

ГЕТЕРОГЕННОЕ РАЗВИТИЕ ЦЕПЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА

Е. Н. Александров, С. Н. Козлов, Н. М. Кузнецов

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119991 Москва, chembio@sky.chph.ras.ru

Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований гетерогенных цепных процессов на кварце. Выполнен расчет воспламенения гремучей смеси в кварцевом реакторе в условиях сильного гетерогенного отрицательного взаимодействия цепей в кинетической и диффузионной областях. Разработан экспериментально энергетический критерий, позволяющий выделить круг реакций с повышенной вероятностью гетерогенного развития цепей на кварце. Исследованы возможности образования атомов и радикалов на поверхности кварца и условия их выхода в объем. Проанализирована возможность выхода атомов водорода в объем с микропористой поверхности SiO_2 .

Ключевые слова: разветвление цепей, разреженное пламя, предел воспламенения, горение водорода, метод резонансной флуоресценции, атомы, радикалы.

ВВЕДЕНИЕ

В 1958 г. выяснилось, что классическая схема реакции горения водорода с линейной гетерогенной гибелью цепей недостаточна для количественного описания процесса горения вблизи первого предела воспламенения [1]. Поиск причины привел к обнаружению каталитической реакции гетерогенного взаимодействия цепей и включению ее в механизм реакции [1–5].

В данной работе представлены результаты численного моделирования воспламенения гремучей смеси, которые впервые удалось согласовать с экспериментом, проведенным вблизи первого предела в кинетической области обрыва цепей. Впервые для диффузионной области обрыва цепей выполнен расчет изотермического воспламенения, также хорошо согласующийся с экспериментом.

Обсуждаются альтернативные возможности гетерогенного развития цепей на поверхности кварца в реакции горения водорода. Исследованы также условия образования на поверхностях кварца и микропористого порошка SiO_2 атомов водорода и выхода их в объем.

1. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАЗВИТИЕ ЦЕПЕЙ НА КВАРЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ В РАЗРЕЖЕННОМ ПЛАМЕНИ

Рассогласование расчета с опытами вблизи первого предела в полуострове воспламе-

ния гремучей смеси удалось устранить путем улучшения как теории, так и методики эксперимента [1–6]. Теория гетерогенного развития цепей (ГРЦ) была дополнена новой моделью гетерогенной гибели атомов и радикалов и неизвестным ранее процессом гетерогенного взаимодействия цепей. В эксперименте решающим стало использование весьма чувствительного метода резонансной флуоресцентной спектроскопии в области разреженных пламен [2–4].

В настоящей работе выполнено численное моделирование горения водорода вблизи первого предела воспламенения. В условиях сильного гетерогенного отрицательного взаимодействия цепей вычислены параметры реакции, и проведено их сравнение с результатами экспериментов. Для обоснования выводов и последовательного изложения проблемы в статье приведены в сокращенном виде результаты работ [2–4].

В качестве эталона конечной глубины превращения в кинетической области обрыва цепей принят расчет по формуле Семенова [1]

$$\eta_{fin} = (-p_1/p_0) \ln(1 - \eta_{fin}), \quad (1)$$

где η_{fin} — конечное выгорание, p_0 и p_1 — начальное давление и давление на первом пределе.

Замена на входе в замкнутый реактор вентилем со смазкой на бессмазочный тефлоновый и обработка поверхности продуктами разреженного пламени [2–4] привели к появлению зоны очень разреженного пламени гремучей смеси, в которой длина свободного пробега частиц газа превысила диаметр реактора [2, 3]. При этом константа скорости зарождения цепей возросла

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-33078).

на один-два порядка по сравнению с константой, измеренной ранее на установке со смазкой [7, 8], а константа скорости реакции разветвления цепей в пределах ошибки не изменилась и была близка к величине, рекомендованной в справочнике [9]. Изменение удельной скорости гетерогенной гибели атомов водорода в среде инертного газа на поверхности кварца, обнаруженное при увеличении заселенности поверхности атомами Н, привело к выводу о наличии процесса гетерогенного отрицательного взаимодействия цепей, так как «константа» скорости реакции гетерогенной гибели возрастала в 1.5–2 раза при изменении концентрации атомов водорода от 10^{10} до 10^{13} см⁻³ [2–4].

Схема Н. Н. Семенова [1] для расчета горения в глубине полуострова воспламенения в пренебрежении реакцией зарождения в случае учета гетерогенного взаимодействия цепей приводит к системе уравнений

$$\frac{d[H]}{dt} = 2K_2[H][O_2] - g[H] + b[H]^2, \quad (2)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -K_2[H][O_2], \quad (3)$$

где K_2 — константа скорости газофазной реакции разветвления цепей ($H + O_2 = OH + O$); g — часть «константы» скорости гетерогенной гибели этих частиц, не зависящая от концентрации атомов Н; b — параметр квадратичного взаимодействия цепей. В основном рассматривался случай $b < 0$. Исключив время из системы (2), (3) и выполнив интегрирование, имеем

$$\xi = ([O_2]_0/[O_2])^\beta \{2/(1 + \beta) - A/\beta[O_2]_0\} - \{2/(1 + \beta)\} \{[O_2]/[O_2]_0 + A/\beta[O_2]_0\}, \quad (4)$$

где $\xi \equiv [H]/[O_2]_0$, $A = g/K_2$, $\beta = b/K_2$, $[O_2]_0$ — начальная концентрация O_2 .

