
КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124.7+541.126

ВАЖНАЯ РОЛЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ СВОБОДНЫХ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССАХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

© 2019 г. В. В. Азатян^{a,*}, В. М. Прокопенко^b, С. К. Абрамов^b

^aРоссийская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

^bРоссийская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова, Черноголовка, Московская область, Россия

*e-mail: vylenazatyan@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.05.2018 г.

Показано, что в широкой области давлений закономерности распространения пламени и спектральный состав излучения находятся в сильной зависимости от химического состава контактирующей поверхности. Это указывает на важную роль гетерогенных реакций активных промежуточных продуктов в этом режиме горения.

Ключевые слова: гетерогенные реакции, атомы, радикалы, распространение пламени, концентрационные пределы, реакционные цепи, цепное горение, теплоотвод

DOI: 10.1134/S0044453719040058

Как известно, одной из важнейших особенностей процессов газофазного горения является распространение пламени по горючей среде. До недавнего времени было общепринятым для описания процессов горения при атмосферном и повышенных давлениях использовать модель реакций только между валентно-насыщенными соединениями (например, [1–5]). В качестве единственного фактора самоускорения процесса рассматривался саморазогрев реакционной смеси. Концентрационные пределы распространения пламени было принято объяснять только конкуренцией тепловыделения химического превращения и теплоотвода через стенки реактора [1–8]. Указывалось также на роль энергоотвода путем излучения [1].

В настоящее время известно, что вопреки общепринятым представлениям, процессы газофазного горения реализуются при обязательном, решающем участии реакционных цепей и не только при давлениях в сотни раз ниже атмосферного давления, в изотермических условиях, но также при более высоких давлениях, в любых тепловых режимах [9–12]. Соответственно, законы управляющие горением газов, коренным образом отличаются от законов, рассматриваемых ранее в теории этих процессов. Цепной характер реакций горения проявляется не только в невозможности реализации этих процессов без цепной лавины, но также в особенностях горения, например, не в объяснимом ранее сильным влиянии малых примесей ряда соединений на концентрационные пределы распространения пламени, в сильной за-

висимости скорости пробега пламени от наличия присадок, способных интенсивно реагировать со свободными атомами и радикалами с образованием малоактивных частиц. Эти и другие закономерности распространения пламени получили объяснение на базе доказательства цепной природы горения газов при атмосферном и повышенных давлениях [10–12].

Следовало ожидать, что цепная природа процессов горения обуславливает также влияние гетерогенных реакций свободных атомов и радикалов на характеристики распространения пламени. Поскольку тепловая теория горения не учитывала роль реакционных цепей, то для объяснения наблюдаемой зависимости распространения пламени от диаметра реактора рассматривалось только изменение скорости кондуктивного теплоотвода. Между тем, в кондуктивном теплоотводе, осуществляемом столкновениями частиц газа с поверхностью, наряду с молекулярными компонентами участвуют также свободные атомы и радикалы — носители реакционных цепей. При этом, в отличие от молекулярных частиц, за столкновениями свободных атомов и радикалов с поверхностью следует не только их отражение, но также хемосорбция, рекомбинация, реакции с материалом поверхности, а также гетерогенные реакции с молекулярными компонентами из газовой фазы [12] (гл. 5). Энергия, выделившаяся при хемосорбции и, в значительной мере также при гетерогенной рекомбинации, отводится в основном материалом стенки, т.е. эти реакции являются самостоятельными каналами

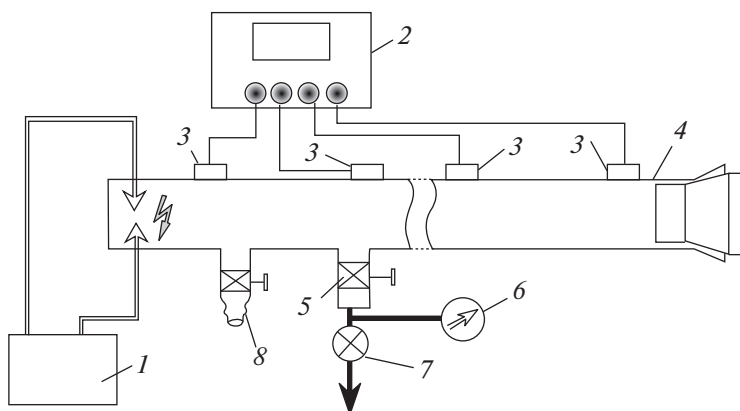


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — высоковольтный блок питания, 2 — осциллограф, 3 — фотодатчики, 4 — стеклянная труба, 5 — кран, 6 — вакууметр, 7 — вакуумный насос, 8 — трубка пробоотборника.

