

по полной системе дифференциальных уравнений дает следующая оценка величины максимальной температуры:

$$T^* \approx \ln \frac{\Delta T_{ад}}{K(\Theta_{оп}) \left[\lambda + \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{\Delta T_{эд}}{T^* - T_{вх}} \right) \right]}$$

Ширина зоны химической реакции определяется выражением

$$l_{\phi} \approx \left[\lambda + \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{\Delta T_{эд}}{T^* - T_{вх}} \right) \right] \frac{T^* - T_{вх}}{\Delta T_{ад}}$$

Из полученных оценок виден характер зависимости основных характеристик фронта от параметров системы. Так, с ростом коэффициента теплоотдачи T^* и v^* растут, а l_{ϕ} уменьшается; с ростом теплопроводности T^* растет v^* убывает, а l_{ϕ} увеличивается; при увеличении адиабатического разогрева T^* увеличивается, v^* уменьшается и l_{ϕ} уменьшается; наконец, с ростом скорости фильтрации T^* и v^* растут и l_{ϕ} уменьшается.

Необходимо отметить, что выбор опорной температуры влияет на точность оценок (17), (18). При больших адиабатических разогревах точность повышается, если в качестве опорной выбрать максимальную температуру, однако оценки при этом усложняются. Рассмотренная задача охватывает и случай однородных газовых систем. Если считать $\gamma = 0$, а $\varepsilon = 1$, то из (6) следует, что $T^* = T_{вх} + T_{ад}$, а из (16) получается известная формула скорости горения однородных газовых смесей Я. Б. Зельдовича.

Поступила в редакцию
2/XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, Ю. Ш. Матрос и др. Докл. АН СССР, 1977, 237, 1, 160.
2. Ю. Ш. Матрос. ВХО им. Менделеева, 1977, 5, 576.
3. H. K. Rhee, R. P. Lewis, N. R. Amundson. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1974, 13, 4, 317.
4. Ю. Ш. Матрос, В. А. Чумаченко, В. И. Луговской. ТОХТ, 1974, 8, 1, 110.
5. Ю. Ш. Матрос, В. А. Кириллов, М. Г. Слипко.— В сб.: Моделирование химических процессов и реакторов. Т. 3. Новосибирск, 1972.
6. Я. Б. Зельдович. ЖВХ, 1948, 22, 1, 27.
7. Д. А. Ваганов, С. И. Худчев. ФГВ, 1969, 5, 2, 167.
8. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 202.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1966.

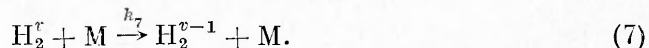
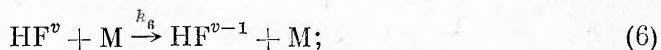
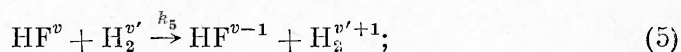
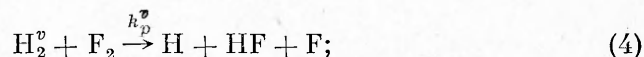
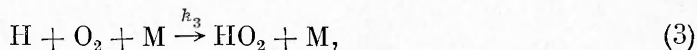
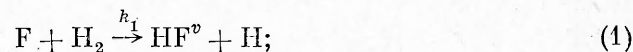
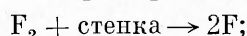
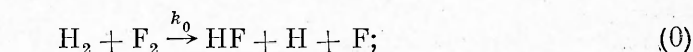
ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ФТОРВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ К ЦЕПНОМУ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЮ

Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев
(Черноголовка)

Совокупность полученных данных о механизме и величинах констант скорости химических реакций и о процессах колебательной релаксации в системе $F_2 + H_2$ позволяет заключить, что малая примесь HF в исходной смеси ($10^{-2} \div 10^{-3}$) может играть определяющую роль в ее стабилизации. Константа скорости процесса колебательной дезактивации молекул HF в соударениях с HF имеет большую величину, поэтому в