В работах [2, 4] представлены зависимости величин ξ_{\max} , η_{fin} и $\alpha_1 = \eta_{fin}/\eta_{\max}$ от параметра β при $p_1/p_0 = 0.8$, где значения ξ_{\max} , η_{\max} соответствуют $[H]_{\max}$. Для оценки вклада отрицательного гетерогенного взаимодействия цепей удобно пользоваться величинами конечных выгораний и фактором асимметрии кинетических кривых $\alpha_1 = \eta_{fin}/\eta_{\max}$. Из условия $\xi = 0$ следует зависимость η_{fin} от параметров p_0/p_1 и β :

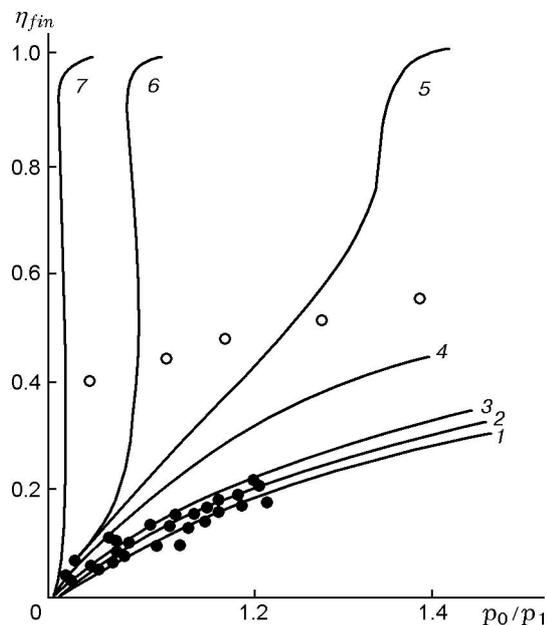


Рис. 1. Воспламенение гремучей смеси. Зависимость η_{fin} от p_0/p_1 при различных значениях β :

кривые — расчет по формуле (5), β : 1 — -150, 2 — -100, 3 — -50, 4 — 0, 5 — 2.5, 6 — 10, 7 — 100; светлые точки — часть данных из опытов [12], темные — из опытов [4]

$$[(1 - \eta_{fin})^{\beta+1} - 1]\beta = \frac{p_1}{p_0}(1 + \beta)[(1 - \eta_{fin})^\beta - 1] \quad (5)$$

(рис. 1). Формула (5) является нелинейным обобщением формулы (1), выведенной в линейном приближении теории разветвленно-цепных процессов (РЦП). На рис. 2 показано изменение концентрации атомарного кислорода и давления газа в реакторе во время воспламенения гремучей смеси при температуре 713 К. Из рис. 2 и данных работ [2, 4] следует, что фактор α_1 может достигать значения 8 и более. Параметр b , оцененный в [2, 3] по величине α_1 , оказался эквивалентным газофазной константе скорости реакции $b = -(5 \pm 3) \times 10^{-13}$ см³/(молекула·с). Это значение близко к нижней границе. Прямыми измерениями на кварце разной степени чистоты для наиболее чистой поверхности кварца получено значение $b = -(4 \div 6) \cdot 10^{-12}$ см³/(молекула·с). При столь сильном самоторможении горения смесь выгорала до давления p_1 .

Было изучено также ГРЦ, связанное с уменьшением вероятности гетерогенной гибели атомов водорода ε на поверхности холодного

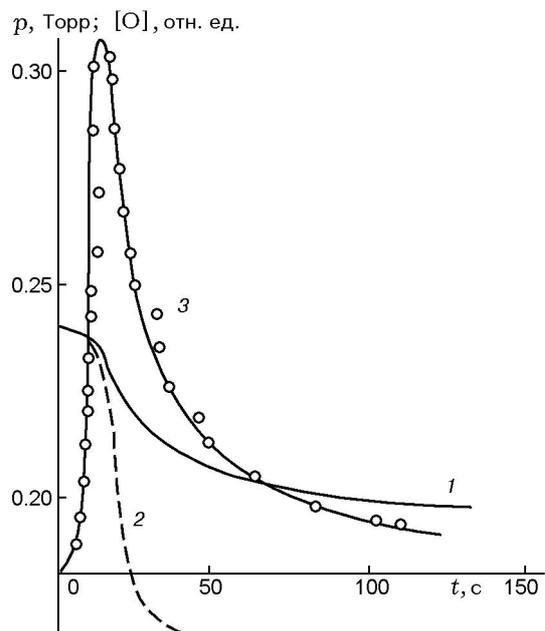


Рис. 2. Зависимость давления от времени при воспламенении гремучей смеси в условиях гетерогенного отрицательного взаимодействия цепей [6]:

1 — эксперимент, 2 — расчет; 3 — сигнал флуоресценции атомов O

объема реактора, на которой сорбировалась вода, образующаяся в опытах при воспламенении гремучей смеси. Уменьшение ε , измеренное на поверхности золота при сорбции на ней паров воды [4], составило два порядка. Обнаружено также уменьшение ε в 1.3–1.7 раза на кварце при сорбции на нем паров воды. На основании этого сделан вывод о появлении аномально глубоких выгораний при установке металлических вентилях в холодной зоне реактора. В работе [10] на входе в реактор ventиль со смазкой был заменен металлическим ventилем без смазки. В результате аномально глубокие выгорания на первом пределе воспламенения ($\eta_{fin} = 0.4$) [11, 12], связанные со смазкой, сменились аномально глубокими выгораниями, возникшими при пассивации поверхности холодного объема парами воды, образующимися в горячем реакторе ($\eta_{fin} = 0.16 \div 0.25$) [10].

Для сравнения режимов воспламенения гремучей смеси в реакторах с разными ventилями приведены зависимости давления от времени: на рис. 3 — в реакторах с ventилем со смазкой [11, 12], на рис. 4 — с бессмазочным металлическим [10] и на рис. 5 — с бессмазочным тефлоновым ventилем [4]. При замене ventиля

