

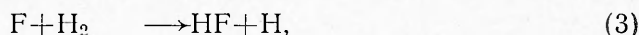
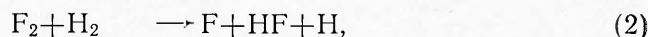
5. Л. К. Аузиня, М. В. Заке и др. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1973, 4, 53.
6. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
7. В. Н. Ковалев. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1976, 5.
8. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. 3. М., «Наука», 1963.
9. М. А. Брамсон. Инфракрасное излучение нагретых тел. М., «Наука», 1964.
10. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
11. В. Н. Блошенко, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1975, 11, 5, 738.
12. А. И. Григорьев, И. Д. Григорьева. ФГВ, 1976, 12, 2, 208.

ТРЕТИЙ ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В РЕАКЦИИ ФТОРА С ВОДОРОДОМ

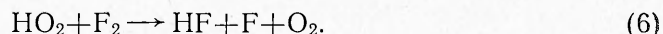
В. Ч. Бокун, А. М. Чайкин

(Черноголовка)

Согласно [1, 2], реакция фтора с водородом, ингибированная кислородом, в условиях, далеких от области воспламенения, удовлетворительно описывается следующим механизмом:

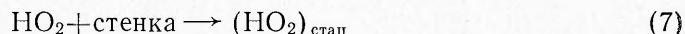


Образующийся в процессе (5) радикал HO_2 может вступать в реакцию продолжения цепи

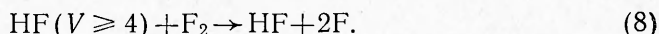


По оценке, приведенной в [3], энергия активации реакции (6) составляет 5—6 ккал/моль.

В [4] показано, что введение реакции (6) и конкурирующей с ней гибели HO_2 в процессе



приводит к принципиальной возможности существования третьего цепного предела воспламенения в реакции фтора с водородом. В качестве реакции разветвления при этом принималась реакция



(Здесь V — номер колебательного уровня молекулы.) Другие реакции HO_2 , которые могут приводить к образованию инертных продуктов, в механизм не вводились.

Над вторым пределом воспламенения стационарные концентрации атомов фтора и водорода много меньше стационарной концентрации радикалов HO_2 . Поэтому реакции F и H с HO_2 можно не учитывать по сравнению с реакцией



константа скорости которой $k_9 \approx 1,7 \cdot 10^{-11} \exp(-1000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (согласно [5]). Из механизма (1)—(9) для отношения скоростей

реакций (9) и (7) получается следующее выражение:

$$\frac{\omega_9}{\omega_7} = \frac{2k_9 [\text{HO}_2]_{\text{стац}}}{k_7} = 0,5 \left(\sqrt{1 + 16k_2 k_9 \alpha \beta p^2 / k_7^2} - 1 \right). \quad (10)$$

Здесь и далее k_i — константа скорости i -го процесса; α , β и γ — соответственно мольные доли фтора, водорода и кислорода в смеси при общем давлении p . Если реакция (7) протекает в диффузионной области, то из (10) следует, что $\omega_9/\omega_7 \sim p^2$.

Таким образом, при высоких давлениях, где, согласно [4], следует ожидать третий цепной предел воспламенения, скорость реакции (9) может быть много больше скорости реакции (7). Но тогда механизм (1)—(6), (9) с процессом разветвления в реакции колебательно возбужденных молекул (8) $\text{HF}(V \geq 4)$ с молекулой F_2 или в реакции $\text{H}_2(V \geq 1) + \text{F}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HF} + \text{F}$ не приводит к появлению третьего цепного предела воспламенения из-за квадратичной гибели радикала HO_2 . Из механизма (1)—(6), (9) видно, что с ростом давления и (или) температуры скорость реакции возрастает. При некотором значении скорости реакции можно ожидать возникновение теплового взрыва в рассматриваемой реакции.

Цель данной работы — экспериментальное установление существования третьего предела воспламенения и выяснение его природы.

