

## НЕТЕПЛОВОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ ТРЕХХЛОРИСТОГО АЗОТА

*В. В. Азатян, Р. Р. Бородулин, Н. М. Рубцов*

*(Москва)*

В [1, 2] показано, что процесс распада треххлористого азота ( $\text{NCl}_3$ ) протекает по разветвленно-цепному механизму. Положительное взаимодействие цепей в рассматриваемом процессе играет существенную роль, обуславливая нетепловое распространение пламени  $\text{NCl}_3$  вне полуострова самовоспламенения [1, 3]. В [4] высказано предположение, что указанное взаимодействие цепей осуществляется в результате реакции взаимодействия радикалов  $\text{NCl}_2$  между собой.

В настоящей работе использованы данные по количественному изучению распространения пламени  $\text{NCl}_3$  в присутствии различных разбавителей и ингибиторов для обсуждения механизма процесса распада  $\text{NCl}_3$  и определения констант скорости основных элементарных стадий.

В [5] предложен метод изучения основных закономерностей распространения диффузионного пламени, основанный на расчете зависимости скорости пламени от кинетических параметров (давление, температура, пределы распространения пламени). Согласно [5], распространение пламени зависит от диффузии активного центра из зоны прореагировавшего газа в зону, где еще реакция не произошла. При этом предполагается, что концентрации других активных центров стационарны и пламя распространяется одномерно. Скорость распространения пламени определяется формулой

$$v = \sqrt{bD/2} \cdot (1 - 2 \cdot g/b), \quad (1)$$

где  $v$  — скорость пламени;  $D$  — коэффициент диффузии;  $b$  и  $g$  — параметры уравнения

$$d\xi/dt = -g\xi + b\xi^2, \quad (2)$$

описывающего кинетику реакции;  $\xi$  — безразмерная концентрация активного центра, ответственного за диффузионное распространение пламени. Таким образом, если кинетическая схема реакции может быть описана уравнением (2), то для расчета скорости распространения пламени в качестве первого приближения можно воспользоваться формулой (1).

### Методика эксперимента

Опыты по изучению распространения пламени  $\text{NCl}_3$  проводились на статической вакуумной установке, описанной в [1, 2, 4]. В качестве реакционного сосуда использовалась кварцевая труба длиной 80 и диаметром 4 см. Поджигание смеси  $\text{NCl}_3$  с инертным газом, находящейся вне полуострова самовоспламенения, проводилось с помощью малоинерционной печи при нагревании одного конца сосуда. При этом температура в зоне нагрева регистрировалась тонкой термопарой ( $d=40$  мкм), помещенной в сосуд. В результате нагрева этой части сосуда смесь попадала в область самовоспламенения, и пламя распространялось в холодную часть сосуда, находящуюся при комнатной температуре. Пробег пламени по сосуду регистрировался двумя приемниками ФЭУ-62, расположенными вдоль реакционного сосуда на расстоянии 40 см друг от друга. Сигналы с ФЭУ подавались на двухлучевой запоминающий осциллограф С8-2.

Процедура измерений состояла в следующем. Смесь с известным содержанием  $\text{NCl}_3$  в соответствующем разбавителе напускалась в реакционный сосуд до заданного давления. В момент напуска печь была выключена. Для обеспечения диффузионной области обрыва цепей сосуд обрабатывался окисью магния [2], что позволяло избежать самовоспламенения смеси при комнатной температуре. Далее с помощью малоинерционной печи (скорость нагрева которой составляла 1 град/с) нагревался конец сосуда и регистрировалась температура самовоспламенения смеси при данном давлении, что позволило одновременно с измерениями скорости распространения пламени определять полуостров самовоспламенения для той же смеси и на той же поверхности.

Предварительно с помощью многоканального световода показано, что пламя по сосуду распространяется с постоянной скоростью, поэтому для определения скорости пламени использовалось время пробега пламени между двумя ФЭУ-62.

Первый и второй пределы по распространению пламени определялись соответственно как максимальное и минимальное давление горючей смеси, при котором распространение пламени в холодную часть сосуда не наблюдалось, несмотря на самовоспламенение смеси в нагретой части.