большинстве случаев этот процесс является основным каналом увода колебательной энергии из системы, подавляющим энергетическое разветвление и тем самым обеспечивающим стабилизацию смеси. При анализе условий стабилизации смеси по отношению к обусловленному энергетическим разветвлением самовоспламенению должна рассматриваться как минимум четырехкомпонентная система F_2 , H_2 , O_2 , HF (на молекулах O_2 , как известно [1], происходит процесс объемного обрыва цепей). Кроме того, поскольку HF есть продукт реакции, при рассмотрении предельных явлений возникает новая задача — исследование устойчивости смесей по отношению к изменению начальных условий. Действительно, возможна ситуация, когда смесь, введенная в область самовоспламенения, в результате накопления HF в ходе реакции вновь может стать стабильной.

Цель настоящей работы — анализ поведения фторводородных смесей при переходе верхнего предела цепного самовоспламенения с учетом как примесного, так и образующегося в ходе реакции HF . Известная схема реакции фторирования водорода вблизи второго предела самовоспламенения включает следующие основные стадии [2]:



В приведенной схеме реакции: (0) — зарождение цепи, (1) и (2) — продолжение цепи, (3) — обрыв цепи, (4) — разветвление цепи, (5) — $V-V$ -обмен, (6) и (7) — $V-T$ -деактивация колебательно-возбужденных молекул. При анализе будем использовать развитый ранее при теоретическом рассмотрении фототеплового взрыва [3] подход, который заключается в исследовании кинетических уравнений, записанных в безразмерном виде, и в выборе минимального числа безразмерных параметров, зависящих только от начальных условий и целиком определяющих поведение реакции. Запишем систему кинетических уравнений в безразмерных переменных и параметрах:

$$d\xi/d\tau = 0,5\kappa\nu a_1 e^{n\theta} \varepsilon - \xi + \text{скорость зарождения}; \quad (8)$$

$$\gamma \cdot d\theta/d\tau = 2\nu e^{\theta} \xi; \quad (9)$$

$$\kappa \frac{d\varepsilon}{d\tau} = 2\varepsilon_0 \gamma \frac{d\theta}{d\tau} - \kappa \frac{\gamma}{\gamma'} \nu a_3 e^{m\theta} \varepsilon - 4\nu a_2 \eta_0^\xi (1 + \omega\theta)^2 \varepsilon. \quad (10)$$

Здесь $\xi = [H]/2[F_2]_0$ — безразмерная концентрация активных центров; $\theta = E_2/RT_0^2 \cdot (T - T_0)$ — безразмерная температура смеси; ε — среднее число колебательных квантов на одну молекулу H_2 ; $\tau = k_3(T_0)[O_2][M]t$ — время в масштабе характеристического времени обрыва цепи; $\nu = k_2(T_0)[F_2]_0/k_3(T_0)[O_2][M]$ — кинетическая длина цепи в отсутствие разветвления; $\gamma^{-1} = \frac{E_2}{RT_0^2} \frac{Q[F_2]_0}{c[M]}$ — максимальная адиабатическая тем-

температура, соответствующая полному сгоранию F_2 ; $\kappa = [H_2]_0/[F_2]_0$; $\eta_0 := [HF]_0/2[F_2]_0$; $\omega = \frac{\gamma}{\eta_0}$; $\gamma' = \frac{RT_0^2}{E_2} \cdot \frac{c}{Q}$; $a_1 = \frac{2k_7^{v=1}(T_0)}{k_2(T_0)}$; $a_2 = \frac{k_6^{M=HF}(T_0)}{k_2(T_0)} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{RT_0}\right)$; $a_3 = \frac{k_7(T_0)}{k_2(T_0)}$; $n = \frac{E_7^{v=1}}{E_2}$; $m = E_7/E_2$; $[H_2]_0$, $[F_2]_0$, $[O_2]$, $[HF]_0$ — начальные концентрации компонентов смеси; T_0 — начальная температура смеси; ε_0 — среднее число колебательных квантов, приходящееся на молекулу HF при образовании в элементарных стадиях (1), (2); E_2 , $E_7^{v=1}$, E_7 — энергия активации соответственно процессов продолжения цепи (2), разветвления (4) и релаксации (7); Q — тепловой эффект реакции; c — теплоемкость смеси; ΔE — дефект резонанса процесса (5).

