

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 соответствию экспериментальным.

Задача осложняется особенностью распределения температуры в пламенах хлороводородных смесей с избытком хлора. В работах (^{6, 4}) 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 κ (^{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 (⁹, ¹⁰) 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 (⁹, ¹⁰). В результате для смесей, близких к стехиометрическим, вычисляемые T_b должны быть значительно выше. Таким образом, справедливость теории (⁴) следует проверять на основании выражений ее исходного варианта, учитывая указание (⁴) о возможной при этом погрешности u_n на множитель порядка $\sqrt{2}$, а также от отсутствия поправки на различие D и κ .

В теории (⁴) 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:

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

где $\alpha = RT_b^2/A(T_b - T_0)$, $\alpha_2 = \alpha(A_2)$, $[Cl_2]_k$ — 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

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

здесь $K_{Cl_2}^0 \exp(-A_1/2RT) = [Cl]_k / \sqrt{[Cl_2]_k}$ — 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 (¹²), лишь на множитель $\sqrt{\vartheta/2\sqrt{2}\gamma - 1}$, где $\vartheta = D/\kappa$ — поправка на различие D и κ в соответствии с теорией (³), γ — начальная доля хлора. Поскольку в зоне реакции здесь устанавливается равновесие, температура изменяется монотонно, всюду $T < T_b$. Такое вычисление привело (¹²) для смесей с $\gamma > 0,5$ к удовлетворительному соответствию с данными эксперимента. Для смесей с избытком водорода теория (⁴) дает

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

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

Термодинамические характеристики (¹³) позволяют вычислить: $K_{Cl_2}^0 = 2,00 \cdot 10^{12}$ л/см^{3/2}. Константа скорости рекомбинации хлора k_1' , т. е. реакции, обратной иницированию активных центров, измерялась неоднократно. Судя по данным сводки (¹⁴), энергия активации при рекомбинации действительно близка к нулю; наиболее вероятным для процессов в пламени

представляется значение $k_1' = 5,5 \cdot 10^{-33}$ см⁶/сек. Поскольку $K_{Cl_2}^0 = \sqrt{k_1^0/k_1'}$, $k_1' = 2,2 \cdot 10^{-8}$ см³/сек. Обработка (¹⁵) результатов изучения медленного взаимодействия хлора с водородом (¹⁶) позволила найти экспериментальные значения константы скорости, ее предэкспонента $k_2^0 K_{Cl_2}^0/2 = 132$ см^{3/2}/сек, $k_2^0 = 1,32 \cdot 10^{-10}$ см³/сек, $A_2 = 6,8$ ккал/моль. Расчеты равновесия выполнялись с использованием данных (¹³).

Если $D=\kappa$, при избытке хлора $D=\lambda RT_b(T_b-T_0)/(1-\gamma)q_0p$, где λ — 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 Cl_2+HCl производилась линейная интерполяция λ компонентов смеси, для системы H_2+HCl — то же для $\lg \lambda$. Ниже дается сводка значений T_b и λ (кал/см·сек·град), при $\gamma>0,5$ — для обоих предполагаемых механизмов

γ	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,

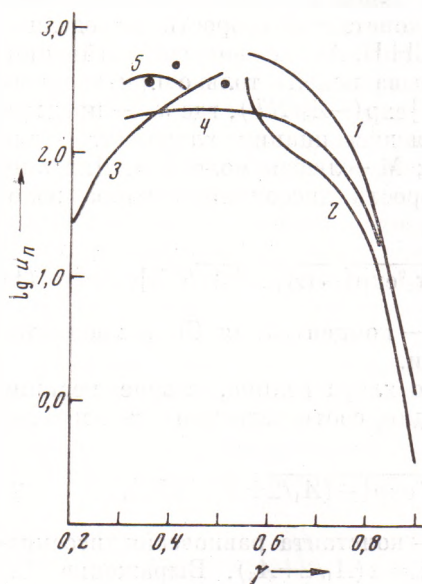


Рис. 1. Скорости пламени смесей H_2+Cl_2 . 1 — u_1 , расчет, $\gamma>0,5$, скорость диссоциации Cl_2 мала; 2 — u_2 , расчет, $\gamma>0,5$, равновесная диссоциация Cl_2 ; 3 — u_3 , расчет, $\gamma<0,5$; 4 — данные ⁽¹¹⁾; 5 — данные ⁽¹⁸⁾; точки — данные работы ⁽¹⁹⁾

у которых $\gamma>0,5$. Оба ряда расчетных значений u_n (u_1 и u_2 соответственно) незначительно 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 γ 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 учетом различия D и κ (для $\gamma>0,5$ $\phi=5-8$); введение этой поправки несколько ухудшает соответствие u_2 экспериментами, однако здесь такое уточнение было бы неправомерно, поскольку и u_1 вычислялись без него.

У смесей с $\gamma>0,83$, $T_b<1200^\circ\text{K}$, равновесная диссоциация избыточного хлора 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:

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

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 H_2+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 (¹⁸, ¹⁹) — заметно различаются, о чем умолчал их автор. Эти обстоятельства позволяют усомниться в достоверности результатов (¹⁸, ¹⁹), которые хуже, чем результаты (¹¹) согласуются с расчетными (для u_2). Сложность экспериментирования с хлороводородными пламенами общезвестна (⁵). Еще одно затруднение связано с согласованием расчетной и экспериментальной энергией активации A_{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 $A_{\text{eff}} = 32-34$ (¹²). Однако для u_2 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 разветвлениях цепей при взаимодействии $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ по «энергетическому» или тримолекулярному ($\text{H} + 2\text{Cl}_2$) механизмам (¹²) в настоящее время общеприняты. Неясно, в какой степени это сказывается на скорости пламени. Значительная неадиабатичность пламени в связи с его хемилюминесценцией (²⁰) делает неопределенным тепловой режим горения. Правда, некоторые косвенные доводы позволяют полагать, что тепловые потери имеют место уже за пределами зоны реакции (²⁰), однако это пока нельзя считать безусловно установленным. Таким образом, вопрос о дальнейшей судьбе теории (⁴) связан с решением более сложных и принципиально важных проблем горения.

Поступило
5 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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