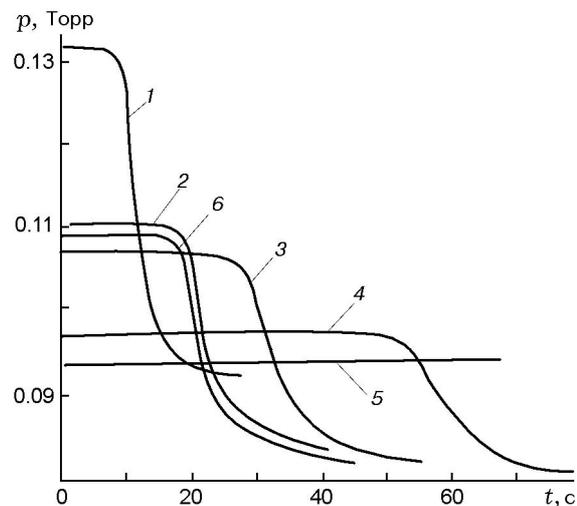


Рис. 3. Влияние вентилях с вакуумной смазкой, установленных на входе в реактор, на кинетику воспламенения гремучей смеси. Зависимость давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ от времени ($T = 738 \div 748 \text{ K}$, $p_1 = 0.095 \text{ Torr}$) [12]:

p_0 , Torr: 1 — 0.132, 2 — 0.11, 3 — 0.106, 4 — 0.097, 5 — 0.093, 6 — 0.108

со смазкой на металлический период индукции воспламенения, зависящий от чувствительности прибора, фиксирующего время появления первых признаков реакции (τ_{ind}), уменьшился почти в 100 раз (ср. рис. 3 и 4). Согласно выражению [1]

$$K_2 p_0 \tau_{ind} = \text{const}, \quad (6)$$

из соотношения величин p_0 при переходе от опытов [12] (см. рис. 3) к опытам [10] (см. рис. 4) можно было ожидать уменьшения τ_{ind} всего в пять раз. При переходе от опытов, представленных на рис. 3, к опытам рис. 5 время τ_{ind} понизилось на порядок, хотя согласно (6) следовало ожидать не уменьшения, а увеличения τ_{ind} в восемь раз. Противоречие величины τ_{ind} формуле (6) объясняется тем, что в опытах [12] (см. рис. 3) из смазки выделялся ингибитор [2, 4], влияние которого на величину τ_{ind} в теории [1] не было предусмотрено. В опытах [10] (см. рис. 4) и в опытах [4] (см. рис. 5), которые были проведены в реакторах, очищенных от смазки, величина τ_{ind} не искажена, т. е. подчиняется формуле (6). После удаления смазки из холодного объема реактора скорость зарождения цепей на поверхности кварца сильно возросла [2, 7], а кинетические кривые при этом стали крайне асимметричными [2, 4].

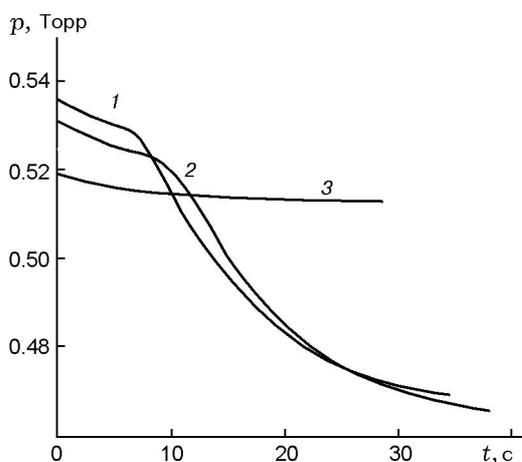


Рис. 4. Влияние металлического вентиля, установленного на расстоянии 40 ÷ 50 см от центра нагретого реактора, на кинетику воспламенения гремучей смеси. Зависимость давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ от времени ($T = 738 \div 748 \text{ K}$, $p_1 = 0.525 \text{ Торр}$) [10]:

p_0 , Торр: 1 — 0.533, 2 — 0.530, 3 — 0.518

2. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ВБЛИЗИ ПЕРВОГО ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

Изучение горения гремучей смеси на первом пределе воспламенения и в его окрестности, где чувствительность кинетических кривых к посторонним примесям особенно высока, было проведено с учетом воздействия на газофазную часть пламени процессов, протекающих на поверхности.

Одной из целей настоящей работы является детальное численное моделирование режимов воспламенения гремучей смеси вблизи первого предела и оценка вклада гетерогенного отрицательного взаимодействия и интенсивного зарождения цепей на кварце. Механизм горения водорода [1] был дополнен реакцией гетерогенного взаимодействия цепей. При этом система уравнений [1] представляется в виде

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 2K_0[\text{H}_2][\text{O}_2] + 2K_2[\text{O}_2][\text{H}] - g[\text{H}] + b[\text{H}]_2, \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -K_2[\text{O}_2][\text{H}] - K_0[\text{H}_2][\text{O}_2], \quad (8)$$

где K_0 — константа скорости зарождения цепей (радикалов) на кварцевой поверхности. Те-

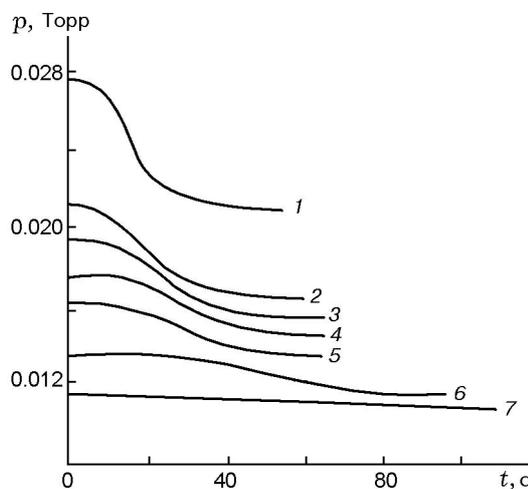


Рис. 5. Влияние тефлонового вентиля, установленного на расстоянии 30 ÷ 40 см от нагретого реактора, на кинетику воспламенения гремучей смеси. Зависимость давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ от времени ($T = 738 \div 748 \text{ K}$, $p_1 = 0.012 \text{ Торр}$) [4]:

p_0 , Торр: 1 — 0.0276, 2 — 0.0214, 3 — 0.0209, 4 — 0.0180, 5 — 0.0130, 6 — 0.0110