При выводе уравнений сделаны следующие допущения: 1) концентрация атомов F квазистационарна, для справедливости достаточно, чтобы $[H_2]_0 \gg [F_2]_0$, поскольку $k_1 \approx 10k_2$ [4, 5]; 2) выгорание исходных реагентов мало; 3) реакция протекает в адиабатических условиях (позже мы кратко обсудим роль тепловода); 4) обмен колебательной энергией между молекулами HF и H_2 происходит быстро, при этом среднее число ε_1 колебательных квантов на молекулу HF связывается с ε простым соотношением $\varepsilon_1/\varepsilon = \exp(\Delta E/RT)$, и, кроме того, при малой глубине превращения реагентов практически вся колебательная энергия сосредоточена на молекулах H_2 ; 5) тепловой эффект реакции обусловлен процессами (1) и (2); пренебрежение тепловым эффектом процесса (3) оправдано при достаточной длине кинетической цепи; 6) $\varepsilon \ll 1$, при этом практически вся энергия, выделяющаяся в реакции, переходит в тепло и относительная концентрация HF(η) связана с температурой Θ соотношением $\eta = \eta_0 + \gamma\Theta$; при условии $\varepsilon \ll 1$ разветвление главным образом осуществляется молекулами $H_2^{v=1}$, кроме того, колебательную релаксацию можно рассчитывать, полагая молекулы HF, H_2 гармоническими осцилляторами; 7) константы скорости k_3 , k_6^{HF-HF} , отношение $\varepsilon_1/\varepsilon$ считаются не зависящими от температуры (согласно имеющимся данным, при изменении температуры на 100° величины k_3 , k_6^{HF-HF} , $\varepsilon_1/\varepsilon$ меняются примерно на 30%). С точки зрения поставленной задачи перечисленные условия не являются принципиальными, но они позволяют упростить анализ.

Будем различать две области стабильности фторводородных смесей: первая, в которой главенствующую роль в обеспечении стабильности играют потери колебательной энергии в столкновениях молекул HF^v с молекулами примесного HF; во второй определяющую роль при потере колебательного возбуждения играют столкновения молекул H_2^v с другими молекулами. Возможные промежуточные случаи рассматриваться не будут.

Из системы (8)–(10) следует, что положение верхнего предела самовоспламенения формально выражается соотношениями (соответственно для первой и второй областей)

$$\varepsilon_0 v^* \kappa a_1 = 2\eta_0^2 a_2; \quad (11)$$

$$2\varepsilon_0 v^* a_1 = a_3 \gamma (\gamma')^{-1}, \quad (12)$$

где v^* — длина цепи на границе области самовоспламенения (v^* определяется (11) (12)). Формула (12) соответствует полученному в [1] выражению для границы области цепного самовоспламенения $F_2 + H_2$ без учета роли молекул HF.

Будем анализировать поведение системы в следующих ситуациях: в начальный момент времени смесь находилась выше второго предела, определяемого равенствами (11) или (12), и скорость реакции характеризовалась стационарными значениями $\xi = \xi_n$, $\varepsilon = \varepsilon_n$; в некоторый момент времени система мгновенно «вбрасывается» в область самовоспламенения, так что начальные значения ξ , ε за время «вбрасывания» не меняются; для определенности «вбрасывание» осуществляется за счет изменения

давления, тогда длина цепи после «вбрасывания» $v = v^* + \Delta v = v^*(1 + \delta)$, где $\delta = \Delta v/v^*$ — относительное увеличение длины цепи.