энергоотвода наряду с кондуктивным теплоотводом. Кроме того, большинство перечисленных гетерогенных реакций сопровождаются уничтожением свободной валентности, и, значит, представляют собой обрыв реакционных цепей, который по своей роли в кинетике процесса горения и в ее энергетике принципиально отличается от кондуктивного теплоотвода. В ряде закономерностей горения, например в явлениях гистерезиса, роль гетерогенных реакций даже при атмосферном давлении оказывается не менее значительной, чем роль теплоотвода. Поскольку особенности гетерогенных реакций зависят от химических свойств поверхности, то эти свойства должны определять также характеристики распространения пламени.

Настоящая работа посвящена выяснению роли гетерогенных реакций активных промежуточных частиц в распространении пламени при атмосферном давлении. Приводятся также результаты, иллюстрирующие изменение состава поверхности в ходе горения под воздействием реакций атомов и радикалов. С этой целью изучалось распространение пламени водородо-воздушной смеси в трубке из молибденового стекла, промытой в разных оплах борной кислотой или сполоснутой тонкой суспензией оксида магния. Выбор этих покрытий обусловлен тем, что коэффициенты гетерогенной рекомбинации атомов H и O на MgO на три порядка больше, чем на B_2O_3 [12, 13]. Соответственно, горение над поверхностью оксида магния должно протекать медленнее, чем над поверхностью покрытой борной кислотой. Это должно проявляться в различии скоростей распространения пламени. Для регистрации же изменения свойств поверхности в результате реакций активных частиц с материалом стенки использовали открытое в работе [14] явление быстрого вытеснения атомов из валентно-насыщенных молекул атомарными реагента-

ми, а также известное излучение атомов многих металлов в пламени. В специальной серии опытов поверхность реактора промывали раствором хлористого калия. Известно, что в условиях пламени атомы калия интенсивно излучают характерный красный свет при длинах волн 766.5 и 769.9 нм. Излучение при этих длинах волн использовалось как индикатор изменения химических свойств поверхности под воздействием носителей реакционных цепей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментального стенда представлена на рис. 1. Реакцию проводили при атмосферном давлении горючей смеси в горизонтальной трубке из молибденового стекла диаметром 1.2 см, длиной 2.1 м. Рабочие горючие смеси составляли в смесителе за 24 ч до измерений. Горение инициировали с помощью искры с энергией 3.6 Дж. Пробег пламени регистрировали по излучению продвигающегося фронта горения с помощью четырех фотодатчиков, расположенных вдоль реактора. С целью устранения влияния посторонних источников света стеклянная трубка была обернута черной бумагой с прорезями для фотодатчиков. Сигналы от датчиков передавались в четырехканальный осциллограф ТЕКТРО-NIX и обрабатывались на компьютере.

Для регистрации реакций активных промежуточных частиц с материалом поверхности в специальной серии экспериментов стенки реактора предварительно промывали водным раствором хлористого калия.

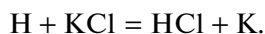
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 2 видно, что в реакторе, покрытом борной кислотой, пламя распространяется с ускорением. В реакторе же, сполоснутом суспензией ок-

сида магния, скорость пламени вдоль реактора монотонно уменьшается. Видно также, что скорость пламени в этом реакторе значительно меньше, чем в реакторе, промытом борной кислотой. Таким образом, химические свойства поверхности определяют как величину скорости распространения пламени, так и характер зависимости скорости от времени. Это значит, что закономерности распространения пламени во многом зависят от гетерогенных реакций активных промежуточных частиц и, прежде всего, от интенсивности гетерогенного обрыва цепей: чем интенсивнее этот обрыв, тем медленнее распространение пламени.

Использованный в данной работе MgO является примером оксидов металлов, которые характеризуются большими величинами коэффициентов гетерогенной рекомбинации атомов и радикалов [12]. Другим примером является нержавеющая сталь поверхность которой, как известно, покрыта плотным слоем оксида хрома. Обратим также внимание на то, что чем интенсивнее гетерогенная рекомбинация, тем больше скорость отвода выделившейся энергии в материал стенок.

Проявлением сказанного выше изменения химических и, значит, физических свойств поверхности в данном эксперименте является темно-красный цвет пламени в реакторе, промытом раствором хлористого калия. Атомарный калий, служащий источником красного излучения, образуется в быстрой реакции атомарного водорода с твердой солью [14]:



Как было показано ранее [12], изменение свойств поверхности под воздействием цепного горения в свою очередь влияет на ход процесса в целом.