В качестве разбавителей использовались  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ . Неконденсируемые газы ( $\text{He}$  и  $\text{H}_2$ ) очищались пропусканием через ловушки, охлаждаемые жидким азотом, а  $\text{Ar}$  и  $\text{Cl}_2$  — многократной перегонкой под вакуумом. Для осушки  $\text{CO}_2$  пропускался через колонку с  $\text{CaCl}_2$  и затем также перегонялся под вакуумом.

В опытах по ингибированию распространения пламени  $\text{NCl}_3$  в качестве ингибитора использовался хлористый нитрозил ( $\text{NOCl}$ ), который в данной системе является селективным ингибитором на атомарный хлор [6]. Для получения  $\text{NOCl}$  смеси  $\text{NO}$  и  $\text{Cl}_2$  пропускались над активированным углем при  $50^\circ\text{C}$ . Методика получения  $\text{NCl}_3$  и приготовления его смесей с газами аналогична описанной в [1, 2]. Давление смеси в реакционном сосуде регистрировалось мембранным манометром с точностью 0,1 торр.

### Результаты и обсуждение эксперимента

На рис. 1—3 представлены зависимости скорости распространения пламени  $\text{NCl}_3$  с различными разбавителями от общего давления смеси. Видно, что зависимость  $v(p)$  имеет характерную колоколообразную форму. Это означает, что по мере увеличения давления механизм обрыва изменяется от гетерогенного (левые ветви кривых) к гомогенному (правые ветви), причем при некотором давлении вклад обоих обрывов достаточно мал и скорость пламени соответственно максимальна. Скорость распространения пламени уменьшается вместе с содержанием  $\text{NCl}_3$  в смеси и с возрастанием молекулярного веса разбавителя. Первый и второй пределы распространения пламени зависят от содержания  $\text{NCl}_3$  в смеси: первый предел снижается, а второй предел повышается при увеличении содержания  $\text{NCl}_3$ .

Следует отметить, что известные в литературе разветленно-цепные процессы [5, 7] с положительным взаимодействием цепей протекают при участии двух (или более) исходных веществ. Распад же  $\text{NCl}_3$  является распадом индивидуального вещества, поэтому экспериментально наблюдаемая зависимость второго предела по распространению пламени от содержания  $\text{NCl}_3$  означает, что скорость реакции положительного взаимодействия цепей (размножения активных центров) и скорость гибели промежуточного вещества, образованного в реакции положительного взаимодействия, по-разному зависят от содержания  $\text{NCl}_3$ .

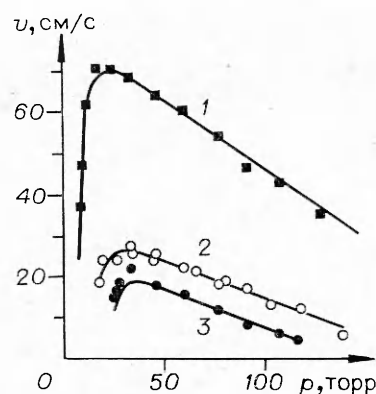


Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени  $\text{NCl}_3$  в He от общего давления.  
1 — 0,38%  $\text{NCl}_3$ ; 2 — 0,11%  $\text{NCl}_3$ ; 3 — 0,07%  $\text{NCl}_3$ .

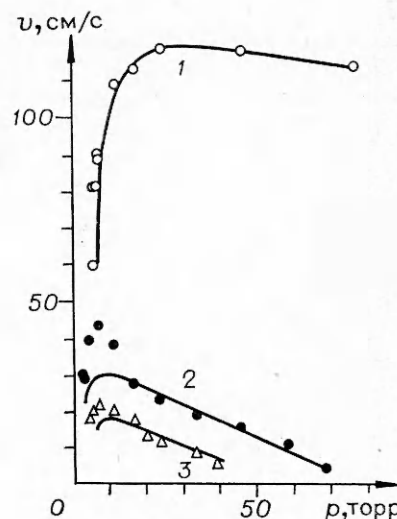
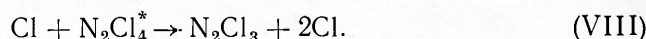
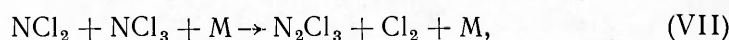
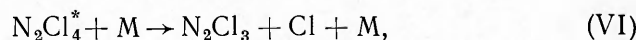
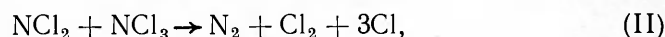
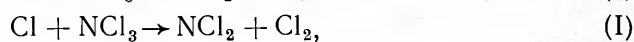