кущие значения $[\text{H}_2]$ и $[\text{O}_2]$ в случае стехиометрии с точностью до малых концентраций радикалов подчиняются равенству $[\text{H}_2] = 2[\text{O}_2]$. Учитывая это и переходя к относительным концентрациям, нормированным на начальную концентрацию молекулярного кислорода $[\text{O}_2]_0$, получаем из (7), (8) следующую систему уравнений:

$$\frac{dx_1}{dt} = 2(K_2)_1 x_0 x_1 + 4(K_0)_1 x_0^2 - g x_1 + b_1 x_1^2, \quad (9)$$

$$\frac{dx_0}{dt} = -(K_2)_1 x_0 x_1 - 2(K_0)_1 x_0^2, \quad (10)$$

где $x_0 = [\text{O}_2]/[\text{O}_2]_0$, $x_1 = [\text{H}]/[\text{O}_2]_0$, $(K_2)_1 = K_2[\text{O}_2]_0$, $(K_0)_1 = K_0[\text{O}_2]_0$, $b_1 = b[\text{O}_2]_0$. Начальные условия: $x_0 = 1$, $x_1 = 0$. Концентрация $[\text{O}_2]_0$ гремучей смеси при заданных значениях температуры и начального давления определена уравнением состояния идеального газа

$$p = 3[\text{O}_2]_0 kT, \quad (11)$$

где p — Торр, $[\text{O}_2]$ — см^{-3} , T — К, k — постоянная Больцмана, $\text{Торр} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{К}^{-1}$. Уравнения (9) и (10) содержат четыре константы скорости химических реакций K_2 , K_0 , g , b , из которых только первая относится к газовой фазе.

В справочнике [9] в качестве оптимального варианта для K_2 рекомендована формула, которой мы руководствовались в расчетах:

$$K_2 = 10^{14.19} \exp(-8420/T) \text{ [см}^3\text{/(моль}\cdot\text{с)]}, \quad (12)$$

(T , К). Константы K_2 и g на нижнем пределе воспламенения в линейной модели связаны известным соотношением из [1]

$$g = 2(K_2)_1 = 2K_2p_1/3kT \quad (13)$$

(второе равенство следует из определения $(K_2)_1$ в (10) и из (11)). Для вычисления констант g , K_0 и b использованы результаты экспериментов [3], проведенных при $T = 773$ К на пределе воспламенения ($p_1 = 0.663 \div 0.668$ Торр) и в окрестности предела по обе стороны от него. В числе измеренных были кинетические кривые

$$[H]_i = f(t)_i, \quad (14)$$

соответствующие различным начальным давлениям $p_{0,i}$ кислородно-водородной смеси (здесь t — время). Подстановка указанных выше значений T и p_1 в (12) и (13) дает значения

$$K_2 = 4.8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3\text{/(молекула}\cdot\text{с)}, \\ g = 26.5 \div 26.78.$$

Остальные две константы оценивались по двум координатам точки максимума (время t_{\max} и концентрация атомов $[H]_{\max}$) одной кинетической кривой из (14). Согласие расчетов с экспериментом, близкое к оптимальному, по форме кривых и масштабу времени наблюдалось при $K_0 = 5.6 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3\text{/(молекула}\cdot\text{с)}$, $b = -5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3\text{/(молекула}\cdot\text{с)}$, $g = 26.78$ (см. рис. 6). Однако согласие значений $[H]_{\max}$, полученное в той же серии, что и в работе [3], достигнуто при давлениях $p_{0,i}$, отличных от эксперимента в пределах $0.7 \div 2$ %. Пределам погрешности эксперимента по давлению ≈ 0.5 % соответствует следующая неопределенность констант K_0 , b , K_2 , g (если ее оценивать по влиянию на величину $[H]_{\max}$, компенсирующему погрешность давления при фиксированных значениях остальных трех констант):

$$\Delta K_0/K_0 = \mp 0.38, \quad \Delta b/b = \mp 0.59, \\ \Delta K_2/K_2 = -\Delta p_0/p_0 = \mp 0.005, \quad (15) \\ \Delta g/g = \Delta p_0/p_0.$$

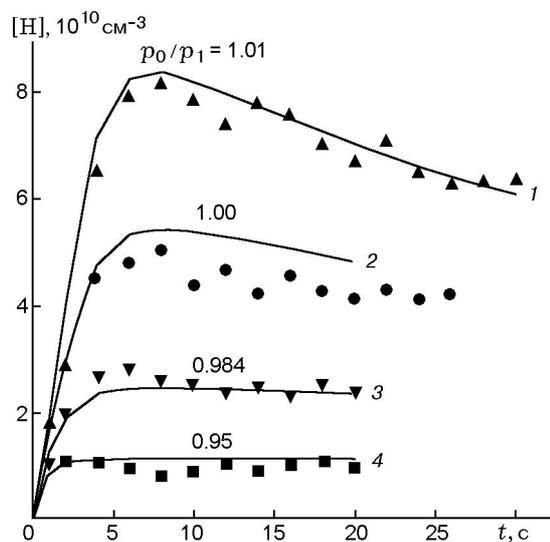


Рис. 6. Зависимости концентрации атомарного водорода от времени вблизи первого предела воспламенения гремучей смеси в кварцевом реакторе при $T = 773$ К и $p_1 = 0.668$ Торр:

линии — расчет по уравнениям (9), (10), точки — эксперимент

Для иллюстрации вклада отрицательного гетерогенного взаимодействия цепей был проведен расчет кривой 1 на рис. 6 при $b = 0$. Сравнение видоизмененной таким способом кинетической кривой с исходной кривой 1 и с экспериментом представлено на рис. 7. Видно, что без учета гетерогенного отрицательного взаимодействия цепей нет даже качественного согласия расчета с экспериментом. При повышении давления и входе в полуостров воспламенения следует ожидать уменьшения вклада этого взаимодействия, так как доля атомов и радикалов, реагирующих в газе, при этом растет, а доля погибающих на поверхности соответственно уменьшается.