В экспериментах использовались методики: впуск одного из компонентов (F_2 или H_2) в смесь других, сжатие готовой смеси, медленное перепускание смеси из одного объема в другой, предварительно нагретый до определенной температуры. Результаты опытов в этих случаях были невоспроизводимы. Наиболее приемлемой оказалась методика быстрого перепуска смеси из одного объема в другой (реактор), предварительно нагретый до определенной температуры. Чтобы избежать нагрева смеси в реакторе выше температуры его стенок из-за адиабатического сжатия, перепуск осуществляется через трубку, охлажденную до 77 К.

Реакция исследовалась в цилиндрических реакторах трех диаметров (1, 5; 2,9 и 4,9 см) одинаковой длины 12,5 см, выполненных из нержавеющей стали. Для определения количества фтористого водорода по поглощению света им в линии $R(1)$ колебательного перехода $V=0 \rightarrow V=1$ на торцах реакторов имелись флюоритовые окна диаметром 2,5 см. Источником света служила лампа СИ8-200у. Прошедшее через реактор и монохроматор ИКМ-1 излучение от лампы модулировалось obtюратором и преобразовывалось приемником на основе PbS в электрический сигнал. Сигнал от приемника после усиления и детектирования подавался на осциллограф.

Температура реактора изменялась с помощью намотанного на него нихромового нагревателя и измерялась в двух точках хромель-копелевыми термопарами толщиной 0,05 мм, вставленными в реактор. Обе термопары вводились через тефлоновые уплотнения на середине длины реактора. Спай одной термопары находился на расстоянии около 0,2 см от стенки, а другой — в центре реактора. Смеси газов составлялись поочередным напуском в смесительный бачок объемом около 1 л. Давление в смесительном бачке и реакторе измерялось датчиком давления ДД-10. Все измеряемые параметры (давление, температура и сигнал поглощения) регистрировались 12-канальным шлейфовым осциллографом Н-117.

Эксперименты проводились следующим образом. Чтобы избежать самовоспламенения смеси при давлении ниже второго предельного, в реактор напускался гелий или водород до давления выше второго предельного для исследуемой смеси. Затем резко открывался рычажный вентиль, установленный между смесительным бачком и реактором. Проходя по трубке, погруженной в жидкий азот, охлажденная смесь

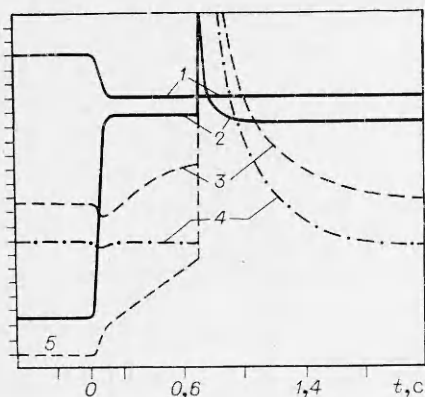


Рис. 1. Типичная осциллограмма опыта со взрывом в реакторе диаметром 1,5 см. 1 — давление в смесительной бачке (одно деление — 200 торр); 2 — давление в реакторе (одно деление — 200 торр); 3 — температура в центре реактора (одно деление — 8°C); 4 — температура около стенки реактора (одно деление — 8°C); 5 — сигнал поглощения.

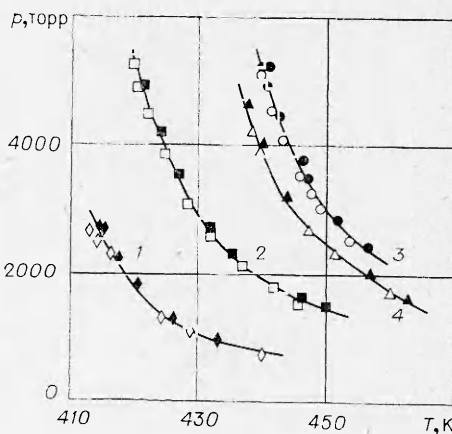


Рис. 2. Зависимость давления на пределе воспламенения от температуры стенок реактора диаметром 1,5 см для состава: H_2 — 6,25% и $F_2/O_2=5$ при F_2 : 1 — 12,5%; 2 — 6,25%; 3 — 3,12%; 4 — $F_2/O_2=2,5$, F_2 — 6,25%; остальное для всех опытов — He. Зачерненные точки относятся к взрыву смеси.

