

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА В ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОМ ПЛАМЕНИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В. Ф. Кочубей, Ф. Б. Моин

В настоящее время известен ряд химических и физических методов измерения концентрации атомов водорода в пламенах [1—10]. Наиболее перспективным и широко применяемым для этой цели является метод электронного парамагнитного резонанса [11].

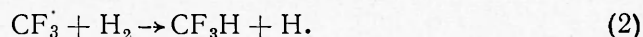
В настоящей работе описан сравнительно простой химический метод измерения концентраций атомов водорода в богатом водородно-кислородном пламени, основанный на измерении скорости реакции атомов водорода с четырехфтористым метаном. В работе [12] показано, что чистый CF_4 и в смесях с кислородом и азотом термически устойчив и заметно превращается только в смесях с водородом и в водородно-кислородном пламени. Исследован механизм реакции и установлено, что ответственной за превращение CF_4 является реакция



протекающая с константой скорости

$$k_1 = 10^{14,85} \exp(-43700/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

с образованием стабильного продукта — фтористого водорода (энергия диссоциации $D=135$ ккал/моль) в последующих стадиях и с быстрой регенерацией атома водорода в реакции



Скорость исчезновения CF_4 по реакции (1) можно выразить с помощью дифференциального уравнения

$$d[\text{CF}_4]/dt = -k_1 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{CF}_4],$$

интегрируя которое и решая относительно $[\text{H}]$, получим

$$[\text{H}]_{\text{ср}} = -\ln(1 - g_{\text{CF}_4})/k_1 \cdot t, \quad (I)$$

где $[\text{H}]_{\text{ср}}$ — средняя концентрация атомов водорода по всей реакционной зоне, t — время реакции, g_{CF_4} — доля превратившегося CF_4 .

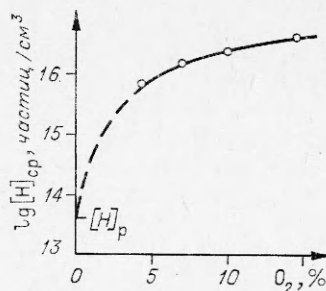
Таким образом, измерив превращение CF_4 по его убыли или по количеству образовавшегося HF и зная время реакции, по (I) можно рассчитать $[\text{H}]_{\text{ср}}$. Если превращение CF_4 измеряется по количеству образующегося HF , как это было сделано в настоящей работе, то следует иметь в виду, что на каждую прореагировавшую молекулу CF_4 (или атом водорода) образуется четыре молекулы HF [12], поэтому

$$g_{\text{CF}_4} = M_{\text{HF}}/4M_{\text{CF}_4}^0,$$

где M_{HF} — количество молей образовавшегося HF ; $M_{\text{CF}_4}^0$ — количество молей CF_4 в исходной смеси.

В настоящей работе измерены средние концентрации атомов водорода в водородно-кислородном пламени при атмосферном давлении и температуре 1200°C . Используемая в опытах экспериментальная установка аналогична описанной в работе [12]. Подогретые кислород и смесь (48,2% H_2 +25,3% CF_4 +27,9% N_2); смешивались за время $t \leq 10^{-4}$ с непосредственно перед реакционной зоной. Время реакции составляло 0,011—0,016 с. Количество образующегося HF измеряли весовым методом [12].

На рисунке приведена зависимость $[H]_{\text{ср}}$ от содержания кислорода в реакционной смеси. Как видно, с увеличением концентрации кислорода $[H]_{\text{ср}}$ резко возрастает и на несколько порядков превышает термодинамически равновесную концентрацию атомов водорода ($[H]_p \approx 6,9 \cdot 10^{-11}$ моль/см³). Для измерения профиля концентраций атомов водорода необходимо проводить зондирование реакционной зоны по длине. Полученный результат подтверждает фундаментальные выводы цепной теории Н. Н. Семенова и находится в согласии с литературными данными [11, 13].



Описанный метод достаточно прост, не требует сложных приборов и может быть использован в условиях реальных промышленных процессов.

Бориславский филиал ГОСНИИХЛОПРОЕКТ
Борислав

Поступила в редакцию
8/IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Farkas, P. Harteck. J. Phys. Chem., 1934, **B25**, 257.
2. E. W. Steacie. Atomic and Free Radical Reactions, 1954, **4**.
3. E. M. Bulewiz, C. G. James, T. M. Sugden. Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, 89.
4. E. M. Bulewiz, T. M. Sugden. Proc. Collogwim. Spectroscop. Internat. G. London. Perg. Press, 1957.
5. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
6. P. J. Padley, T. M. Sugden. Proc. Roy. Soc., 1958, **A248**, 248.
7. В. И. Панфилов, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский. Кинетика и катализ. 1960, **1**, 333.
8. M. G. McEwan, L. F. Phillips. Combust and Flame, 1965, **9**, 420.
9. В. П. Струнин, А. Ф. Додонов и др. Кинетика и катализ, 1966, **7**, 693.
10. C. G. Halsted, D. R. Jenkins. Combust and Flame, 1967, **11**, 362.
11. I. E. Bennett, B. Mile, R. Summers. Nature, 1970, **225**, 932.
12. В. Ф. Кочубей, Ф. Б. Моин. Кинетика и катализ. 1970, **11**, 864.
13. И. Б. Самойлов, О. Б. Рябиков и др. Докл. АН СССР, 1972, **205**, **5**, 1138.

СИНТЕЗ АЛМАЗОВ ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ СМЕСЕЙ ГРАФИТ — МЕТАЛЛ

А. А. Дерibas, А. М. Ставер

Попытки получить алмаз при взрывной обработке графита впервые были предприняты в работе [1]. В сохранных образцах алмазы обнаружены в [2] при ударном нагружении ромбоэдрического графита. В [2] сделано предположение о прямом переходе графита в алмаз. В [3—5] описаны различные схемы нагружения для взрывного синтеза алмазов. Свойства алмазов, полученных взрывом, подробно исследованы в работах [6—8]. Как известно, определяющее значение для обеспечения перехода графита в алмаз имеют величина давления, его длительность и температура ударного сжатия. Техника взрывного эксперимента позволяет сравнительно легко изменять давление в пределах от десятков килобар до 1 Мбара, время нагружения от долей до нескольких десятков микросекунд и температуры от сотен до нескольких тысяч градусов.

В настоящей работе давление изменялось путем применения различных схем ударного нагружения и взрывчатых веществ с широким на-