

мовлияющим) тепло- и массообменом нагретого пластика и холодного потока воздуха, то его целесообразно назвать сопряженным режимом зажигания второго рода.

В некоторых сечениях, в частности во втором сечении трубы, температура на поверхности пластика сначала убывает, а затем возрастает с ростом времени (рис. 4, а). В этом случае также реализуется неклассический режим воспламенения, названный непотуханием [3]. Здесь рост θ_w и температуры в ее окрестности в пластике связан в основном с тепловыделением при коксовании (см. на рис. 4, а кривую 4).

Представляет интерес течение в цилиндре при наличии смешанной конвекции ($g \neq 0$). Как показали расчеты, типы режимов воспламенения остаются теми же, что и при $g = 0$. Для режима сопряженного зажигания первого рода при $Gr = 1,85 \cdot 10^5$ установлено, что максимум средних скоростей течения у стенки при наличии смешанной конвекции в те же моменты времени, что и на рис. 2, в соответствующих сечениях выше, чем при вынужденной. Последний эффект, по-видимому, связан с дополнительным влиянием свободной конвекции в окрестности нагретой стенки. Однако профили температур и концентраций в трубе сохраняют прежний вид в те же самые моменты времени, что и на рис. 1.

Поступила в редакцию
30/1 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Алексеев, А. М. Гришин. Курс лекций по аэротермохимии. Томск, Изд-во ТГУ, 1979.
2. А. М. Гришин, А. Я. Кузип. — В сб.: Горение и взрыв. М., Наука, 1972.
3. М. Гришин, Г. Н. Исаков и др. V Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву (тезисы докладов). Черноголовка, 1977.
4. Г. Н. Исаков, Г. Я. Мамонтов. — В сб.: Материалы региональной научно-практической конференции. Томск, Изд-во ТГУ, 1977.
5. А. М. Гришин. Математическое моделирование некоторых нестационарных аэротермохимических явлений. Томск, Изд-во ТГУ, 1973.
6. А. С. Якимов. — В сб.: Исследование по гидродинамике и теплообмену. Новосибирск, ИТФ СО АН СССР, 1976.
7. Г. Шлихтинг. Теория пограничного слоя. М., Наука, 1969.
8. Г. А. Тирский. ИММ, 1969, 1.
9. E. S. Campbell, R. M. Fristrom. Chem. Rev., 1958, 58, 2.
10. Е. С. Щетинков. Физика горения газов. М., Наука, 1975.
11. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
12. А. М. Гришин, А. С. Якимов. — В сб.: Численные методы механики сплошной среды. Т. 7, № 6, Новосибирск, ВЦ СО АН СССР, 1976.
13. Б. В. Алексеев, А. М. Гришин. Введение в аэротермохимию. Саратов. Изд-во Саратов. ун-та, 1978.
14. В. Д. Вилепский, Б. С. Петухов, Б. Е. Харин. ТВТ, 1969, 7, 5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ СЕРОУГЛЕРОДА С КИСЛОРОДОМ

Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов, В. Ч. Бокун
(Черноголовка)

Главным проявлением разветвленной цепной реакции является возможность изотермического воспламенения при выполнении определенных критических условий на температуру, давление и состав реакционной смеси. Положение пределов самовоспламенения и величина времени

индукции как функции начальных параметров смеси несут в себе важную информацию о механизме химического процесса. Для такой сложной и относительно малоизученной реакции, как окисление сероуглерода, трудно надеяться получить из этой информации сведения о константах скорости элементарных стадий подобно тому, как это делается, например, для модельной реакции водорода с кислородом [1]. Однако для выбора той или иной модели реакции указанные сведения крайне необходимы.

Пределы самовоспламенения и времена индукции в реакции $\text{CS}_2 + \text{O}_2$ ранее исследовались, как правило, в несопоставимых условиях и при этом в ограниченной области составов [2—6]. Авторы настоящей работы видели свою задачу в определении положения предела воспламенения и величин времен индукции в широком диапазоне условий с целью выявления характерных особенностей, на основании которых можно будет оценивать справедливость различных моделей процесса окисления сероуглерода. Кроме того, в данной работе исследуется кинетика процесса окисления CS_2 на медленной стадии воспламенения, т. е. в течение периода индукции.

Экспериментальная часть

Самовоспламенение смесей CS_2/O_2 изучалось в стальных цилиндрических камерах (диаметром 29 и 80 мм) и в кварцевом сосуде коаксиальной конструкции с наружным и внутренним диаметрами 80 и 22 мм соответственно. Реакционные сосуды либо помещались в цилиндрическую керамическую электропечь, либо нагревались электрической спиралью, намотанной на внешнюю поверхность. В торцах стальных сосудов имелись оптические окна из сапфира, кварца или BaF_2 . Температура контролировалась термопарами, давление — датчиками ДД-10 [7].