за 0,05—0,15 с поступала в реактор. Глубина погружения трубки в жидкий азот выбиралась таким образом, чтобы в процессе напуска температура газа в реакторе уменьшалась, но не более чем на 10—15° от начальной.

Если после перепуска вспышки не происходило, термопара в центре реактора показывала некоторое превышение начальной температуры и затем медленный спад до начального значения. В опытах, в которых фтор в смеси заменялся на кислород, превышения начальной температуры не наблюдалось. Если в опыте происходила вспышка, все измеряемые параметры изменялись, аналогично представленным на рис. 1.

Проведенные по описанной методике опыты показали, что имеются два режима протекания реакции. При температурах и давлениях выше предельных для смеси определенного состава реакция идет со взрывом, ниже — медленная реакция. Между этими двумя режимами протекания реакции, как видно на рис. 2, можно провести границу — предел воспламенения. Величина разогрева, измеряемого термопарой в центре реактора, растет при приближении к пределу воспламенения со стороны медленной реакции. Максимальное значение разогрева, зафиксированное в опытах, составляло $20 \pm 1^\circ C$ при температуре реактора 440 К. Период индукции с продвижением в область воспламенения уменьшается. С увеличением диаметра реактора период индукции растет.

Скорость реакции определялась из наклона кривой поглощения (см. рис. 1) при температуре смеси, равной начальной температуре газа в реакторе. Ошибка в определении скорости составляла $\pm 20\%$. Проведенные опыты показали, что для каждого из трех реакторов имеется определенная предельная скорость, выше которой реакция протекает со взрывом. Для реактора диаметром 1,5 см эта предельная скорость $w=50$ торр/с и в пределах ошибки не изменялась при изменении давления, температуры и состава смеси. В реакторе диаметром 4,9 см возрастала с ростом давления (изменяясь от 6,5 до 12 торр/с при давлении 1000 и 5000 торр соответственно).

Серии опытов в трех реакторах, где определялась зависимость положения предела воспламенения от концентраций реагентов, дали следующие результаты. Предельное давление линейно возрастает с уве-

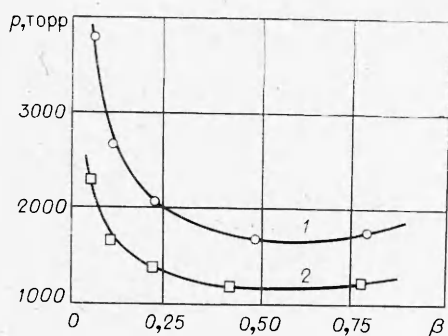


Рис. 3. Зависимость давления на пределе воспламенения от мольной доли водорода в смеси состава $F_2 - 6,25\%$, $O_2 - 1,25\%$; H_2 заменялся на He. Температура стенок реактора диаметром 1,5 см 425 (1) и 435 К (2).

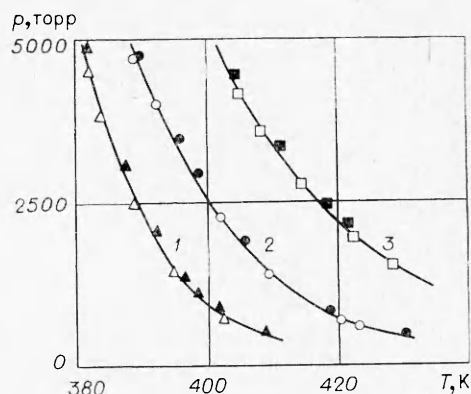


Рис. 4. Зависимость давления на пределе воспламенения от температуры стенок реакторов диаметром 4,9 (1), 2,9 (2) и 1,5 см (3) для состава: $F_2 - 6,25\%$, $H_2 - 87,5\%$; $O_2 - 1,25\%$, He — 5% (зачерненные точки относятся к взрыву смеси).