Рассмотрим переход через предел, определяемый равенством (11). Внутри области самовоспламенения активные центры в основном образуются в процессе разветвления. Пренебрегая термическим зарождением, учитывая соотношение (11), а также вводя более удобные переменные $\xi' = \xi/\gamma$, $\varepsilon' = \varepsilon/\gamma$, перепишем систему (8) — (10) в виде

$$d\xi'/d\tau = -\xi' + 0,5a_1v^*(1 + \delta)e^{h_0\varepsilon'}; \quad (13)$$

$$d\varepsilon'/d\tau = 2\varepsilon_0v^*(1 + \delta)[2e^{h_0\xi'} - a_1v^*(1 + \omega\Theta)^2\varepsilon']; \quad (14)$$

$$d\Theta/d\tau = 2v^*(1 + \delta)e^{h_0\xi'}; \quad (15)$$

$$\xi'(\tau = 0) = \xi_n/\gamma, \quad \varepsilon'(\tau = 0) = \varepsilon_n/\gamma, \quad \Theta(\tau = 0) = 0. \quad (16)$$

Таким образом, задача исследования устойчивости смеси сведена к рассмотрению поведения решений системы (13)—(15) в зависимости от величин входящих в нее параметров v^* , ω , δ при начальных условиях (16), причем первые два параметра определяются исходным составом, давлением и температурой смеси, величина δ характеризует глубину «вбрасывания» в область самовоспламенения. Будем искать наибольшее значение $\delta = \delta^*(\omega, v^*)$, при котором смесь еще остается стабильной.

Некоторые общие заключения можно сделать, не решая системы (13) — (15). Так, если $\omega \leq (n + 1)/2$, то при любом $\delta > 0$ величины ξ и ε с течением времени будут прогрессивно возрастать, что приведет к взрыву смеси (при этом условии один из корней характеристического детерминанта системы (13), (14) положителен при любом Θ). В этом случае причиной взрыва служит накопление активных центров, обусловленное разветвленно-цепным механизмом реакции, и самовоспламенение осуществляется без предвзрывного разогрева, что типично для разветвленных цепных реакций. Если $\omega > (n + 1)/2$, то могут реализоваться две возможности: при $\delta < \delta^*$ ξ и ε , достигнув максимального значения, в дальнейшем падают со временем и реакция в конечном итоге останавливается при некоторой глубине превращения реагентов; при $\delta > \delta^*$ реакция протекает до конца. Границе $\delta^*(\omega, v^*)$ между двумя режимами протекания реакции соответствует предвзрывной разогрев смеси Θ^* .

Детальное поведение системы $F + H_2$, определяемое уравнениями (13)—(15), изучалось с помощью ЭВМ. Расчеты проделаны для набора значений $v^* = 10 \div 1000$, $\omega = 1,5 \div 35$. Другие параметры и величины принимались равными: $\varepsilon_0 = 3,3$ (по данным [6, 7]), $n = 2$ (по данным [8]) $E_p^{v=1} \simeq 4,5$ ккал/моль), $a_1(T = 300 \text{ K}) = 10^{-6}$ (в соответствии со значением $k_p^{v=1} \simeq 10^{-18}$ см³/с [9] и $k_2 = 2 \cdot 10^{-10} \exp(-2400/RT)$ см³/с [4]). Использованный в расчетах набор значений параметров v^* и ω охватывает большинство практически интересных случаев. Так, при $\varkappa = 1$, т. е. эквимолекулярном содержании F_2 и H_2 в смеси, набору значений v^* и ω соответствует диапазон изменения концентрации F_2 в смесях от 1,5 до $\approx 30\%$. Это следует из формулы $\omega = \gamma(2a_2/\varepsilon_0 v^* \varkappa a_1)^{1/2}$, которая получается при подстановке η_0 из выражения для предела (11) ($a_2 = 2$ по данным [10]). Диапазон изменения полного давления смесей на пределе самовоспламенения, соответствующий набору значений v^* , зависит от содержания O_2 . Например, для типичного случая $[O_2]/[F_2] = 0,1$ этот диапазон заключен в пределах $\sim (0,05 \div 5)$ ат.