Рис. 2. Зависимость скорости распространения пламени  $\text{NCl}_3$  в  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  от давления.  
1 — 0,5%  $\text{NCl}_3$  в  $\text{H}_2$ ; 2 — 0,4%  $\text{NCl}_3$  в  $\text{CO}_2$ ; 3 — 0,14%  $\text{NCl}_3$  в  $\text{CO}_2$ .

Это обстоятельство, а также указанные выше кинетические закономерности и литературные данные [1, 2, 4] учтены при выборе кинетической схемы разветвленно-цепного распада  $\text{NCl}_3$ :



Следует отметить, что полученные ниже соотношения, описывающие наблюдаемые закономерности, получаются также и при замене  $\text{N}_2\text{Cl}_4^*$ , например, на  $\text{Cl}_2^*$  или  $\text{N}_2\text{Cl}_3^*$  с соответствующим изменением стехиометрии стадий (см. ниже).

В [4] показано, что образование электронно-возбужденного молекулярного хлора, ответственного за наблюдаемую хемилюминесценцию в процессе распада  $\text{NCl}_3$ , происходит не рекомбинированно, а в стадиях развития цепей. Это означает, что в стадиях (II) и (V) образуется также молекула  $\text{Cl}_2^*$ , которая может распасться на два атома хлора или излучить избыточный запас энергии. Поскольку трудно ожидать большого светового выхода в изучаемом процессе, то реакциями образования молекулы  $\text{Cl}_2^*$  и ее распада можно пренебречь.

Согласно [1], радикал  $\text{NCl}_2$  ответствен за диффузионное распространение пламени. Считая концентрации других активных центров стационарными, сводим задачу к одноцентровой. В этом случае диф-

дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации радикалов  $\text{NCl}_2$  во времени, имеет следующий вид:

$$\frac{d(\text{NCl}_2)}{dt} = 2k_0(\text{NCl}_3) + 2k_2(\text{NCl}_2)(\text{NCl}_3) + \frac{2k_3k_5(\text{NCl}_2)^2(\text{NCl}_3)}{k_6(\text{M}) + k_5(\text{NCl}_3)} - k_7(\text{NCl}_2)(\text{NCl}_3)(\text{M}) - k_4(\text{NCl}_2). \quad (3)$$

Введя обозначения:

$$(\text{NCl}_2)/(\text{NCl}_3)_0 = \xi, \quad g = k_4 +$$

$$+ k_7(\text{NCl}_3)(\text{M}) - 2k_2(\text{NCl}_3),$$

$$b = 2k_3k_5(\text{NCl}_3)^2/[k_6(\text{M}) + k_5(\text{NCl}_3)],$$

получим уравнение (2). Тем самым, согласно [5], скорость распространения пламени определяется формулой (1), а условие пределов по распространению пламени будет определяться соотношением

$$b = 2g, \quad (4)$$

или

$$k_4 + k_7(\text{NCl}_3)(\text{M}) - 2k_2(\text{NCl}_3) = k_3k_5(\text{NCl}_3)^2/[k_6(\text{M}) + k_5(\text{NCl}_3)]. \quad (5)$$

Поскольку в начальный момент времени исходная смесь находится вне полуострова самовоспламенения, скорость реакции линейного разветвления будет мала по сравнению с обрывом. Действительно, как показывает расчет с использованием константы скорости разветвления, взятой из [2], при  $p < 30$  торр можно пренебречь скоростью реакции (II) по сравнению с реакцией (IV), а при  $p > 10$  торр можно пренебречь скоростью реакции (II) по сравнению со скоростью реакции (VII). Положим  $k_4 = k'_4/p$ ;  $(\text{NCl}_3) = fp\beta$ ;  $(\text{M}) = p\beta$ , где  $p$  — общее давление,  $f$  — мольная доля  $\text{NCl}_3$  в смеси,  $\beta = 3,3 \cdot 10^{16}$  частиц/(см<sup>3</sup>·торр). Таким образом, соотношение для определения пределов по распространению пламени можно упростить:

$$\frac{k'_4}{p} + k_7fp^2\beta^2 = k_3k_5f^2p\beta/(k_6 + k_5f). \quad (6)$$

Очевидно, что вклад гетерогенного обрыва цепей на втором пределе и вклад гомогенного обрыва цепей на первом пределе распространения пламени малы, поэтому выражения для первого и второго пределов представляются в следующем виде:

$$\frac{k'_4}{p_1} = \frac{k_3k_5f^2p_1\beta}{(k_6 + k_5f)}, \quad (7)$$

$$k_7fp_1^2\beta = \frac{k_3k_5f^2p_1\beta}{(k_6 + k_5f)}. \quad (8)$$

Представим выражение (7) в удобном для экспериментальной обработки виде

$$f^2p_1^2 = \frac{k_4}{k_3k_5\beta} (k_6 + k_5f). \quad (9)$$

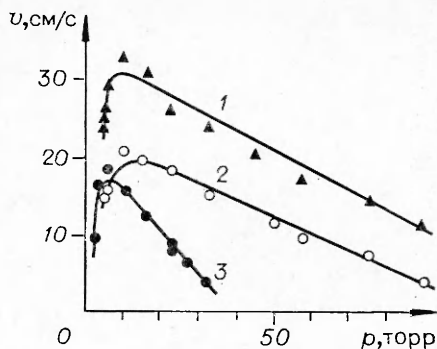


Рис. 3. Зависимость скорости распространения пламени  $\text{NCl}_3$  в Ar и  $\text{Cl}_2$  от давления.

1 — 0,3%  $\text{NCl}_3$  в Ar; 2 — 0,15%  $\text{NCl}_3$  в Ar; 3 — 0,3%  $\text{NCl}_3$  в  $\text{Cl}_2$ .

Линейная зависимость  $f^2 p_I^2$  от  $f$  будет служить подтверждением выбранного механизма, включающего участие возбужденных частиц, и одновременно позволит определить ряд констант или их отношений, необходимых для расчета зависимости распространения пламени от давления и содержания  $\text{NCl}_3$  в смеси.

Аналогично преобразуется и выражение (8):

$$f/p_{II} = k_7 \beta / k_3 k_5 \cdot (k_6 + k_5 f). \quad (10)$$

В этом случае следует ожидать линейной зависимости  $f/p_{II}$  от  $f$ . На рис. 4, 5 приведены указанные зависимости соответственно для первого и второго пределов по распространению пламени при разных разбавителях. Видно, что линейная зависимость в указанных координатах действительно хорошо согласуется с уравнениями (9) и (10). Из этих данных по уравнениям (9) и (10) получены следующие константы:  $k_3 = (2,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/(молек·с),  $k^7(\text{He}) = (1,5 \pm 1) \cdot 10^{-32}$ ,  $k_7(\text{Ar}) = (2,7 \pm 1,5) \cdot 10^{-32}$ ,  $k_7(\text{CO}_2) = (6,0 \pm 2) \cdot 10^{-32}$ ,  $k_7(\text{Cl}_2) = (8,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-32}$ ,  $k_7(\text{H}_2) = (2,9 \pm 1,5) \cdot 10^{-33}$  см<sup>6</sup>/(частиц·с),  $k_6/k_5 = 10^{-3} \div 10^{-4}$  в ряду: He, Ar, CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>.

Из [8] известно только  $k_3 = (4 \div 9) \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/(молек·с), которое определено по убыли радикалов  $\text{NCl}_2$ . Учитывая сделанные выше предположения, совпадение констант  $k_3$  можно считать вполне удовлетворительным.

Полученные значения констант скоростей отдельных стадий использованы для расчета по формуле (1) скорости распространения пламени. Результаты расчета приведены на рис. 1—3 (сплошные кривые). Использованы следующие коэффициенты диффузии радикала  $\text{NCl}_2$  (в см<sup>2</sup>/с): в He — 370, в Ar — 76, в CO<sub>2</sub> — 67, в Cl<sub>2</sub> — 37, в H<sub>2</sub> — 610 при единичном давлении. Как видно, расчет дает не только качественное, но и количественное совпадение с экспериментом, что говорит в пользу выбранной схемы реакции и справедливости сделанных допущений.