личением концентрации кислорода в смеси при фиксированной температуре реактора (см. рис. 2, 4). При постоянном отношении концентраций фтора и кислорода в смеси и фиксированной температуре реактора предельное давление обратно пропорционально концентрации фтора в степени 1,5 (см. рис. 2, 1—3). Зависимость предельного давления от концентрации водорода исследовалась в диапазоне концентраций водорода от 6,25 до 87,5%. Для этой зависимости характерна кривая с минимумом при мольной доле H_2 в смеси примерно равной 0,65 (рис. 3).

Увеличение диаметра реактора приводит к уменьшению предельного давления для смеси одного и того же состава при одинаковой температуре реакторов (рис. 4). При давлениях приблизительно до 1200 торр $p_2/p_1 \sim (d_1/d_2)^2$, где p_1 и p_2 — предельные давления в реакторах диаметрами d_1 и d_2 соответственно. При давлениях выше 1200 торр эта зависимость не выполняется.

В реакторе диаметром 4,9 см проводились опыты по исследованию зависимости предельного давления от природы газа-разбавителя. Исследовались две смеси. Одна содержала по 6,25% F_2 и H_2 и 1,25% O_2 , остальное гелий. Другая при том же F_2 и H_2 содержала 2,5% O_2 , остальное аргон. Для смеси с аргоном при фиксированной температуре предел воспламенения снизился примерно в 1,7 раза по давлению. Смесь с аргоном напускалась в реактор через трубку, погруженную в замороженный ацетон ($T \approx 180$ К).

Рассмотрим, какие из процессов механизма (1) — (7), (9) следует учитывать в условиях проведенных опытов. Оценка величин $k_2[H_2]$ и k_1 , согласно [2, 6], показывает, что в условиях, соответствующих наименьшему значению $k_2[H_2]$ ($T=400$ К, давление H_2 300 торр, диаметр реактора 1,5 см), скорость гомогенного зарождения почти на порядок превосходит скорость гетерогенного. Это позволяет исключить из рассмотрения процесс (1) в механизме реакции.

Для выбора процесса, ответственного за гибель HO_2 , оценивалось отношение (10). Считая, что реакция (7) протекает в диффузионной области, принимали $k_7 = 23,2 D/d^2$. Коэффициент диффузии HO_2 в смеси принимался равным значению D для O_2 в H_2 . Согласно [7], при $T = 400$ К и давлении 760 торр $D \approx 1,4$ см²/с. Оказалось, что минимальное значение отношения w_9/w_7 равно 5 при $p = 1000$ торр в опытах, представленных на рис. 2, 1. Проведенная оценка позволяет исключить процесс (7) из механизма реакции.

Таким образом, если в условиях проведенных опытов реакция описывается механизмом (2)–(6), (8), (9), то без дополнения его какими-то другими процессами третий цепной предел воспламенения невозможен. Поэтому последующий анализ экспериментальных результатов проведен в предположении тепловой природы воспламенения.

Наличие значительного разогрева и предельной скорости реакции, выше которой реакция протекает со взрывом, указывает на тепловую природу воспламенения [8].

Скорость реакции, согласно схеме (2)–(6), (9) при длине цепи $\nu = k_4 [F_2] / k_5' [O_2] [M] \gg 1$ запишется следующим образом:

$$\omega = \frac{d[HF]}{dt} = \frac{4k_2k_4\alpha^2\beta}{k_5'} \gamma p \left(1 + \frac{k_6}{2}\right) \sqrt{\frac{\alpha}{k_2k_9\beta}}, \quad (11)$$

где $k_5 \approx k_5^{\text{He}} [1 + (\varepsilon - 1)\beta]$, так как $(p_{\text{He}}/p + \beta) \gg (\alpha + \gamma)$, а $k_5^{\text{O}_2}$ и $k_5^{\text{F}_2}$ примерно равны k_5^{He} ; $\varepsilon = k_5^{\text{H}_2} / k_5^{\text{He}}$.