В расчетах при фиксированных значениях v^* и ω определялся разогрев смеси в зависимости от величины $1 + \delta$. В качестве δ^* принималось среднее между двумя значениями δ , определяющими два различных режима протекания реакции — с остановкой и без остановок. Погрешность в определении δ^* не превышала 10%. Типичные расчетные зависимости $\xi(\tau)$ и $\Theta(\tau)$ представлены на рис. 1. Из сопоставления кривых для случаев с остановкой реакции на конечной глубине видно, что заметное

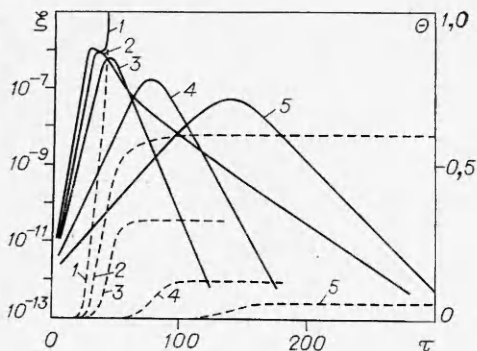


Рис. 1. Зависимость концентрации активных центров ξ (сплошные линии) и разогрева Θ (штриховые) от времени τ для смесей с $\nu^* = 1000$, $\gamma = 10^{-1}$, $\omega = 3,48$. δ равно: 1 — 0,6, 2 — 0,5, 3 — 0,4, 4 — 0,2, 5 — 0,1.

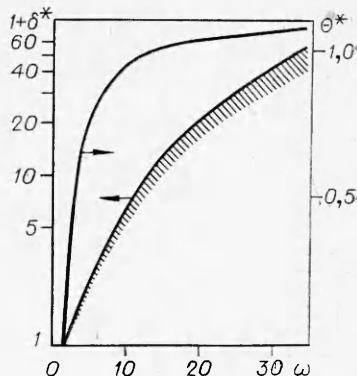


Рис. 2. Зависимость $1 + \delta^*$ и Θ^* от ω (заштрихованная область — расчет на ЭВМ; кривые — расчет по формулам (18), (19)).

повышение температуры начинается при значениях концентрации активных центров, не слишком отличающихся от ξ_{\max} ($\xi > 0,1 \xi_{\max}$). С ростом величины δ разогрев смеси увеличивается и при $\delta > \delta^* = 0,55$ имеет место взрыв (см. рис. 1.1).

Как уже отмечалось, величина δ^* зависит от ω и ν^* . Однако расчеты показали, что влияние ν^* на δ^* при фиксированной ω весьма слабое. На рис. 2 ширина заштрихованной области характеризует зависимость δ^* от ν^* . Можно получить достаточно хорошее приближение для связи $\delta^*(\omega)$, исходя из следующих соображений. Из расчетов на ЭВМ следует, что разогрев в основном происходит при значениях ξ , не сильно отличающихся от ξ_{\max} . Вблизи максимума можно приближенно положить $d\xi/d\tau = 1/\gamma \cdot d\xi/d\tau = 0$, тогда, интегрируя (14), (15) и пренебрегая малыми начальным ϵ_n и конечным $\epsilon(t = \infty)$, получим

$$1 + \delta = f(\Theta_\infty) = \frac{1}{\Theta_\infty} \cdot \int_0^{\Theta_\infty} (1 + \omega\Theta)^2 e^{-3\Theta} d\Theta. \quad (17)$$

Здесь Θ_∞ — конечный разогрев, достигаемый при данной величине δ . Правая часть (17) имеет максимум при некотором значении $\Theta_\infty = \Theta^*$, поэтому (17) выполняется не при всякой величине δ . Максимальное значение $\delta = \delta^*$, при котором еще справедливо (17), можно найти из условия касания горизонтальной прямой $1 + \delta$ и функции $f(\Theta_\infty)$ на плоскости $f(\Theta_\infty)$, Θ_∞ . Это дает уравнения для определения δ^* и Θ^* :

$$(1 + \omega\Theta^*)^2 e^{-3\Theta^*} = 1 + \delta^*, \quad (18)$$

$$\frac{1 - e^{-3\Theta^*}}{3\Theta^*} \left(1 + \frac{2\omega}{3} + \frac{2}{9} \omega^2 \right) - e^{-3\Theta^*} \left(\frac{\omega^2}{3} \Theta^* + \frac{2}{9} \omega^2 + \frac{2}{3} \omega \right) = (1 + \omega\Theta^*)^2 e^{-3\Theta^*}. \quad (19)$$

