

О ПРИРОДЕ САМОУСКОРЕНИЯ ЦЕПНОЙ РАЗВЕТВЛЕННОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА

Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов
(Черноголовка)

Большинство авторов, исследовавших цепное самовоспламенение смесей сероуглерода с кислородом (или воздухом), отмечают существование длительных времен индукции взрыва $\tau_{инд}$ [1—3] (в настоящих экспериментах до 40 мин) наряду с быстрым последующим развитием реакции ($\tau_p \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$ с). Эта кинетическая особенность, не укладывающаяся даже качественно в обычную схему разветвленно-цепного процесса (по которой $\tau_{инд} \sim \tau_p$), до сих пор последовательно не анализировалась. В настоящей работе сообщается о результатах экспериментов по исследованию кинетики самовоспламенения смесей CS_2 и O_2 , направленных на выяснение природы несоответствия между временами индукции и развития реакции.

Эксперименты ставились следующим образом. Предварительно приготовленная при $T \approx 300$ К смесь $CS_2 : O_2 = 1 : 4$ впрыскивалась до получения заданного давления ($p_0 = 5 \div 40$ торр) в вакуумированный сосуд, стенки которого равномерно нагреты до температуры T_0 ($T_0 = 120 \div 200^\circ C$). Использовались кварцевые и стальные сосуды с характерным размером в несколько сантиметров и объемом $200 \div 400$ см³. О самовоспламенении судили по излучению в видимой области спектра, обязанному молекулам SO_2 , и по изменению давления смеси (датчик давления ДД-10 со вторичным прибором ИД-2И; чувствительность ~ 1 торр, временное разрешение $\sim 10^{-3}$ с). Типичное семейство кривых $\tau_{инд}(p_0)$ при различных T_0 для одного из применявшихся кварцевых сосудов приведено на рис. 1.

Рассматривались следующие гипотетические механизмы, объясняющие переход медленно развивающегося химического процесса в быстрый взрыв:

1) ингибирование в принципе быстрой разветвленно-цепной реакции выгорающими в ходе реакции неконтролируемыми примесями, подобно тому как это имеет место при хлорировании водорода и углеводородов [4];

2) ингибирование в принципе быстрой разветвленно-цепной реакции выгорающими в ходе реакции неконтролируемыми примесями, подобно тому как это имеет место при хлорировании водорода и углеводородов [4];

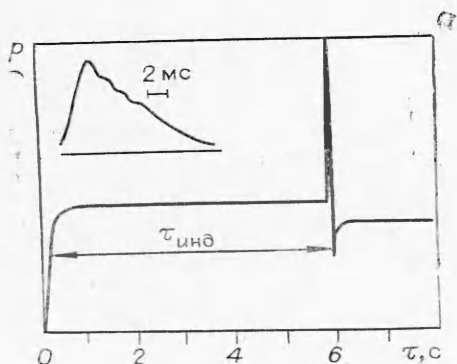
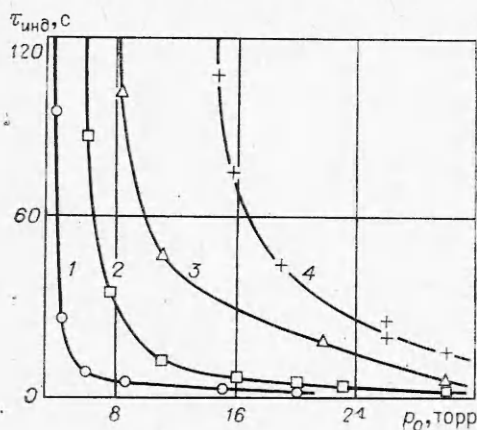


Рис. 1. Зависимость времени индукции от начального давления при начальной температуре 200 (1), 175 (2), 150 (3) и 135°C (4). Смесь $CS_2 : O_2 = 1 : 4$, кварцевый сосуд с характерным размером 70 мм.

Рис. 2. Временной профиль давления при самовоспламенении смеси $CS_2 : O_2 = 1 : 4$ ($p_0 = 200$ торр, $T_0 = 150^\circ C$, стальной сосуд диаметром 34 мм). Выброс вниз на заднем фронте — результат дифференцирования схемы измерения; уменьшение давления после взрыва отвечает уравнению $CS_2 + 4O_2 = CO_2 + 2SO_2 + O_2$; форма импульса показана вверху (скачок давления во взрыве $p/p_0 \approx 10$).

2) тепловой взрыв смеси, возникающий на некотором этапе принципиально медленной цепной разветвленной реакции¹;

3) изменение свойств поверхности (ингибирование или катализ) в ходе реакции;

4) нелинейное разветвление в реакции (которое формально может быть описано положительным взаимодействием цепей).