О протекании предвзрывной реакции судили по поглощению света ленточной лампы СИ8-200У (или КГМ-100) образующимися продуктами. Прошедший через кювету длиной 20 см свет через монохроматор ДМР-4 попадал на фотоумножитель ФЭУ-39. Чтобы устранить нагрев термопар излучением источника света, между лампой и кюветой помещался фильтр УФС-5. Наибольшая чувствительность установки достигалась на длине волны поглощения одного из основных продуктов окисления — SO_2 ($\lambda = 278$ нм) и составляла около 0,1 торр SO_2 . Сечение поглощения конечного продукта взрыва на $\lambda = 278$ нм, рассчитанное по экспериментальным данным, хорошо совпадает с известным из литературы для SO_2 [8]. Сигналы поглощения, температуры и давления фиксировались на шлейфовом осциллографе Н-117 (временное разрешение 50, 30 и 10 мс соответственно).

Использовался сероуглерод марки Ч., подвергаемый дополнительной очистке многократным фракционным перемораживанием. Кислород брался из баллонов, применение в контрольных экспериментах криогенных ловушек для устранения следов воды не приводило ни к каким эффектам. Использовались инертные газы высокой чистоты. Рабочие смеси составлялись в смесительном баке с принудительным перемешиванием. Состав смесей характеризовался параметрами $\alpha = [\text{O}_2]_0/[\text{CS}_2]_0$ и $\beta = [\text{M}]_0/[\text{CS}_2]_0$ (М — инертный газ), которые изменялись в диапазонах $\alpha = 2,5 \div 100$, $\beta = 0 \div 50$. Напуск в нагретый и вакуумированный (до $2 \cdot 10^{-2}$ торр) реакционный сосуд производился из промежуточного объема быстрым открытием запорного вентиля. Время напуска не превышало 0,5 с. Реакционный сосуд предварительно подвергался тренировке взрывами рабочей смеси. Эта процедура, как найдено в [6], способствует хорошей повторяемости результатов. О воспроизводимости в данных опытах можно судить по тому, что периоды индукции длительностью ~ 5 мин повторялись в одних и тех же условиях с точностью ± 20 с.

Результаты и обсуждение

Времена индукции. Исходными данными при исследовании самовоспламенения смесей CS_2/O_2 служили семейства зависимостей времени индукции τ (измеряемого по задержке между моментами напуска и вспышки) от начального давления смеси p_0 при различных начальных температурах T_0 и составах смесей. Для окисления сероуглерода характерны длительные периоды индукции, например, на пределе воспламенения зарегистрирован взрыв с задержкой около 40 мин [9].

Температурная зависимость времени индукции при не очень больших τ достаточно хорошо описывается выражением $\tau \sim \exp(E_\tau/RT)$ (рис. 1). Величина E_τ , определенная таким способом, лежит в пределах 19–24 ккал/моль для всех исследованных случаев.

При постоянном общем давлении p_0 увеличение концентрации кислорода в смесях $\text{CS}_2 : \text{O}_2 : \text{Ar} = 1 \cdot (4+x) : (30-x)$, $x = 0 \div 4$, приводит к резкому падению величины τ . Рост содержания сероуглерода (в смесях $\text{CS}_2 : \text{O}_2 : \text{Ar} = (0,5+y) \cdot 9 : (45,5-y)$, $y = 0 \div 2,5$) увеличивает длительность периода индукции. В смесях без аргона увеличение α при $p_0 = \text{const}$ также уменьшает τ , что согласуется с результатами [6] — единственной работы, в которой специально изучались времена индукции в реакции окисления сероуглерода. Следует, однако, заметить, что наблюдавшиеся в [6] величины τ вблизи предела самовоспламенения существенно меньше, чем в настоящих опытах и в работах [2–4].

Предел воспламенения. Наличие больших времен индукции и сравнительно слабая зависимость τ от температуры приводят к тому, что действительное положение предела можно определять лишь как предельную при $\tau \rightarrow \infty$ изохрону (кривую в плоскости p_0, T_0 , отвечающую $\tau = \text{const}$). Типичное семейство изохрон представлено на рис. 2. Видно, что времени ожидания взрыва $\sim 10^3$ с достаточно, чтобы считать соответствующую изохрону пределом самовоспламенения. Но измерения предела при временах ожидания 1–2 мин, как это делалось в [2–6], приводят к завышенным на несколько десятков градусов результатам.