Входящие в выражение (11) константы скорости процессов, кроме k_6 , известны: $k_2 = (5,7 \pm 2) \cdot 10^{-12} \exp[-(19800 \pm 1000)/RT]$ см³/(молек·с) [2], $k_4 = (2,00 \pm 0,25) \cdot 10^{-10} \exp[-(2400 \pm 200)/RT]$ см³/(молек·с) [9], $k_5^{\text{He}} = 4,4 \cdot 10^{-33} \exp(1000/RT)$ см⁶/(молек²·с) [10].

Предположим, что в данных экспериментальных условиях

$$0,5k_6(\alpha/k_2k_9\beta)^{1/2} \gg 1, \quad (12)$$

тогда

$$\omega = K_0 \cdot \alpha^{5/2} \beta^{1/2} / \gamma [1 + (\varepsilon - 1)\beta] \cdot p \exp(-E/RT), \quad (13)$$

где $K_0 = \left[\frac{2k_2k_4}{k_5^{\text{He}}} \left(\frac{k_2}{k_9} \right)^{1/2} \right]_0$ — комбинация предэкспонентов констант скорости; $E = 0,5E_2 + E_4 + E_6 - E_5 - 0,5E_9$ — эффективная энергия активации. Подставим выражение для скорости реакции (13) в критерий теплового воспламенения Франк-Каменецкого [8] и разрешим относительно p

$$p = 6,25 \cdot 10^4 T \frac{\lambda T_0}{E} \frac{\lambda}{Q r^2} \delta K_0^{-1} \frac{\gamma [1 + (\varepsilon - 1)\beta]}{\alpha^{5/2} \beta^{1/2}} \cdot \exp(E/RT), \quad (14)$$

где $\lambda_0 = \lambda(T/T_0)^{2/3}$ — коэффициент теплопроводности; Q — тепловой эффект реакции; r — радиус реактора; $6,25 \cdot 10^4 \cdot T$ — множитель, переводящий правую часть (14) в размерность торр, если размерности входящих в (14) величин следующие: кал, см, с, град.

Из (14) следует, что зависимость давления на пределе воспламенения от концентрации кислорода и фтора соответствует экспериментальной. Рассмотрим более подробно зависимость предельного давления от концентрации водорода. Подставим (14) в виде функции от доли H₂ в смеси

$$p = c \cdot [1 + (\varepsilon - 1)\beta] / \beta^{1/2} \text{ и } c \neq f(\beta).$$

Из условия экстремума p по β получается, что минимум в зависимости предельного давления от мольной доли водорода должен иметь место при $\beta = 1/(\varepsilon - 1)$. Экспериментально полученное значение $\beta \approx 0,65 + 0,10$ (см. рис. 3) дает $\varepsilon = k_5^{\text{H}_2} / k_5^{\text{He}} = 2,3 \div 2,8$, что близко к литературным данным [10].

Для определения эффективной энергии активации представим (14) в виде

$$\frac{p}{T^3 \sqrt[3]{T^2}} \cdot \frac{\alpha^{5/2} \beta^{1/2}}{\gamma [1 + (\varepsilon - 1)\beta]} = \text{const} \cdot \exp(E/RT). \quad (15)$$

Здесь множитель $\alpha^{5/2} \beta^{1/2} / \gamma [1 + (\varepsilon - 1)\beta]$ не включен в константу перед экспонентом, так как во всех опытах до наполнения смесью в реактор

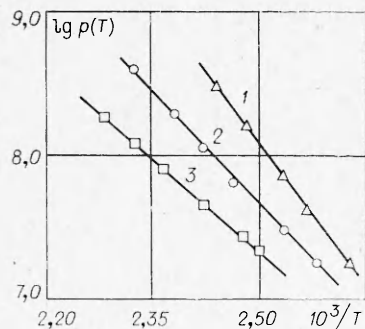


Рис. 5. Зависимость давления на пределе воспламенения от температуры в предположении кондукционной теплопередачи (номера соответствуют рис. 4).