Значения δ^* в зависимости от ω , найденные с использованием (18), (19), представлены на рис. 2. Видно, что приближенная зависимость является верхней границей области значений δ^* , даваемой точным расчетом на ЭВМ. В области, лежащей на рис. 2 ниже заштрихованной, возмущения не приводят к заметному превращению реагентов. В этом смысле ее можно понимать как область возмущений, к которым смеси устойчивы. Как видно, в зависимости от ω «ширина» области устойчивости может быть значительной — например, чтобы произошло воспламенение смеси, характеризуемой $\omega = 20$, нужно резко уменьшить ее давление, не

меньше чем в 16 раз по отношению к критическому, определяемому уравнением (11).

Таким образом, можно заключить, что наряду с обычным цепным самовоспламенением при $\omega < (n+1)/2 = 1,5$, не сопровождающимся предвзрывным разогревом, при $\omega > 1,5$ имеются две области устойчивости и воспламенения с предвзрывным разогревом. Существование двух областей обусловлено конкуренцией ускоряющегося с ростом температуры процесса энергетического разветвления (4) с процессом колебательной дезактивации при появлении «новых» молекул HF

(6). Зависимость предвзрывного разогрева $\Theta^*(\omega)$, даваемая формулой (19), приведена на рис. 2. Видно, что Θ^* растет с увеличением ω , стремясь к величине $\Theta^* \approx 1$, соответствующей подъему температуры смеси на $\sim 75^\circ$.

Перейдем к рассмотрению мгновенного перехода через предел, положение которого определяется формулой (12). При анализе используем систему уравнений (8) — (10), в которой помимо пренебрежения термическим зарождением положим $\eta_0 = 0$. Рассуждения, полностью аналогичные изложенным выше, дают возможность заключить, что и в этом случае самовоспламенение смесей при переходе через предел происходит как без предвзрывного разогрева, так и с ним. Роль параметра ω здесь играет $\omega' = 4a_2\gamma\gamma'/a_3k$. При $\omega' \leq 10,7$ самовоспламенение не сопровождается предвзрывным разогревом; если $\omega' > 10,7$, то оно происходит только при относительном увеличении длины цепи $\delta \geq \delta^*(\omega')$. Значениям δ^* соответствует предвзрывной разогрев Θ^* . Приближенно величины δ^* и Θ^* определяются уравнениями

$$1 + \delta^* = (e^{m\Theta^*} + \omega'\Theta^{*2}) e^{-3\Theta^*}; \quad (20)$$

$$\Theta^* (e^{m\Theta^*} + \omega'\Theta^{*2}) e^{-3\Theta^*} = \frac{1}{3-m} (1 - e^{-(3-m)\Theta^*}) - \frac{\omega'}{3} \left(\Theta^{*2} + \frac{2}{3} \Theta^* + \frac{2}{9} \right) e^{-3\Theta^*} + \frac{2\omega'}{27}. \quad (21)$$

Более строгий анализ приводит к зависимости δ^* не только от ω' , но и от ν^* , однако в практически интересных случаях результатом этого будет лишь небольшое размытие зависимости $\delta^*(\omega')$.

Расчет $\delta^*(\omega')$ и $\Theta^*(\omega')$ по (20), (21) представлен на рис. 3. Принималось $m = 1,4$. Этой величиной с достаточной точностью описываются данные по температурной зависимости констант скорости $k_7^{M=H_2}$, $k_7^{M=He}$ [11] в диапазоне температур $300 \div 400$ К. Из рис. 3 видно, что вместе с ω' растут δ^* и Θ^* , причем $\Theta^* \rightarrow 1$. Условие $\omega' \leq 10,7$ накладывает жесткие ограничения на состав смеси. Перепишав это неравенство в виде

$$\frac{4k_6^{M=HF} [M]}{k_7 [H_2]} \left(\frac{RT_0^2 c}{E_2 Q} \right)^2 \exp \left(\frac{\Delta E}{RT_0} \right) \leq 10,7 \quad (22)$$

и подставляя в него известные данные для констант $k_6^{M=HF}$ [10], $k_7^{M=H_2}$ [11], $k_7^{M=He}$ [11], $\Delta E = 200$ см⁻¹ с учетом зависимости теплоемкости смеси от состава, можно получить для разбавленных гелием смесей, что (22) удовлетворяется при $[H_2]/[M] \geq 0,3$.