Специфика механизма диффузии активных промежуточных частиц в цепном горении и ее роль в гетерогенных стадиях процесса

Рассмотрим теперь специфику диффузии активных промежуточных частиц, благодаря которой эти носители реакционных цепей успевают из зоны горения продиффундировать до поверхности реактора за короткое время контакта пламени с участком стенки, длина которого вдоль оси равна толщине фронта пламени. Согласно уравнению Эйнштейна–Смолуховского [15], среднее время, за которое частица диффундирует на расстояние x , равно:

$$t = \frac{x^2}{2D}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии.

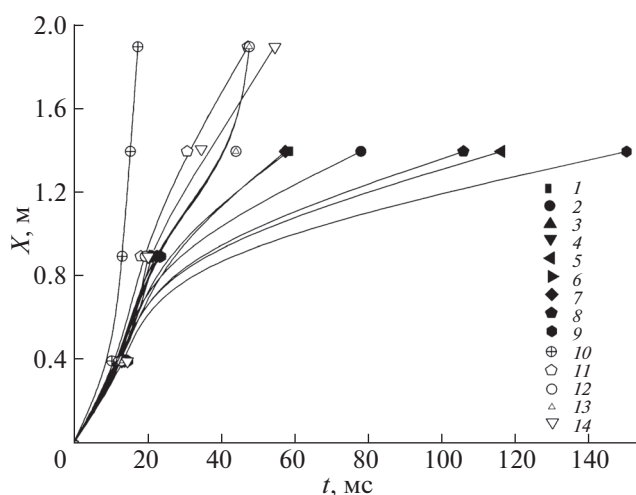


Рис. 2. X – t -диаграммы пробега пламени смеси 13% H_2 с воздухом в кварцевом реакторе, промытом в различных сериях опытов суспензией MgO (1–9) и водным раствором B_2O_3 (10–14).

Очевидно что, подобно времени t , расстояние x также является усредненной величиной. Кроме того, величина x значительно больше длины свободного пробега частицы между двумя столкновениями. Из соотношения (1) следует, что скорость диффузии равна:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{x}. \quad (2)$$

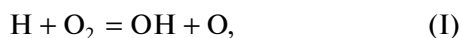
Видно, что скорость гиперболически уменьшается с ростом пройденного расстояния.

В реакционной смеси, в которой протекает цепная реакция, диффузия носителей цепей протекает по эстафетному механизму в силу чередования активных промежуточных частиц в их реакциях с исходными реагентами. Это значит, что каждый носитель цепей диффундирует на определенное среднее расстояние x_p , после прохождения которого он вступает в реакцию с исходным молекулярным реагентом и образованному в этой реакции очередному носителю цепи передает “по эстафете” свободную валентность. Эта новая частица диффундирует на такое же расстояние x_p , после чего вступает в реакцию с исходным молекулярным реагентом и т.д. Таким образом, в данном случае величина x_p — это то расстояние, которое проходит в среднем каждая из чередующихся диффундирующих активных частиц до вступления в реакцию передачи свободной валентности. Чем больше реакционная способность диффундирующей активной частицы, тем короче средний путь x_p и, согласно (2), тем больше скорость “эстафетной диффузии”:

$$V_{\text{эд}} = \frac{D}{x_p}. \quad (3)$$

Таким образом, в реакционной среде, где протекает цепной процесс, скорость диффузии благодаря ее “эстафетному” характеру, оказывается многократно увеличенной по сравнению со скоростью диффузии, протекающей на расстояния, сравнимые с размерами реактора. Отметим, что “эстафетная диффузия” носителей реакционных цепей определяет скорость продвижения фронта горения в явлении изотермического распространения пламени [12]. Скорость же распространения пламени, сопровождающегося саморазогревом, определяется “эстафетным” характером передачи как носителей цепей, так и тепла из зоны горения в близлежащие слои свежей смеси. В теории теплового горения теплопередача, как известно, учитывается в неявном виде в соответствующих дифференциальных уравнениях [1, 2].

Длину пути x_p , пройденную диффузией носителем цепей до вступления в реакцию, можем определить по выражению (1). Как было сказано выше, поскольку x_p — это среднее расстояние, пройденное до вступления в реакцию, то, соответственно t_p — это среднее или характеристическое время реакции. В цепном процессе это время реакции с хорошей точностью определяется средней продолжительностью лимитирующей стадии. В данном случае лимитирующей стадией является реакция:



протекающая с характеристическим временем, равным [13]:

$$t_p = \frac{1}{k_1[\text{O}_2]}, \quad (4)$$

где k_1 — константа скорости реакции (1), $[\text{O}_2]$ — концентрация O_2 .