Относительно малое различие экспериментальных и вычисленных кинетических кривых (14), представленных на рис. 6, говорит в пользу того, что схема основных реакций и найденные константы близки к истинным. Небольшое рассогласование значений $[H]_{\max}$ может быть обусловлено уменьшением константы g при адсорбции водяного пара на смежных холодных частях реактора, доступных для атомов водорода во время воспламенения [2]. Формально это рассогласование устраняется введением зависимости константы g от давления: $g = 26.78(p_1/p_0)$. Это следует из последнего соотношения в (15). Расчеты всех кри-

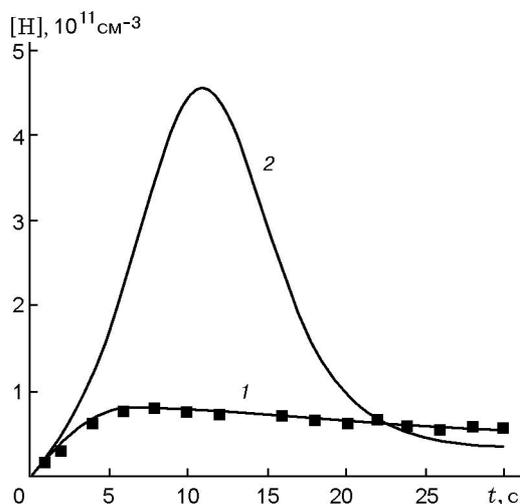


Рис. 7. Зависимость концентрации атомарного водорода от времени при воспламенении гремучей смеси в кварцевом реакторе при варьировании параметра b гетерогенного отрицательного взаимодействия цепей ($T = 773$ К, $p_1 = 0.668$ Торр):

1 — $p_0/p_1 = 1.01$, $b = -5 \cdot 10^{-12}$ см³/(атом·с); 2 — $p_0/p_1 = 1.01$, $b = 0$; линии — расчет, точки — эксперимент

вых (14) с этой поправкой для константы g приводят к устранению различий в $[H]_{\max}$.

3. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ РАЗРЕЖЕННОГО ПЛАМЕНИ ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛЬЮ ТЕОРИИ РЦП В ДИФFUЗИОННОЙ ОБЛАСТИ ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

Эксперимент, выполненный вблизи первого предела воспламенения в реакторе, в котором поток атомов направлялся по трубке к месту их гибели в криогенной ловушке, находящейся в полуметре от реактора, соответствовал диффузионному режиму обрыва цепей. Цилиндрический кварцевый реактор ($l = 17$ см, $d = 5.5$ см) перед опытами промывали плавиковой кислотой, дистиллированной водой и сушили. Вымораживание в криогенных ловушках воды, образующейся в ходе реакции, позволило по падению давления надежно определить скорость и глубину превращения. Регистрировались давление и концентрация атомов H в реакторе.

Величину, верную для диффузионной области цепей из [1],

$$g = 2K_2[O_2]_1^2/[O_2], \quad (16)$$

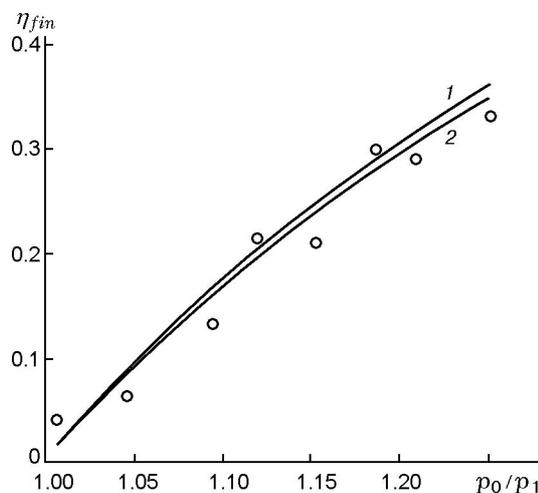


Рис. 8. Зависимость конечного выгорания от параметра p_0/p_1 ($T = 773$ К, $p_1 = 0.075$ Торр):

1 — расчет по (18), 2 — расчет по (17), точки — эксперимент

где $[O_2]_1$ — концентрация O_2 на первом пределе, подставили в уравнение (7). Исключили из (7), (8) время, учли, что по окончании воспламенения $[H] = 0$, и после интегрирования получили [4] формулу, аналогичную (4):

$$(p_1/p_0)^2 [(1 - \eta_{fin})^{\beta-1} - 1](\beta + 1) = [(1 - \eta_{fin})^{\beta+1} - 1](\beta - 1), \quad (17)$$

где $\beta = b/K_2$, η_{fin} — конечное выгорание. Положив в согласии с теорией [1] $\beta \equiv 0$, из (17) получили выражение

$$\eta_{fin} = 1 - (p_1/p_0)^2 \quad (18)$$

для расчета выгорания в диффузионной области обрыва цепей. Расчеты по формуле (17) при $b = -5 \cdot 10^{-13}$ см³/(атом·с) и по формуле (18) и сравнение с опытом показали, что линейное приближение вполне применимо вблизи предела от $p_0/p_1 = 1.03$ до $p_0/p_1 = 1.3$ (рис. 8). Данные, представленные на рис. 8, получены при $p_1 = 0.075$ Торр, $T = 773$ К.

Максимальная скорость падения давления в линейном приближении

$$W_{\max} = \left(\frac{dp}{dt}\right)_{\max} = -\frac{2}{3}K_2n(p_0 - p_{\max})^2 \frac{p_{\max}}{p_0} \quad (19)$$

(где n — число молекул в 1 см³ при $p = 1$ Торр) хорошо согласуется с измеренной при давлениях $1.03p_1 < p_0 < 1.3p_1$. Давление p_{\max} , согласно расчету и эксперименту, совпадает с p_1

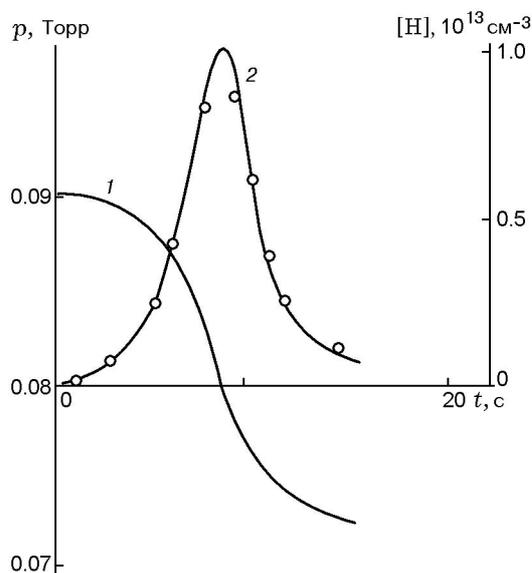


Рис. 9. Зависимость давления газа (кривая 1) и концентрации атомарного водорода (кривая 2) от времени при воспламенении гремучей смеси в кварцевом реакторе ($p_1 = 0.079$ Торр, $T = 773$ К)

(индекс \max соответствует моменту достижения максимальной скорости превращения). Из рис. 9 легко оценить, что расчетное значение W_{\max} также хорошо согласуется с измеренным в эксперименте [4].