Необходимо отметить, что по своему характеру изохроны близки к истинному полуострову воспламенения. Так, например, важная для разветвленно-цепных реакций величина — «энергия активации нижнего предела» E_1 (определяемая из соотношения $p_1 \sim \exp(E_1/RT)$ для значений p_1 , достаточно удаленных от мыса полуострова воспламенения) приблизительно одинакова для всех изохрон и для различных составов смеси и

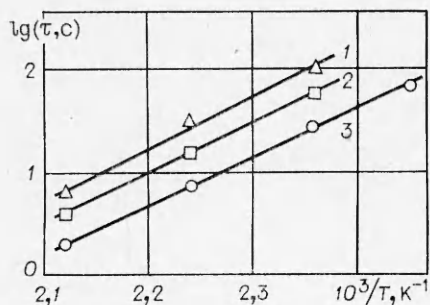


Рис. 1. Зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ для начальных давлений $p_0 = 8$ (1), 10, (2), 16 торр (3). Смесь $\text{CS}_2 : \text{O}_2 = 1 : 4$, кварцевый сосуд.

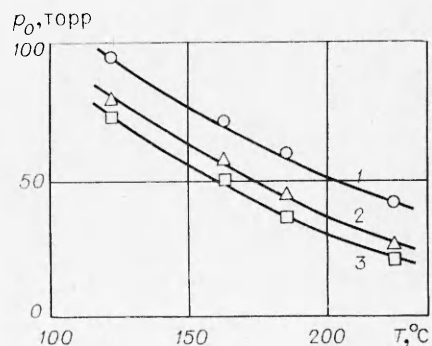


Рис. 2. Семейство изохрон для самовоспламенения смеси $\text{CS}_2 : \text{O}_2 : \text{Ar} = 0,5 : 9 : 45,5$ в стальном сосуде $d = 29$ мм.

τ равно, с: 1 — 10, 2 — 100, 3 — 1000 с.

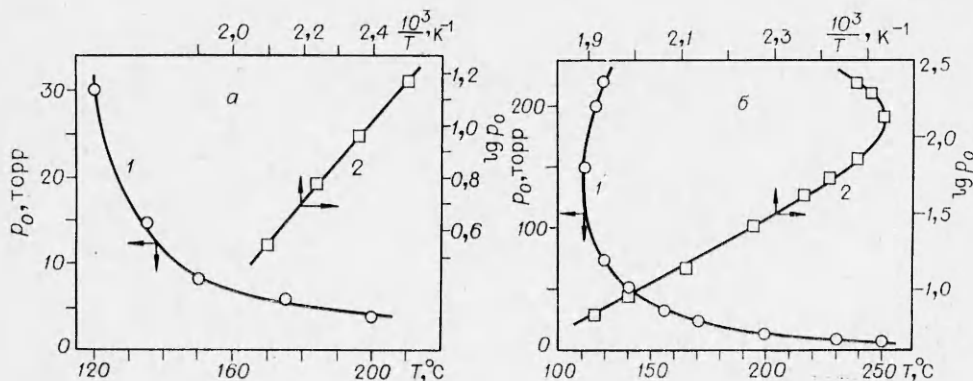


Рис. 3. Пределы самовоспламенения (1) смеси $\text{CS}_2:\text{O}_2=1:4$ и их анаморфозы (2). а) кварцевый сосуд; б) стальной сосуд, $d=80$ мм.

сосудов лежит в пределах 5—10 ккал/моль (рис. 3). Проведенные оценки по данным других авторов [3—5] дают $E_i = 4,6 \div 12,6$ ккал/моль. Исключение составляет лишь результат работы [2], где получено $E_i \sim 18$ ккал/моль. Но, по-видимому, эта величина относится к области вблизи мыса полуострова, где температурная зависимость, естественно, сильнее.

Интересна зависимость положения, нижнего предела от состава смеси. При изменении α от 4 до 99 предел по общему давлению практически не меняется; другими словами, концентрация CS_2 на нижнем пределе приблизительно обратно пропорциональна α .

Чтобы выяснить, какой из режимов гетерогенной гибели активных центров — диффузионный или кинетический — имеет место на нижнем пределе воспламенения в условиях настоящих экспериментов, исследовалось влияние на положение предела добавки в смесь инертного газа — аргона (коэффициент диффузии в котором близок к коэффициенту диффузии в кислороде). Присутствие аргона заметно понижает положение предела по давлению горючей смеси; так, например, для смеси состава $\text{CS}_2:\text{O}_2:\text{Ar}=1:4:30$ критическая концентрация CS_2 в температурном диапазоне 140—200°C в 2—2,5 раза ниже, чем для смеси $\text{CS}_2:\text{O}_2=1:4$. Это говорит о диффузионном режиме гибели активных центров, а именно — радикалов SO . Действительно, другой активный центр, гибель которого может быть гетерогенной, радикал CS , в данных условиях живет, судя по литературным данным [10, 11], несколько секунд, и его гибель не должна лимитироваться диффузией.