Для проверки гипотезы об ингибировании выгорающей примесью проведено исследование влияния степени очистки исходного сероуглерода (по методике, описанной в [6]) на величины $\tau_{\text{инд}}$ и τ_p . В диапазоне концентраций примесей $1 \div 0,1\%$ (содержание примесей в CS_2 контролировалось масс-спектрометрически) не обнаружено уменьшения времени индукции при увеличении степени чистоты CS_2 . Эти результаты в рамках гипотезы об ингибировании означали бы, что содержание ингибирующей примеси не изменяется заметно при используемой методике очистки и, кроме того, что эта примесь является необычайно эффективной в реакции гибели на ней активных частиц (для эффективного торможения цепного разветвления с характерным временем $\sim 10^{-3}$ с при содержании примеси $0,1\%$ константа скорости ее реакций с активными частицами должна быть не менее 10^{-11} см³/с). Указанные соображения делают эту гипотезу маловероятной, тем более что большие значения наблюдались, например, в [2], где степень очистки применявшегося CS_2 составляла $\sim 0,001\%$ и применялась принципиально иная методика очистки.

Стандартным приемом при установлении тепловой природы взрывного химического процесса является измерение предразогрева смеси: для обычного теплового взрыва перед началом быстрой его стадии разность между температурой внутри сосуда и на его стенке должна быть порядка температуры Франк-Каменецкого $\Theta = RT_0/E_a$, где E_a — энергия активации молекулярной реакции [7].

В эксперименте предразогрев при самовоспламенении смесей CS_2 и O_2 измерялся по изменению давления, связанного с температурой соотношением $\Delta p/p \approx \Delta T/T$. Зависимость давления от числа частиц в реакции окисления в период индукции связана только с процессами обрыва цепей на стенке и, как показывают оценки, относительно мала. Временные характеристики датчика давления позволяли обнаружить повышение давления, связанное с предразогревом, поскольку время существования последнего должно быть не меньше времени теплоотвода в системе, составляющего $0,3 \div 1,3$ с. В экспериментах использовались «чистые» смеси CS_2 и O_2 ($\alpha = [\text{O}_2]/[\text{CS}_2] = 4$) и смеси, разбавленные He ($\beta = [\text{He}]/[\text{CS}_2] = 15, 35, 50$), давления варьировались в пределах $100 \div 760$ торр, начальная температура составляла $\sim 150^\circ\text{C}$.

При самовоспламенении указанных смесей не замечено изменения давления вплоть до быстрой стадии взрыва, когда оно резко (характерное время переднего фронта $\sim 10^{-3}$ с) возрастало (рис. 2), т. е. в пределах точности эксперимента, составлявшей $2-3^\circ\text{C}$, предразогрев не обнаружен. Величине $\Delta T \leq 3^\circ\text{C}$ соответствует $E \geq 120$ ккал/моль, что близко к энергии диссоциации CS_2 . Ясно, что ни о каком тепловом взрыве при молекулярной реакции с такой энергией активации не может быть и речи. Однако существующая теория теплового взрыва разработана для нецепных реакций. Можно показать, что для разветвленно-цепных реакций, скорость разветвления которых сильно зависит от температуры (а реакция окисления сероуглерода принадлежит именно к таким реакциям²), тепловое ускоре-

¹ Чисто тепловое самовоспламенение смеси CS_2 и O_2 следует отвергнуть сразу как из-за экспериментальной очевидности цепной природы воспламенения [5], так и ввиду того, что наблюдаемые времена $\tau_{\text{инд}}$ значительно превышают характерные времена теплоотвода (которые в условиях настоящих опытов составляют $\sim 0,1$ с).

² По В. Н. Кондратьеву лимитирующей стадией разветвленно-цепного процесса окисления сероуглерода является реакция $\text{CS} + \text{O}_2$ с энергией активации 15 ккал/моль [4, с. 467].

ние воспламенения может происходить при начальном разогреве, существенно более низком, чем следует из критерия $\Delta T \approx \Theta$.