Из уравнений (1) и (4) следует, что путь, на который диффундирует носитель цепей до вступления в реакцию, равен:

$$x_p = \left(\frac{2D}{k_1[\text{O}_2]} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Из уравнений же (3) и (5) следует, что скорость “эстафетной диффузии” равна:

$$V_{\text{эд}} = \left(\frac{Dk_1[\text{O}_2]}{2} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Рассмотрим для примера величины x_p и $V_{\text{эд}}$ в пламени стехиометрической смеси водорода с воздухом на некотором расстоянии от стенок реактора, где температура равна, например, 1300 К. Подставив в уравнения (5) и (6) известную из литературы [16] величину k_1 , равную $1.87 \times 10^{14} \exp(-8350/T) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, и величину D , равную $2.1(T/293)^{1.6} \text{ см}^2/\text{с}$ при атмосферном дав-

лении [17], а также концентрацию O_2 , получаем $x_p = 7.1 \times 10^{-3} \text{ см}$, $V_{\text{эд}} = 2.15 \times 10^3 \text{ см/с}$. Между тем, как это следует из уравнения (2), если бы диффузия атомов H проходила без эстафетной передачи свободной валентности, то в момент достижения частицей стенки реактора радиусом, например 2.5 см, скорость была бы меньше 10 см/с, даже если не считать снижение температуры у стенки.

Зная скорость эстафетной диффузии, можем рассчитать то расстояние, с которого активные частицы из зоны горения успевают продиффундировать до стенки реактора за время контакта пламени с участком поверхности, длина которого вдоль оси равна толщине пламени. Толщина фронта с учетом его кривизны пламени близка к 0.1 см. Это — фактическая ширина кольцевого участка поверхности, контактирующего с пламенем за время его пробега. Скорость пламени близка к 200 см/с. Значит, расстояние 0.1 см пламя проходит за $5 \times 10^{-4} \text{ с}$. Произведение этого времени на $V_{\text{эд}}$ представляет собой то расстояние от стенки, с которого носители цепей успевают дойти до поверхности за время прохождения пламени. Из приведенной выше величины $V_{\text{эд}}$ следует, что это произведение равно 1.1 см. Если диаметр реактора равен, например 5 см, то за время пробега пламени мимо данного участка поверхности до стенки успевают продиффундировать носители цепей с объема больше половины от объема реактора. Это значит, что при эффективности гетерогенной рекомбинации, присущей металлическим поверхностям, точнее оксидам металлов, гетерогенный обрыв цепей играет значительную роль в распространении пламени, также как это наблюдается в приведенных на рис. 2 экспериментальных данных. Поскольку цепной характер реакций присущ также газофазной детонации [11, 12], и фильтрационному горению газов [12], то следует ожидать, что гетерогенные реакции атомов и радикалов играют важную роль также в закономерностях этих процессов.

Сильная зависимость от свойств поверхности наблюдается также при распространении пламени в области значительно более низких давлений [14].

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания тема 0082-2014-0012 “Фундаментальные исследования процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессами” и за счет субсидии, выделенной ИСМАН на выполнение государственного задания — тема “Фундаментальные исследования фазо- и структурообразования неорганических соединений в процессе СВС и синтез материалов с заданными свойствами”, номер государственной регистрации № АААА-А17-117011910012-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
2. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980. 478 с.
3. Химическая энциклопедия. М.: Сов. Энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 1164.
4. Kim N.J. // Comb. Flame. 2009. V. 156. P. 132.
5. Wen J.X., Xi B.R., Tam V.H.Y. // Comb. Flame. 2009. V. 156. P. 2173.
6. Девисилов В.А., Дроздов Г.И., Тимофеева С.С. Теория горения и взрыва. М.: Форум, 2012. 351 с.
7. Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. // Теория горения и взрыва. М.: Изд-во "Юрайт", 2012. 435 с.
8. Палесский Ф.С., Фурсенко Р.В., Минаев С.С. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 3.
9. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 512.
10. Азатян В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С. 1122.
11. Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 791.
12. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. М.: Изд. РАН, 2017. 432 с.
13. Семенов Н.Н. Избранные труды. М.: Наука, 2005. Т. 3. 499 с.
14. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 2. С. 165.
15. Сивухин Д.В. Общий курс физики. М.: Наука, 1979. Т. 2. 551 с.
16. Baulch D.L., Bowman T., Cobos C.J. et al. // J. Phys. Chem. Reference Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
17. Midda P., Yang B., Wang H. // Proc. 29th International Symp. Comb. 2004. P. 1361.