Итак, при мгновенном «вбрасывании» в область самовоспламенения возможны два режима перехода через пределы, определяемые равенствами (11) и (12). Граница между этими режимами в первом случае опре-

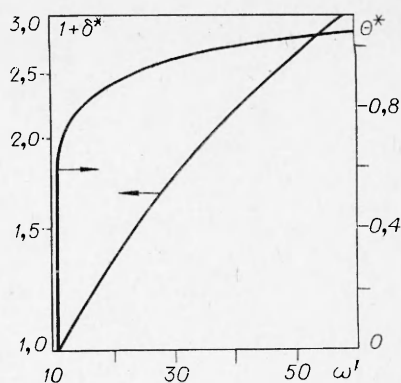


Рис. 3. Зависимость $1 + \delta^*$ и Θ^* от ω' .

деляется условием $\omega = 1,5$, во втором $\omega' = 10,7$. Эти равенства накладывают определенные ограничения на состав и давление смесей, для которых возможно самовоспламенение без предвзрывного разогрева. В режиме с предвзрывным разогревом самовоспламенение смеси происходит только в том случае, если длина цепи при «вбрасывании» увеличивается не менее чем в $1 + \delta^*$ раз по сравнению с длиной цепи на границе области самовоспламенения. Максимальное значение предвзрывного разогрева составляет $\sim 75^\circ$. В параметр ω' не входят характеристики процесса разветвления, поэтому анализ перехода через предел, описываемый формулой (12), является общим в том смысле, что он не зависит от выбранного значения константы скорости разветвления.

Рассмотрим еще один предельный случай — случай столь медленного введения в область самовоспламенения смеси, исходный состав и давление которой удовлетворяет одному из неравенств: $\omega > 1,5$ или $\omega' > 10,7$, что успевает отводиться тепло, выделяемое в ходе реакции. Возмущение системы можно рассматривать как цепь из i конечных мгновенных «вбрасываний», причем на каждом этапе глубина «вбрасывания» δ_i удовлетворяет условию $\delta_i < \delta_i^*$ (т. е. смесь не взрывается). Между последовательными «вбрасываниями» проходит достаточное для остывания смеси время. После каждого очередного возмущения происходит накопление НФ вследствие протекания реакции, и, поскольку система между двумя последовательными возмущениями успевает охладиться до начальной температуры T_0 , воспламенения смеси не произойдет до тех пор, пока не будет выполнено условие $\omega = \gamma(2a_2/\varepsilon_0 v^* \kappa a_1)^{1/2} = 1,5$. Это условие, следовательно, определяет положение второго предела при изотермическом введении смеси в область самовоспламенения. Более подробно оно может быть записано в виде

$$2,25\varepsilon_0 \left(\frac{E_2 Q}{RT_0^2 c} \right)^2 \frac{k_2 k_p^{v=1} [F_2]^2 [H_2]}{k_3 k_6^{M=HF} [O_2] [M]^3} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_0}\right) = 1. \quad (23)$$

Заметим, что при уменьшении полного давления могут стать существенными неучитываемые в модели процессы обрыва цепи на стенках сосуда и смесь останется стабильной, даже если $\omega < 1,5$. Анализ такой ситуации в принципе возможен, но выходит за рамки целей настоящей работы.