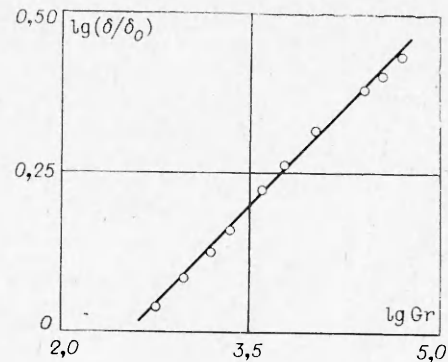


Рис. 6. Зависимость относительного критерия теплового воспламенения от Gr, рассчитанная для кривой 1 на рис. 4.

напускалось от 40 до 180 торр H_2 или He. Из зависимостей логарифма левой части (15) от обратной температуры, представленных на рис. 5, определялось значение эффективной энергии активации E . Установлено, что определенная таким методом E для смеси одинакового состава зависит от диаметра реактора. Для реакторов диаметрами 1,5; 2,9 и 4,9 см получены значения E , равные 19,0, 24,4 и 30,5 ккал/моль соответственно.

В исследуемой системе все процессы гомогенные. Заметное увеличение эффективной энергии активации, возможно, согласно [8, 11], происходит из-за влияния свободной конвекции на теплопередачу. С учетом конвекции критическое условие воспламенения зависит от критерия Грасгофа [8]

$$Gr = gr^3/\eta^2 \cdot \rho^2 \cdot RT/E,$$

где g — ускорение свободного падения; η — вязкость; ρ — плотность газовой смеси. Интенсивность теплообмена характеризуется критерием Nu и при наличии свободной конвекции в горизонтальном цилиндре $Nu \approx (Gr)^{0,25}$ для $5 \cdot 10^2 < Gr < 2 \cdot 10^7$ [11, 12]. Из сопоставления стационарной и нестационарной теории теплового взрыва в [8] получено

$$Nu^* = 2V/Sr \cdot e\delta,$$

где V/S — отношение объема к поверхности реактора; e — основание натуральных логарифмов, Nu^* — эффективное значение критерия Нуссельта на пределе воспламенения. Таким образом, критическое условие воспламенения в конвекционной области может быть представлено выражением $\delta \sim (Gr)^{0,25}$.

Рассчитанные δ и Gr для предела воспламенения, изображенного на рис. 4, 1 при $E=19$ ккал/моль, представлены в виде зависимости $\lg(\delta/\delta_0)$ от $\lg Gr$ на рис. 6. За δ_0 принималось значение δ при $T=410K$ и $p=460$ торр, при этом $Gr=340$. Расчет отношения Nu/Nu_0 по более точной формуле [12]

$$Nu/Nu_0 = 1 + 0,119(Gr)^{1,27}/(Gr + 1,45 \cdot 10^4) \quad (16)$$

дает значение 1,014, т.е. конвекцией в этой точке можно пренебречь. Максимальное значение числа Gr для опытов, проведенных в реакторе с $d=1,5$ см, равно 1500. Расчет по формуле (16) показывает, что в этом случае $Nu/Nu_0=1,08$ и конвекция несущественна во всей области изменения давления (до 5000 торр). Из зависимости, представленной на рис. 5, следует что $\delta/\delta_0 \approx 0,3 \cdot (Gr)^{0,21}$. Удовлетворительное согласие

рассчитанной на основании опытов и теоретической зависимости δ от Gr позволяет заключить, что свободная конвекция существенно влияет на положение предела воспламенения при $Gr \geq 1500$. Значения эффективной энергии активации (при применении кондукционной теории) в этом случае получаются завышенными. Согласно [11], для реакций первого порядка эффективная энергия активации при переходе в кондукционную область может увеличиваться в два раза.