Действительно, в простейшем модельном случае скорость цепной разветвленной реакции может быть представлена в виде

$$W \sim W_0(T) \cdot 1/\varphi(T) \cdot e^{\varphi(T)t}, \quad (1)$$

где $W_0(T)$ — скорость зарождения, а фактор разветвления $\varphi(T) = k_p(T) - k_r$ ($k_p(T)$ и k_r — эффективные константы скоростей разветвления и гибели; вблизи предела $k_p(T) \sim k_r$). Все температурные зависимости предполагаются аррениусовскими. Тогда из условия тепловой устойчивости

$$dW/dT = W/(T - T_0) \quad (2)$$

для критической величины разогрева получается выражение $\Delta T = = RT_0^2/E_{\text{эфф}}$ где

$$E_{\text{эфф}} \approx E_0 + E_p \cdot k_p \cdot \tau_{\text{инд}} \quad (3)$$

(E_0 и E_p — энергии активации зарождения и разветвления). Поскольку в (3) для случая окисления сероуглерода величина $k_p \cdot \tau_{\text{инд}}$ может достигать значений $\sim 10 \div 30$, то предразогрев перед тепловым взрывом может быть в несколько раз меньше, чем для цепных процессов.

Таким образом, в данном конкретном случае отсутствие заметных предразогревов еще не говорит о нетепловом характере самоускорения. При исследовании самовоспламенения в смесях CS_2 и O_2 , сильно разбавленных аргоном, оказалось, что, несмотря на почти изотермический режим протекания реакции (даже максимальное повышение температуры, реализующееся на больших глубинах сгорания не превышало 15°), скорость реакции, измеряемая как по интенсивности хемилюминесценции, так и по накоплению продукта реакции SO_2 (спектрофотометрическая методика), претерпевает резкий скачок. Это означает, что по крайней мере, для сильно разбавленных инертным газом смесей самоускорение носит изотермический характер.

С целью анализа возможного влияния изменения состояния поверхности кюветы в процессе реакции на ее скорость поставлена серия экспериментов³, в которых поверхность кюветы находилась в постоянном контакте с горючей смесью, но сама смесь непрерывно обновлялась. Это достигалось следующим образом: смесь CS_2 и O_2 прокачивалась через нагретый трубчатый кварцевый реактор (диаметр 2, длина ~ 60 см). С помощью дозирующих вентилях на входе и выходе кюветы поток регулировался так, что внутри реактора давление смеси составляло ~ 30 торр, а градиент по длине практически отсутствовал. Температура смеси, равная температуре стенок ($T_0 = 140 \div 150^\circ\text{C}$), успевала установиться за счет теплообмена с ними на нескольких сантиметрах от входа в реактор. Регулировкой скорости потока среднее время пребывания в сосуде выбиралось в несколько раз меньшим длительности периода индукции ($4 \div 5$ с), воспроизводимо наблюдавшегося в экспериментах с неподвижной смесью при тех же давлении и температуре. Оказалось, что в таких условиях смеси не самовоспламеняются. Эти опыты позволяют заключить, что ускорение реакции не может быть объяснено только гетерогенными процессами. В частности, несостоятелен механизм, объясняющий длительные индукционные периоды изменением вероятности гетерогенной гибели активных частиц в течение периода индукции. Уменьшение этой вероятности, связанное с «насыщением» поверхности, должно было бы приводить к ускорению процесса.

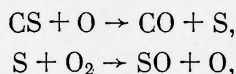
В описанных выше экспериментах смесь не воспламенялась и при таких скоростях потока, когда время пребывания газа в реакторе равнялось

³ Такие эксперименты необходимы, поскольку измеряемые времена индукции, вообще говоря, зависели от состояния и рода поверхности применявшихся кювет.

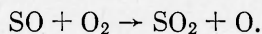
периоду индукции. И только когда это время в несколько раз превышало «нормальное» время индукции, смесь начинала регулярно взрываться с периодом около 1 мин. С увеличением температуры частота взрывов возрастала, и при дальнейшем нагреве стенок устанавливалось стационарное пламя. Указанный эффект объясняется, по-видимому, диффузионным уходом накапливающихся в период индукции активных частиц в области с малым их содержанием.

Таким образом, проведенные эксперименты приводят к выводу, что в течение индукционного периода изменяется состав газовой фазы, в ней накапливаются реакционноспособные частицы, времена жизни которых сравнимы с временем индукции. Наиболее известной долгоживущей частицей такого рода является уже упоминавшийся малоактивный свободный радикал CS. В кварцевом сосуде диаметром 2 см время жизни CS, образующегося при импульсном фотолитезе CS₂ при комнатной температуре составляет ~ 1 мин [8]. Если принять для энергии активации гибели CS на кварце величину ~ 7 ккал/моль [9], то время жизни CS в условиях настоящих опытов будет порядка 1 с.

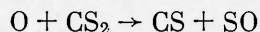
Накопление CS в период индукции приводит к новому составу смеси (CS₂ : O₂ : CS), в которой при достижении некоторой концентрации CS возможна, например, новая и более быстрая цепь



являющаяся разветвленной ввиду наличия реакции



Поскольку быстрая реакция



в данном случае есть процесс обрыва цепи, надо ожидать, что переход к новому механизму разветвления будет возможен только при значительных концентрациях CS.