В данном параграфе согласие теоретических и экспериментальных результатов проверялось только на начальном участке кривой расходования кислорода и в точке p_{\max} . Для получения полной картины на других участках кинетических кривых необходимо более детальное численное моделирование.

4. АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ВАРИАНТОВ ГРЦ НА КВАРЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

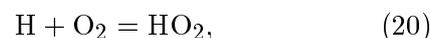
Гетерогенное разветвление цепей на кварце не обнаружено, и горение водорода во всех известных деталях удастся описать количественно без привлечения этой гипотезы [1–16]. Продолжение цепей для гетероатомных реакций с участием атомов Н и О, напротив, весьма вероятно. Увеличение вероятности гетерогенной гибели атомов водорода при увеличении их концентрации в объеме, описанное в § 1, означает, видимо, более высокую вероятность рекомбинации атомов, атакующих из объема сорбированные атомы (по механизму Ридила), по

сравнению с вероятностью их прилипания на кварце. Очевидно также, что рекомбинация частиц по механизму Хиншельвуда менее вероятна, чем рекомбинация по механизму Ридила. Эти соображения позволяют сделать вывод:

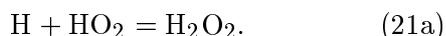
- гетерогенная реакция рекомбинации атомов кислорода и водорода при горении гремучей смеси в кварцевых реакторах в случае столь же высокой вероятности рекомбинации по механизму Ридила, как и при гетерогенном отрицательном взаимодействии цепей, должна привести к выходу гидроксила с поверхности, т. е. к частичному продолжению цепей на кварце.

Основанием ожидаемого выхода гидроксила в объем является высокая экзотермичность (424 кДж/моль) рассмотренной гетероатомной рекомбинации. Этот процесс при горении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, однако, незаметен, поскольку концентрация атомарного кислорода при горении такой смеси приблизительно в двадцать раз ниже концентрации атомов водорода [1]. Горение бедных смесей вблизи первого предела сопровождается появлением соизмеримых концентраций атомов О и Н. В случае ухода этих атомов на поверхность и выхода гидроксила в объем длина цепей должна увеличиться на одну треть по сравнению с классической схемой, в которой такое ГРЦ не рассматривалось. При горении бедных кислородно-водородных смесей такое частичное продолжение цепей нужно учитывать.

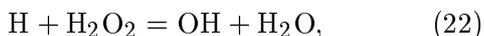
Для объяснения расхождений результатов расчета [13] и эксперимента [14] в работе [13] была предложена схема реакций с превращением на поверхности атома водорода в радикал HO_2 :



В этом цикле реакций гетерогенной гибели активных центров (АЦ) нет, так как ушедшие на поверхность две валентности регенерировались. Тем не менее реакции (20), (21) слабо влияют на процесс в газе. Согласие теории и опыта, названное Н. Н. Семеновым прекрасным [1], было получено без учета реакций (20) и (21), не включенных в механизм горения водорода [1, 14], хотя ранее их изучили в [15]. Энергетически значительно более выгодным является образование молекулы перекиси водорода по другому каналу реакции (21):



Образованная по последней реакции молекула, выйдя в объем, реагирует с атомом водорода,



с восстановлением одной валентности. Известно, что В. Н. Кондратьев обнаружил перекись водорода гетерогенного происхождения при продувании гремучей смеси через нагретые реакторы из кварца и других материалов [16]. Образование перекиси в реакции (21a), таким образом, доказано, и, видимо, основным каналом (21) является реакция (21a). Поэтому (20), (21), (21a) следует считать реакциями обрыва, а (22) — реакцией продолжения цепи.

5. ОБРАЗОВАНИЕ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА И УСЛОВИЯ ИХ ВЫХОДА В ОБЪЕМ

В этом параграфе описано исследование процессов образования активных частиц РЦП на поверхности и сформулированы условия их выхода в объем. Приведены результаты изучения процессов рекомбинации АЦ на поверхности плавленного кварца, приводящие к выходу в объем атомарного водорода при комнатной температуре, и процесса образования атомов и радикалов на поверхности и в приповерхностном слое азросила.

5.1. Выход атомов Н с поверхности кварца при комнатной температуре [17, 18]

В работе [17] обнаружено значительное увеличение наблюдаемого времени жизни (τ) атомов Н и О над кварцем при включении в процесс гетерогенной рекомбинации атомарного азота. Этот факт гипотетически объяснили выбросом в объем сорбированных атомов при протекании на поверхности сильноэкзотермической рекомбинации с образованием молекул N_2 , NO и, возможно, гидроксила. Данная гипотеза проверялась экспериментально. Методика эксперимента подробно описана в [2, 8]. Опыты проводили в статических условиях в цилиндрическом кварцевом реакторе диаметром 55 мм, длиной 170 мм при комнатной температуре. Перед опытами реактор промывали плавиковой кислотой, дистиллированной водой и сушили. Атомы Н, О, N регистрировали методом резонансной флуоресценции [2]. В реакторе производили атомизацию малых добавок