Теоретическая кривая зависимости скорости распространения пламени от давления в смеси 0,4%  $\text{NCl}_3$  в CO<sub>2</sub>, приведенная на рис. 2, обнаруживает расхождение с экспериментом в интервале 5 ÷ 15 торр. Учитывая тот факт, что измеренный полуостров самовоспламенения этой смеси имеет мыс при давлении 10 торр и температуре 40°C, можно полагать, что вклад реакции линейного разветвления, которым мы пренебрегаем, в этом интервале давлений может оказаться существенным и привести к указанному расхождению. (Мысы полуостровов вос-

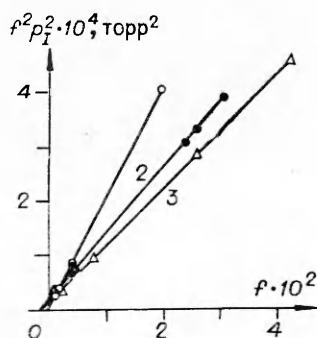


Рис. 4. Зависимость  $f^2 p_I^2$  от  $f$ .  
1 — в CO<sub>2</sub>; 2 — в He (масштаб по оси ординат для He уменьшен в 10 раз); 3 — в Cl<sub>2</sub>.

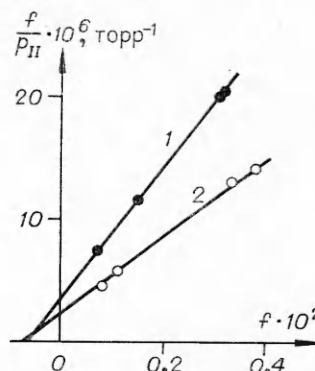
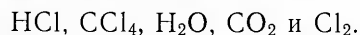


Рис. 5. Зависимость  $f/p_{II}$  от  $f$ .  
1 — в Ar; 2 — в He.

пламенения всех других использованных смесей находятся при температурах не менее 60°C.)

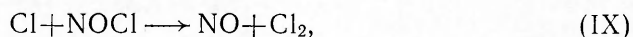
Чтобы кинетическая схема реакции правильно описывала наблюдаемые экспериментальные данные, необходимо ввести дополнительный канал расходования (деактивации) продукта, образовавшегося в стадии (III) (стадия (VI)). Это означает, что продукт, образовавшийся в реакции (III), находится в возбужденном состоянии. Как уже отмечалось, выбор продукта реакции (III) не является однозначным, поскольку соотношение для  $b$  и  $g$  не изменится при замене  $N_2Cl_1^*$ , например, на  $N_2Cl_3^*$  или  $Cl_2^*$ .

Таким образом, для правильного описания наблюдаемых кинетических закономерностей введено энергетическое разветвление. Сделаны попытки введения в систему эффективного релаксатора, имеющего частоты колебаний, близкие к частотам связей N—Cl или Cl—Cl:



Однако эффективной релаксации возбужденного продукта реакции (III) не обнаружено, при этом наблюдавшиеся изменения скорости распространения пламени вполне объясняются изменением коэффициента диффузии введенного газа.

Дополнительно предложенная кинетическая схема проверена при изучении процесса распространения пламени в присутствии ингибитора NOCl. В этом случае схема реакции дополняется следующей стадией, учитывающей обрыв атомов хлора на молекулах ингибитора [6, 8]:



а условие пределов по распространению пламени запишется в виде, аналогичном выражениям (9) и (10), с тем лишь различием, что изменится выражение для  $b$ :

$$b_{In} = k_3 k_5 f^2 p \beta / (k_6 + k_5 f) \cdot \left[ \frac{1}{(1 + k_8 f_{NOCl} / k_1 f)} \right]. \quad (11)$$

Из полученных данных следует, что NOCl ингибирует процесс распространения пламени  $NCl_3$ , приводя к снижению скорости распространения пламени. Дополнительно определена константа скорости реакции (1):  $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/(молек·с), которая ранее получена другим методом в работе [8].

Аналогичный описанному выше расчет проведен и для случая распространения пламени в присутствии ингибитора. Результаты расчета (кривые) и эксперимента приведены на рис. 6. Видно, что и в этом случае также наблюдается хорошее совпадение теории с экспериментом.

