

В. В. АЗАТЯН, А. А. ШАВАРД, Б. Л. ГУССАК,
Е. И. ИНТЕЗАРОВА

ИЗМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИЙ РЕКОМБИНИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 19 VI 1975)

В работах (¹⁻³) было показано, что по ходу разветвленно-цепных процессов уменьшается эффективность гетерогенного обрыва цепей. В качестве причин, приводящих к этому уменьшению эффективности, указывались как насыщение активных мест поверхности сорбированными атомами, так и реакции сорбированных атомов с молекулами из газовой фазы, приводящие к выходу в объем других атомов и радикалов.

В настоящей работе изменение эффективности гетерогенной рекомбинации изучалось путем определения рекомбинационного разогрева термодпар, помещенных в поток атомов водорода, концентрация которых определялась независимым путем. Атомарный водород получался при помощи высокочастотного разряда в струе смеси молекулярного водорода с гелием в кварцевой трубке. Схема разрядной трубки и кварцевого реакционного сосуда с помещенной в нем термодпарой приведена на рис. 1. В секции разряда и в зоне реакции поверхность кварцевой трубки обрабатывалась плавиковой кислотой. Это обеспечивало весьма низкую эффективность рекомбинации на стенках в хорошем согласии с данными работ (³⁻⁵).

Содержание H_2 в смеси, поступающей в разряд, в различных сериях опытов составляло 0,1—1%. Из секции разряда газовая струя через диафрагму — сопло проходила в реакционный сосуд, нагреваемый электропечью. Термо-э.д.с. термодпары, помещенной в реакционный сосуд, регистрировалась цифровым милливольтметром.

Нижняя часть реакционной трубки проходила через резонатор спектрометра э.п.р., используемого для регистрации атомов H и определения их концентрации. Вакуумная установка, скомбинированная со спектрометром э.п.р., описана в работе (⁶).

Опыты проводились в интервале 20—700°С. Давление газа в реакционном сосуде варьировалось от 0,5 до 3 тор. В секции разряда давление было на несколько тор выше, благодаря наличию сопла. Такой перепад давления предотвращал попадание газа из реакционной трубки в секцию разряда.

В случае, когда в разряд подавался только гелий, никакого разогрева термодпары не наблюдалось. Это указывает на то, что возбужденные атомы гелия дезактивируются в струе до достижения термодпары (расстояние от сопла до термодпары составляет 7 см). Это находится в согласии с расчетом характеристического времени дезактивации гелия в условиях изучаемой струи.

Использовалась мощность разряда, при которой H_2 распадался полностью при всех его концентрациях во всем интервале давлений смеси и скоростей струи. Очевидно, что в условиях полного распада молярная доля атомов H на выходе из сопла равна удвоенной молярной доле H_2 в смеси, подаваемой в разряд. Для определения концентрации атомарного водорода около сопла термодпары определялась константа скорости гетерогенной ре-

комбинации на стенках реакционной трубки $k_{\text{гет}}$ по методу, описанному в работах (5, 7). Затем, с использованием этого значения $k_{\text{гет}}$ и концентрации атомов Н на входе в реакционный сосуд, рассчитывалась концентрация в месте спая термопары (3).

Использовались микротермопары хромель — алюмель диаметром 25 и 40 мкм. Некоторые из них были покрыты кварцем методом катодного напыления (толщина около 300 Å) или этиловым эфиром ортокремниевой кислоты (обычно 2–3 слоя с промежуточной сушкой при 200°).

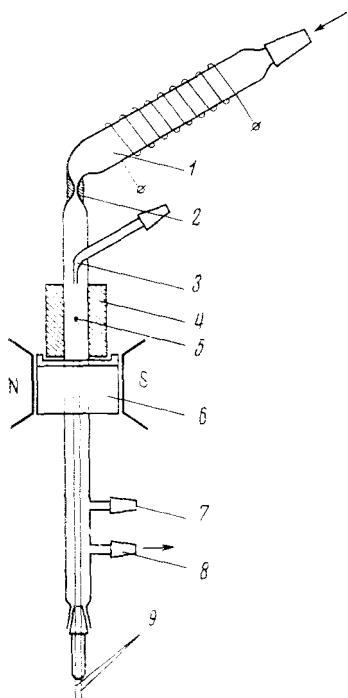


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — разрядник ВЧ генератора; 2 — солено разрядника; 3 — ввод для подачи молекулярного кислорода; 4 — электроначь; 5 — спай термопары; 6 — резонатор спектрометра э.п.р.; 7 — вывод к мембранному датчику давления; 8 — вывод к блоку откачки; 9 — выводы термопары к милливольтметру

Для всех исследованных термопар как без покрытия, так и покрытых в начальный момент после включения разряда рекомбинационный разогрев при температуре газа 500–600° достигает 50÷100° в зависимости от концентрации атомов Н и состояния поверхности (концентрация атомарного водорода вблизи спая составляла от 10^{14} до 10^{15} атомов/см³ в различных опытах). Разогрев на непокрытых термопарах, как правило, больше, чем на термопарах, покрытых кварцем или этиловым эфиром ортокремниевой кислоты.

