  по «энергетическому» или тримолекулярному ( $\text{H}_2 + 2\text{Cl}_2$ ) механизмам (<sup>12</sup>) в настоящее время общеприняты. Неясно, в какой степени это сказывается на скорости пламени. Значительная неадиабатичность пламени в связи с его хемилюминесценцией (<sup>20</sup>) делает неопределенным тепловой режим горения. Правда, некоторые косвенные доводы позволяют полагать, что тепловые потери имеют место уже за пределами зоны реакции (<sup>20</sup>), однако это пока нельзя считать безусловно установленным. Таким образом, вопрос о дальнейшей судьбе теории (<sup>4</sup>) связан с решением более сложных и принципиально важных проблем горения.

Поступило  
5 IV 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, **12**, 100 (1938).
- <sup>2</sup> Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации в газах, Изд. АН СССР, 1944.
- <sup>3</sup> Я. Б. Зельдович, ЖФХ, **22**, 27 (1948). <sup>4</sup> Я. Б. Зельдович, Кинетика и катализ, **2**, 305 (1961). <sup>5</sup> В. Н. Антонов, Ю. Е. Фролов и др. Хим. пром., № 10 (1973). <sup>6</sup> Я. Б. Зельдович, С. Б. Ратнер, ЖЭТФ, **11**, 170 (1941). <sup>7</sup> А. И. Розловский, ДАН, **186**, 373 (1969). <sup>8</sup> А. С. Мальцева, А. И. Розловский, Ю. Е. Фролов, ДАН, **195**, 636 (1970). <sup>9</sup> А. Г. Истратов, В. Б. Либрович, ДАН, **143**, 1380 (1962). <sup>10</sup> А. Г. Истратов, В. Б. Либрович, Журн. прикл. мех. и техн. физ., № 1, 68 (1962). <sup>11</sup> А. И. Розловский, ЖФХ, **30**, 2399 (1956). <sup>12</sup> А. И. Розловский, ЖФХ, **30**, 2313 (1956). <sup>13</sup> Термодинамические свойства индивидуальных веществ, ред. В. П. Глушко, Изд. АН СССР, 1962. <sup>14</sup> В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», 1970. <sup>15</sup> А. И. Розловский, Докторская диссертация, Сибирское отд. АН СССР, 1964. <sup>16</sup> А. М. Маркевич, ЖФХ, **22**, 941 (1948). <sup>17</sup> Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961. <sup>18</sup> Е. Bartholomé, Zs. Elektrochem., **53**, 191 (1949). <sup>19</sup> Е. Bartholomé, Zs. Elektrochem., **54**, 169 (1950). <sup>20</sup> А. И. Розловский, В. Г. Хасанов, Р. Х. Гиматдинов, ДАН, **198**, 1135 (1971).