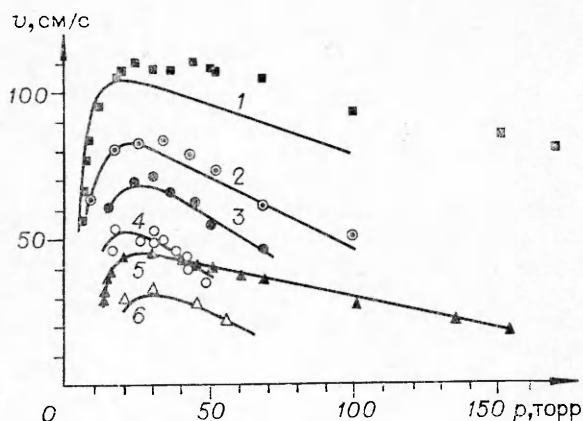


Рис. 6. Зависимость скорости распространения пламени  $NCl_3$  в ингибированных смесях от давления в He.

1 — 0,8%  $NCl_3$  без NOCl; 2 — 0,8%  $NCl_3$  и 0,041% NOCl; 3 — 0,8%  $NCl_3$  и 0,024% NOCl; 4 — 0,8%  $NCl_3$  и 0,061% NOCl; 5 — 0,23%  $NCl_3$  без NOCl; 6 — 0,23%  $NCl_3$  и 0,02% NOCl.

## Выводы

1. На основании количественного изучения диффузионного распространения пламени в рамках теории Воронкова — Семенова и литературных данных предложен механизм распада треххлористого азота, объясняющий наблюдаемые закономерности.

2. Измерены константы  $k_1$  и  $k_3$ , согласующиеся с литературными данными, а также впервые измерена константа  $k_7$  для различных разбавителей.

3. Обнаружено явление ингибирования процесса распространения пламени  $\text{NCl}_3$ , которое использовано для определения  $k_1$ .

4. Наблюдаемые кинетические закономерности распространения пламени указывают на важную роль возбужденных частиц в процессе распада треххлористого азота.

Поступила в редакцию  
5/XII 1978

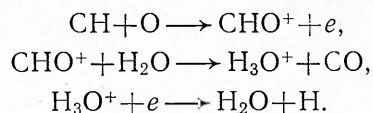
## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Азатын, Р. Р. Бородулин и др. Изв. АН СССР, сер. химич., 1976, 7, 1459.
2. В. В. Азатын, Р. Р. Бородулин и др. Докл. АН СССР, 1975, 224, 1096.
3. Э. Н. Конаев. Матер. конф. молодых ученых хим. ф-та МГУ, 1962.
4. В. В. Азатын, Р. Р. Бородулин и др. ФГВ, 1978, 14, 2, 20.
5. В. Г. Воронков, Н. Н. Семенов. ЖФХ, 1939, 13, 1695.
6. T. C. Clark, M. A. A. Clupe. Trans. Far. Soc., 1970, 66, 372.
7. В. П. Булатов, В. И. Веденеев и др. Изв. АН СССР, сер. химич., 1975, 8, 1881.
8. V. V. Azatyan, R. R. Borodulin et al. V-th International Symposium on Combustion Processes, Krakow, Sept., 12-15, 1977.

## О СВЯЗИ МЕЖДУ СКОРОСТЯМИ ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ И РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ В ЛАМИНАРНОМ ПЛАМЕНИ

Г. С. Аравин, Е. С. Семенов  
(Москва)

Гипотеза о связи образования ионов в пламени с природой химического процесса горения, выдвинутая в [1], доказана в [2—6]. В настоящее время нетермическая, т. е. химическая, природа ионизации в углеводородных пламенах подтверждена многочисленными исследованиями, общепризнана и в общих чертах установлен ее механизм. Согласно существующим представлениям, ионизация возникает в основном в результате следующих бимолекулярных стадий цепных химических реакций [7, 8]:



Большой научный и практический интерес представляет выяснение характера связи между скоростью химической ионизации (ионообразования) и скоростью реакции горения во фронте ламинарного пламени. Характер этой связи определяет выход заряженных частиц на одну из-