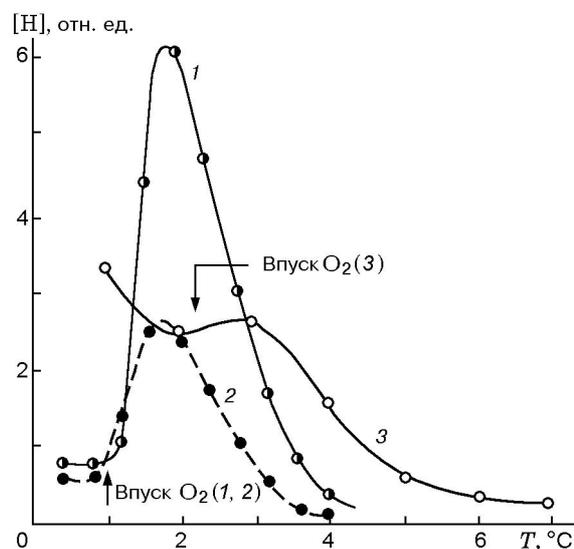


Рис. 10. Появление атомарного водорода в кварцевом реакторе после обработки его стенок продуктами СВЧ-разряда через несколько минут после выключения реактора [16]:

момент впуска молекулярного кислорода указан стрелками; смеси: 1 — $\text{N}_2 \approx 100\%$, $\text{H}_2 \approx 0.01\%$; 2 — $\text{N}_2 \approx 5\%$, $\text{Ar} \approx 95\%$, $\text{H}_2 \approx 0.01\%$; 3 — $\text{N}_2 \approx 5\%$, $\text{Ar} \approx 95\%$, $\text{H}_2 \approx 0.01\%$

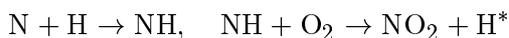
($\approx 0.01\%$) H_2 или O_2 в аргоне или в смесях аргона с азотом. Регистрировали уменьшение во времени концентрации атомов в объеме, которое начиналось после выключения атомизирующего СВЧ-разряда. Средняя вероятность гетерогенной гибели атомов в опытах близка к 10^{-6} . Давление газа меняли от сотых долей торра до 1 Торр.

В серии опытов установлено, что время жизни атомов водорода (τ_{H}), азота (τ_{N}) и кислорода (τ_{O}) при очень малых добавках H_2 , O_2 , N_2 в зону разряда в аргоне высокой чистоты подчинялось следующей закономерности: $\tau_{\text{H}} < \tau_{\text{O}} < \tau_{\text{N}}$. Добавление в зону разряда азота при малых количествах H_2 и O_2 в аргоне приводило к монотонному увеличению τ_{H} и τ_{O} и значительному сближению всех трех характерных времен. При изменении доли N_2 в аргоне от 0.0001 до 0.05 значения τ_{H} и τ_{O} возрастали в 2–8 раз. На рис. 10 представлены результаты трех опытов, выполненных со смесями разного состава.

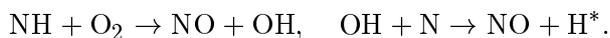
В течение нескольких минут после выключения разряда наблюдалось медленное понижение концентрации Н. При уменьшении сигнала индуцированной флуоресценции почти до уровня фона в реактор вводили молекулярный кис-

лород. При этом, как видно из рис. 10, в реакторе увеличивалась концентрация атомов водорода.

Можно предположить, что в опытах при протекании гетерогенного процесса наиболее экзотермичные реакции приводят к выбросу в объем активных частиц, и в частности атомов Н. Результаты серии опытов можно объяснить протеканием гетерогенных реакций



или реакций



Полученные данные позволяют сделать следующий вывод. Наблюдаемое время жизни атомов Н и О при включении в процесс гетерогенной гибели атомов N над кварцем при комнатной температуре увеличивается на порядок. Время жизни возрастает при комнатной температуре у атомов, регенерируемых за счет гетерогенных процессов на поверхности кварца, тепловой эффект которых находится в пределах $60 \div 100$ ккал/моль. При комнатной температуре на кварце при гетерогенной гибели атомов Н и N в условиях $[\text{N}] \gg [\text{H}]$ количество регенерируемых атомов соизмеримо с количеством погибающих на поверхности.

5.2. О возможности выхода атомов Н с микропористой поверхности SiO₂ в объем

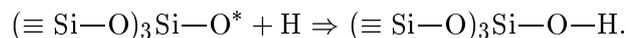
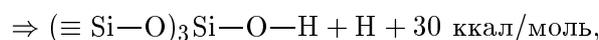
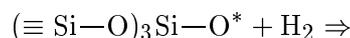
Целью этой части работы являлась проверка возможности выхода в объем атомов водорода при их интенсивном образовании в приповерхностных слоях активированных частиц аэросила (марки А300).

Эксперимент. Разработанная в [19] методика позволяет целенаправленно изменять свойства поверхности, заселяя ее активными парамагнитными центрами. Наличие поверхностных активных центров надежно регистрировалось методом электронного парамагнитного резонанса и фотолюминесцентным методом. При подаче молекулярного водорода в реакционную трубку, заполненную активированным порошком, по движению фронта хемилюминесценции наблюдали распространение реакции гибели парамагнитных центров от границы с газовой фазой в глубь слоя порошка. Так как в реакции выделяется атомарный водород, можно предполагать, что часть его, попадая в ту область микропористого материала, где уже

нет активных парамагнитных центров, затем поступает в объем реактора.

Перед каждым измерением изготавливали два одинаковых образца. Образцы были приготовлены В. А. Радцигом по методике [19]. Первый из них вводили в реактор, после чего вводили молекулярный водород, появление которого в реакторе фиксировали методом резонансной флуоресценции. Второй (контрольный) образец проверяли на наличие дефектов и их реакционную способность. Проверка контрольного образца проводилась В. А. Радцигом.

Приготовленные порошки аэросила содержали около 10^{18} поверхностных дефектов в 1 см^3 , которые при взаимодействии с H_2 производили $10^{17} \div 10^{18}$ атомов водорода. Кварцевую капсулу с образцом порошка вводили в реактор, измеряли вероятность гибели атомарного водорода на стенках реактора в присутствии капсулы (она составляла $\approx 10^{-5}$), после чего капсулу разбивали. Затем в реактор вводили H_2 . Проходили реакции:



По оценке доля вышедших в объем атомов водорода оказалась меньше 0.001. Дублированные образцы проверяли методами электронного парамагнитного резонанса и хемилюминесцентным. Результаты однозначно показали протекание реакции с расходом молекулярного и удержанием атомарного водорода в порошке активированного аэросила.