Под влиянием струи атомарного водорода рекомбинационный разогрев сильно уменьшается. Проведенные методом э.п.р. измерения показывают, что концентрация атомов Н при этом не уменьшается.

Таким образом, эффективность гетерогенной рекомбинации сильно уменьшается под действием потока атомарного водорода. Это уменьшение эффективности рекомбинации (иначе — пассивации поверхности) тем значительнее, чем больше концентрация атомов. Наиболее резко рекомбинационный разогрев уменьшается в начальное время действия потока атомов Н (в начальное время после включения разряда).

В дальнейшем скорость уменьшения рекомбинационного разогрева термопары асимптотически падает. При длительной

экспозиции (в течение 1,5–2 час.) в струе атомов Н разогрев уменьшается до 2–5° в зависимости от конкретного образца термопары, концентрации атомов Н и затем остается неизменным с точностью измерений температуры (0,15°).

При нагревании в вакууме эффективность рекомбинации на поверхности термопар медленно восстанавливается. Так, например, если к моменту выключения разряда рекомбинационный разогрев термопары с пассивированной поверхностью при 600° равнялся 2,5°, то после ее прогрева в вакууме при этой температуре в течение 5 час. разогрев в начальный момент после включения разряда составлял 6,8°. Это можно объяснить рекомбинацией сорбированных атомов, сопровождающейся десорбцией образующихся Н₂, а также десорбцией самих атомов водорода. Это должно приве-

* В специальных опытах показано, что увеличение глубины вакуума не уменьшает рекомбинационный разогрев после 5-часовой экспозиции.

сти к освобождению активных мест на поверхности, способных хемисорбировать атомы водорода при последующем включении разряда.

Экспозиция микротермопар с пассивированной поверхностью в атмосфере молекулярного кислорода при высоких температурах в отсутствие атомов Н быстро восстанавливает эффективность рекомбинации. Например, после десятиминутной экспозиции «пассивированной» термопары в потоке O_2 при 500° и при давлении 3 тор рекомбинационный разогрев достигает $30-50^\circ$. Последующая обработка струей атомарного водорода вновь пассивирует поверхность.

Таким образом, при высоких температурах O_2 с заметной скоростью реагирует с сорбированными атомами водорода.

В ряде опытов после предварительной пассивации поверхности термопары атомами Н при $500-600^\circ$ к струе атомарного водорода добавлялся O_2 . В этих опытах разогрев термопары намного меньше, чем разогрев в потоке O_2 в отсутствие атомов Н, несмотря на то, что O_2 брался в большом избытке по сравнению с атомарным водородом.

Наряду с микротермопарой, помещенной внутри реакционного сосуда, температуру измеряли также при помощи другой термопары, помещенной между реакционной трубкой и печкой. При выключенном разряде, а также после пассивации поверхности микротермопары показания обеих термопар практически совпадают. Это показывает, что чувствительность э.д.с. микротермопары к изменению температуры не меняется под действием атомарного водорода в пределах ошибки эксперимента.

Результаты настоящей работы непосредственно подтверждают вывод, сделанный в работах ⁽¹⁻³⁾, о том, что под действием атомов Н в процессах горения эффективность гетерогенной рекомбинации уменьшается.

Вместе с тем эти данные показывают, что использование предварительно пассивированных при помощи атомарного водорода микротермопар или термометров сопротивления позволяет значительно снизить рекомбинационный саморазогрев при определении температуры богатых горючим пламен водородсодержащих веществ.

Авторы выражают благодарность Е. Н. Александрову за обсуждение работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Азатян, Н. Н. Семенов, Кинетика и катализ, т. 13, 5 (1972). ² Е. Н. Александров, В. В. Азатян, ДАН, т. 210, № 6, 1358 (1973). ³ В. В. Азатян, Е. И. Динабург, М. А. Наморадзе, Физика горения и взрыва, № 5, 716 (1973). ⁴ F. Kaufman, Progress in Reaction Kinetics, v. 1, 3, 1961. ⁵ В. В. Азатян, Р. Р. Бородин, Е. И. Ингезарова, ДАН, т. 214, 856 (1973). ⁶ В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, ДАН, т. 184, 625 (1969). ⁷ В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, Ф. А. Григорян, Кинетика и катализ, т. 13, 1389 (1972).