Оценим величину константы скорости процесса (6) для проверки неравенства (12) в условиях проведенных опытов. Если знать δ для опытов, проведенных в кондукционной области, то k_6 можно было бы оценить из этой величины. Однако все опыты проводились таким образом, что после напуска имелось неизвестное распределение температуры смеси по радиусу и длине реактора. Поэтому оценка k_6 проводилась из значения скорости реакции на пределе воспламенения.

При $E=19$ ккал/моль и значениях констант скорости k_2, k_4, k_5 и k_9 , приведенных ранее, получим $k_6 \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-6200/RT)$ см³/(молек·с). При таком значении k_6 неравенство (12) не выполняется при $\alpha/\beta = 7 \cdot 10^{-2}$ и наименьшей температуре реактора 375 К. Если использовать $k_2 = 3,7 \cdot 10^{-12} \exp(-20800/RT)$ см³/(молек·с), т. е. наименьшее в пределах точности, с которой эта константа измерена [2], то $k_6 = 1,6 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-5700/RT)$ см³/(молек·с) и неравенство (12) выполняется. Возможно также, что принятая величина k_6 несколько завышена.

Проведем анализ опытов по зависимости давления на пределе воспламенения от рода газа-разбавителя. Из кондукционной теории следует, что давление на пределе воспламенения $p \sim \lambda$. Учитывая, что опыты с разбавлением Ag проводились при содержании кислорода в смеси в два раза большем, чем в опытах с разбавлением гелием, отношение давлений на пределе воспламенения $p_1/p_2 = \lambda_1/\lambda_2 = 3$ при одинаковой температуре; λ_1, λ_2 — коэффициенты теплопроводности смеси с He и Ag соответственно. В опытах получено $p_1/p_2 \approx 1,7$. Опыты проведены в реакторе диаметром 4,9 см, где существенна конвекция, т. е. в этом случае $(\delta/\delta_0)_1/(\delta/\delta_0)_2 \approx (Gr_1/Gr_2)^{0,21}$. Поскольку δ_0 — это значение δ для кондукционной области и $(\delta_0)_1 \approx (\delta_0)_2$, то

$$p_1/p_2 = (\lambda_1/2\lambda_2)^{1,73} \cdot (z_1/z_2 \cdot \eta_2/\eta_1)^{0,725},$$

где $z_{1(2)} = \rho_{1(2)}/\rho_{1(2)}$, $\rho_{1(2)}$ — плотность смеси с гелием (аргоном). Подстановка расчетных значений для соответствующей смеси приводит к $p_1/p_2 \approx 2$. Удовлетворительное согласие расчетного и экспериментального значения p_1/p_2 подтверждает необходимость учета конвекции в этих опытах.

Поступила в редакцию 31/I 1977,
после доработки — 13/VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев. Кинетика и катализ, 1975, 16, 320.
2. В. Ч. Бокун, А. М. Чайкин. Докл. АН СССР, 1975, 223, 890.
3. I. B. Levy, B. K. W. Soreland. J. Phys. Chem., 1968, 72, 3168.
4. В. Л. Тальрозе. О существовании третьего цепного предела при самовоспламенении смеси фтора с водородом, ингибированной кислородом. Препринт, ИХФ АН СССР, М., 1969.
5. A. C. Lloyd. Intern. J. Chem. Kinetics, 1974, 6, 169.
6. V. Ch. Bokin, A. M. Chaikin. React. Kin. Catal. Letts, 1975, 3, 277.
7. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., «Наука», 1972.
8. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
9. А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская и др. Кинетика и катализ, 1970, 11, 821.
10. W. Wong, D. D. Davis. Intern. J. Chem. Kinetics, 1974, 6, 401.
11. О. М. Тодес, Б. Н. Карандин. ЖФХ, 1940, 14, 1447.
12. Г. Гребер, С. Эрк, У. Григуль. Основы учения о теплообмене. М., ИЛ, 1958.