Вопрос о количестве приповерхностных слоев микропор, «работающих» на выброс атомов в объем, требовал дополнительного исследования.

Аналитическое описание [20]. Исследовалась кинетика реакции молекулярного водорода, диффундирующего из объема реактора в микропористую среду, содержащую АЦ на поверхности пор. Предполагалось, что границы микропор образуют разветвленную поверхность, содержащую АЦ, и что молекулы газа, диффундируя через систему сообщающихся микропор (геометрическая модель которой дана в [20]), реагируют с АЦ. Атомы Н, образующиеся при реакции H_2 с поверхностными АЦ, могли частично связываться ими и частично

выходить в объем реактора. Количество атомарного водорода (N_H), выходящего в объем реактора при заданных начальных параметрах — концентрации поверхностных АЦ, толщине и площади слоя микропористого вещества и др., можно найти путем довольно трудоемкого численного решения системы уравнений. Однако величину N_H и ее зависимость от параметров можно определить и приближенно аналитически. Решение этой задачи дано в [20]. В расчете получена слабая логарифмическая зависимость N_H от толщины слоя, производящего атомы H. Это свидетельствует о том, что эффективными в качестве «поставщика» атомов (радикалов) в объем реактора являются только 2–3 слоя активированного микропористого вещества. Подавляющая часть атомарного водорода, появившегося в более глубоких слоях, связывается с поверхностными АЦ, не выходя в объем реактора.

Расчет вероятности выхода атомов позволил сделать вывод, что без достаточно сильных экзотермических процессов генерации атомов в двух-трех приповерхностных слоях едва ли возможен заметный их выход в объем.

ВЫВОДЫ

1. С помощью численного моделирования процесса воспламенения гремучей смеси в окрестности первого предела воспламенения с учетом реакции гетерогенного отрицательного взаимодействия цепей получено согласие расчета с экспериментом в кинетической и диффузионной областях обрыва цепей. Рассмотренная диффузионная область соответствует новой модели гетерогенной гибели активных центров для случая пространственно разнесенных мест газозазажного развития и гетерогенной гибели цепей.

2. Оценены граничные теплоты гетерогенных реакций, при которых следует ожидать выхода в объем активных центров, образующихся на кварцевой поверхности. В опытах получено, что при $q = 30$ ккал/моль выход активных центров с поверхности кварца ничтожен, при $q \geq 60$ ккал/моль он становится интенсивным.

3. В результате обнаружения и учета ряда гетерогенных факторов устранены трудности, препятствующие количественному описанию разреженного пламени гремучей смеси на основе теории Н. Н. Семенова. Таким образом, решена задача, поставленная Н. Н. Семеновым

с соавторами в 1927 г. [21] и уточненная им в 1971 г. [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 686.
2. Александров Е. Н. Кинетическая резонансно-флуоресцентная спектроскопия разреженных пламен: Дис. ... д-ра хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1986.
3. Aleksandrov E. N., Arutyunov V. S., Dubrovina I. V., Kozlov S. N. Kinetics of hydrogen oxidation near the lower explosion limit // Intern. J. Chem. Kinet. 1984. V. 16. P. 817.
4. Александров Е. Н. Количественное описание разреженных пламен (H_2 или P_4 с O_2) // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 6. С. 1273.
5. Семенов Н. Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986. Приложение II. С. 406, 410–411.
6. Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Дубровина И. В., Козлов С. Н. Гетерогенное отрицательное взаимодействие цепей в реакции окисления водорода // Хим. физика. 1984. Т. 3, № 5. С. 765.
7. Азатян В. В., Александров Е. Н., Трошин А. Ф. О скорости зарождения цепей в реакциях водорода и дейтерия с кислородом // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16, № 2. С. 306.
8. Александров Е. Н. Некоторые особенности горения водорода и окиси углерода вблизи первого предела воспламенения: Дис. ... канд. хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1975.
9. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозазажных реакций. М.: Наука, 1970.
10. Азатян В. В., Шавард А. А. О закономерностях разветвленно-цепных процессов при низких давлениях и некоторые вопросы методики эксперимента // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1285–1298.
11. Хачатрян М. С. Изучение реакций атомов H и радикалов HO_2 в процессах горения: Дис. ... канд. хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1973.
12. Шавард А. А. Роль гомогенных и гетерогенных нелинейных реакций в разреженном пламени водорода: Дис. ... канд. физ.-мат. наук / ИХФ АН СССР. М., 1981.
13. Азатян В. В., Семенов Н. Н. О роли отрицательного взаимодействия цепей и гетерогенных реакций активных центров при горении водорода // Горение и взрыв. М., 1972.
14. Кармилова Л. В., Налбандян А. Б., Семенов Н. Н. Исследование кинетики горения водорода над нижним пределом воспламенения // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 1193.
15. Foner S. N., Hudson R. L. OH, HO_2 and H_2O_2 production in the reaction of atomic hydrogen with molecular oxygen // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1974.

16. **Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.** Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
17. **Александров Е. Н., Жестков Б. Е., Козлов С. Н., Кислюк М. У.** Исследование рекомбинации атомов азота и кислорода на поверхности кварца методом резонансной флуоресцентной спектроскопии // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 11. С. 2449.
18. **Александров Е. Н., Дубровина И. В., Жестков Б. Е. и др.** О выходе атомов с кварца в газовую фазу при комнатной температуре // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305, № 1. С. 110.
19. **Радциг В. А.** Парамагнитные центры на границе раскола кварца // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, вып. 2. С. 456.
20. **Кузнецов Н. М., Козлов С. Н.** Аналитическое описание гетерогенных реакций в микропористой среде // Хим. физика. 2001. Т. 20, № 3. С. 641.
21. **Кондратьев В. Н., Семенов Н. Н., Харитон Ю. Б.** Электронная химия. М.; Л.: Госиздат, 1927.

*Поступила в редакцию 22/II 2005 г.,
в окончательном варианте — 13/V 2005 г.*