О концентрации радикалов CS, необходимой для того, чтобы указанная быстрая цепь вносила существенный вклад в скорость процесса, можно судить из поставленных опытов. Сероуглерод и кислород по очереди напускались в нагретую кварцевую кювету (одна часть CS₂, четыре части O₂, общее давление $p_0 = 20 \div 40$ торр). Температура стенок подбиралась так, чтобы $\tau_{\text{инд}} \sim 5$ с. Оказалось, что предварительное (перед быстрым последующим напуском O₂) облучение CS₂ ультрафиолетовым светом импульсной лампы (энергия батареи конденсаторов 3 кДж, длительность импульса света ~ 40 мкс, степень фотодиссоциации CS₂ по оценкам $\geq 10\%$) не приводит к значительному уменьшению времени индукции. Поскольку между облучением CS₂ и напуском O₂ проходило несколько секунд, что сравнимо с временем жизни радикала CS в этих условиях, отсутствие ускорения означает, что концентрация CS $\geq 1\%$ от концентрации CS₂, имеющаяся к моменту напуска O₂ не может еще обеспечить переход к быстрой стадии воспламенения.

Итак, проведенный в настоящей работе анализ, опирающийся на ряд специально поставленных экспериментов, позволяет заключить, что указанная ранее кинетическая особенность самовоспламенения смесей CS₂ и O₂ — быстрое развитие реакции после продолжительного периода индукции — носит чисто цепной характер и связана с переходом от медленного механизма разветвления к более быстрому. Это вполне согласуется с представлениями Н. Н. Семенова о положительном взаимодействии цепей в реакции окисления сероуглерода [5, с., 560]. Из проведенных экспериментов следует, что переход к быстрой стадии воспламенения происходит при достаточно больших концентрациях радикала CS, т. е. при заметных сте-

пенях выгорания исходного CS_2 . Это обстоятельство дает надежду на возможность экспериментального исследования кинетики образования конечных или промежуточных продуктов окисления в периоде индукции.

Авторы благодарны Ю. Л. Москвину за обсуждение условий возникновения теплового взрыва в разветвленно-цепной реакции.

*Поступила в редакцию
12/III 1979*

ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. Myerson, F. R. Taylor. JACS, 1953, 75, 17, 4348.
2. W. P. Wood, J. Heicklen. J. Phys. Chem., 1971, 75, 7, 861.
3. Е. В. Гордон, М. С. Дроздов и др. ФГВ, 1974, 10, 1, 15.
4. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1974.
5. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
6. А. Вайсберг и др. Органические растворители. М., 1958.
7. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1974.
8. F. J. Wright. J. Phys. Chem., 1960, 64, 1648.
9. В. Н. Кондратьев. Изв. АН СССР, сер. хим., 1940, 4, 501.

О МАКСИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ, ДОСТИЖИМЫХ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

*Е. В. Гордон, М. С. Дроздов, С. И. Светличный,
Ю. Б. Шекк, В. М. Васильев, В. Л. Тальрозе
(Москва)*

Об эффективности и качестве химических топлив обычно судят по их теплотворной способности по отношению к тому или иному окислителю. Такой подход, однако, не дает представления о температурах, получаемых при сжигании данного топлива. Между тем вопрос о максимальных температурах, принципиально достижимых в химических реакциях¹, представляет определенный теоретический и практический интерес. В адиабатических условиях конечная температура продуктов химической реакции определяется тепловым эффектом реакции и теплоемкостью конечных продуктов при этой температуре [1, 2]. При этом необходимо учитывать, что при достаточно высоких температурах продукты реакции могут быть частично диссоциированы; это уменьшает эффективное энерговыделение и тем самым снижает достигаемую температуру продуктов сгорания. Для температур выше 4000К указанный эффект играет заметную роль, и часто именно прочность конечных продуктов реакции, а не калорийность топлива определяет адиабатическую температуру. Чем более прочными являются молекулы-продукты, тем более высокая температура может быть принципиально достигнута.

Цель настоящего сообщения — выяснение теоретических пределов для температур, достижимых химическим путем, а также выбор наилучших для получения высоких температур химических соединений и условий их сгорания. Насколько авторам известно, в таком виде в литературе этот вопрос ранее не обсуждался.

Из всех известных химических соединений наиболее прочные химические связи встречаются у двухатомных молекул [3], и, следовательно,

¹ Здесь не рассматривается вопрос о возможных локальных перегревах, например, во фронте ударных или детонационных волн.