В заключение кратко остановимся на реальной картине перехода границы самовоспламенения. Анализ такой картины сложен и должен учитывать как немгновенность «вбрасывания» (по сравнению с периодом индукции воспламенения), так и теплоотвод. Однако с определенностью можно утверждать, что если удовлетворяются условия $\omega \leq 1,5$ и $\omega' \leq 10,7$, то самовоспламенение при переходе через пределы, соответственно определяемые равенствами (11), (12), будет происходить независимо от скорости возмущения: теплоотвод в этом случае практически несуществен, так как взрыв происходит без предвзрывного разогрева, немгновенность скажется на изменении начальных условий системы (8) — (10). При $\omega > 1,5$ или $\omega' > 10,7$ самовоспламенение, вообще говоря, будет происходить при ином относительном увеличении длины цепи $\delta_1^* > \delta^*$ и δ_i^* будет тем ближе к δ^* , чем больше скорость «вбрасывания».

Выше проанализирован переход границы самовоспламенения изменением давления. Аналогично могут быть рассмотрены переходы при изменении температур или при одновременном изменении давления и температуры. Основные качественные выводы при этом останутся прежними.

Влияние продуктов реакции на характер ее протекания при переходе верхнего предела самовоспламенения отмечалось, например, в случае реакции $H_2 + O_2$ [12]. Вследствие того, что эффективность образующихся молекул воды в процессах объемного обрыва цепей существенно выше, чем молекул исходных реагентов, накопление H_2O при пере-

ходе предела приводит к его некоторому смещению. Возникающие при этом особенности получили название вырожденного взрыва. Влияние молекул HF на реакцию фторирования водорода проявляется в уменьшении скорости процесса разветвления по мере накопления HF, который вследствие достаточно слабой температурной зависимости константы скорости разветвления и большой эффективности в уводе колебательной энергии, как следует из изложенного, кардинальным образом влияет на картину предельных явлений.

Поступила в редакцию
11/IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова, А. Е. Шилов. Кинетика и катализ, 1965, 6, 977.
2. Г. А. Капралова, Е. М. Марголина, А. М. Чайкин. Докл. АН СССР, 1971, 198, 634.
3. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев. ФГВ, 1976, 12, 6, 896.
4. R. G. Albright, A. F. Dodonov et al. J. Chem. Phys., 1969, 50, 3632.
5. А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская и др. Докл. АН СССР, 1971, 198, 622.
6. J. C. Polanyi, B. V. Woodall. J. Chem. Phys., 1972, 57, 1574.
7. J. C. Polanyi, I. I. Sloan. J. Chem. Phys., 1972, 57, 4988.
8. Г. А. Капралова, Е. М. Марголина, А. М. Чайкин. Кинетика и катализ, 1969, 10, 32.
9. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев. Докл. АН СССР, 1977, 233, 1118.
10. L. S. Blair, W. D. Breshears, G. L. Shoott. J. Chem. Phys., 1973, 59, 1582.
11. J. E. Dove, H. Teitelbaum. Chem. Phys., 1974, 6, 431.
12. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1975.

О МЕХАНИЗМЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В СМЕСЯХ ТИТАНА С БОРОМ

*Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов,
В. А. Селезнев
(Черноголовка)*

В работах [1—3] показана экспериментально возможность измерения температуры самораспространяющейся волны синтеза (СВС) спектрально-оптическими методами и на примере смесей титана с сажей изучены зависимости температуры и скорости распространения волны синтеза от соотношения металла и неметалла (коэффициент α), размера частиц титана r , плотности образцов ρ и содержания инертного разбавителя σ в исходной смеси. Показано, что скорость распространения волны горения u системы титан — углерод однозначно связана с максимальной температурой горения смеси. Цель настоящей работы — проведение аналогичных исследований для системы титан — бор, имеющий большое практическое значение для получения боридов титана методом СВС [4, 5].

Механизм горения смесей титана с бором исследовался рядом авторов. В работах [6—9] с помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что в режиме горения смесей титана с бором получают бориды различных модификаций [TiB, TiB₂, Ti₃B₄], однако из-за отсутствия методов анализа боридов титана на свободный бор не удалось определить полноту сгорания. В [6, 10] предложена методика расчета адиабатической температуры волны синтеза в зависимости от α и σ в предположениях полноты сгорания и отсутствия теплопотерь. Однако