Влияние коэффициента диффузии при изменении состава смеси подавлено в смесях, сильно разбавленных аргоном. Проведены две серии экспериментов по определению положения нижнего предела воспламенения смесей, разбавленных аргоном, при замене аргона кислородом (т. е. для смесей $\text{CS}_2:\text{O}_2:\text{Ar}=1:(4+x):(50-x)$, $x=0 \div 5$, и $1:(2,5+x):(31,5-x)$, $x=0 \div 5,5$) и при замене аргона сероуглеродом (для смесей $\text{CS}_2:\text{O}_2:\text{Ar}=(0,5+y):9:(45,5-y)$, $y=0 \div 2,5$). В обоих случаях концентрация CS_2 на нижнем пределе изменялась пропорционально $\alpha^{-(0,6 \div 0,8)}$.

Суммируя изложенное, заметим, что все полученные концентрационные зависимости положения нижнего предела воспламенения в реакции CS_2 и O_2 удовлетворяют выражению

$$[\text{O}_2]^2([\text{O}_2] + [\text{CS}_2] + [\text{Ar}]) = \text{const}$$

или

$$[\text{CS}_2] = [\alpha^2(\alpha + \beta + 1)]^{-1/3} \Gamma(T), \quad (1)$$

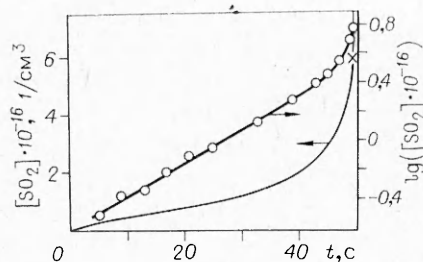


Рис. 4. Кинетическая кривая накопления SO_2 перед быстрой стадией самовоспламенения и ее полулогарифмическая анаморфоза. Смесь CS_2 : $\text{O}_2 = 1:4$, $p_0 = 80$ торр, $T_0 = 116^\circ\text{C}$, стальной сосуд, $d = 29$.

где $[\text{CS}_2]$ — концентрация сероуглерода на нижнем пределе; $\Gamma(T) = \Gamma_0 \exp(E_1/RT)$ — температурный член, не зависящий от концентраций; Γ_0 — коэффициент; $E_1 = 7,5 + 2,5$ ккал/моль. Выражение (1) может быть получено из рассмотрения кинетики цепного окисления в предположении диффузионного режима гетерогенной гибели радикалов SO^1 .

Верхний предел цепного воспламенения в настоящей работе специально не изучался. Однако в ряде случаев вблизи мыса полуострова воспламенения его удалось зарегистрировать (см. рис. 3). По оценке эффективная энергия активации верхнего предела $E_{\text{II}} = 8 \div 12$ ккал/моль, что согласуется с литературными данными [4], по которым $E_{\text{II}} = 10,8$ ккал/моль.

Кинетика окисления в периоде индукции. Как уже упоминалось, о кинетике реакции на медленной стадии воспламенения судили по накоплению одного из конечных продуктов реакции — молекул SO_2 . Хотя ни термопары, ни фотоэлемент не обнаруживают повышения температуры и свечения в периоде индукции, измерения поглощения света в области $\lambda = 278$ нм четко указывают на протекание реакции с экспоненциально возрастающей во времени скоростью и при этом до весьма ощутимых глубин превращения (рис. 4). После достижения некоторой степени превращения скорость реакции резко увеличивается. Этот момент отвечает началу быстрой стадии реакции, регистрируемой по видимому свечению и увеличению температуры и давления. Такое поведение является следствием особенностей механизма окисления (нелинейности цепного разветвления), а не теплового ускорения — в момент ускорения не наблюдается регистрируемого ($\sim 2^\circ$) повышения температуры; кроме того, указанная двухстадийность имеет место и для смесей, сильно разбавленных аргонном. Накопившееся к моменту развития быстрой стадии количество SO_2 — $[\text{SO}_2]^*$ вблизи предела воспламенения весьма велико (до 20% от исходного сероуглерода); в то же время внутри полуострова при давлениях, вдвое превышающих давление на нижнем пределе, лишь около 1% CS_2 выгорает в медленной стадии ($T_0 = 164^\circ\text{C}$). Из рис. 5, демонстрирующего указанные зависимости, видно, что с повышением начальной температуры скорость уменьшения $[\text{SO}_2]^*$ при движении внутрь полуострова воспламенения возрастает.

Интересно, что в смесях, сильно разбавленных аргонном, при $\alpha < 9$ удается реализовать условия, когда быстрая (миллисекундная) стадия воспламенения вообще не возникает. В этом случае экспоненциальный рост скорости на больших глубинах сменяется более медленным; вместо яркой голубой вспышки процесс сопровождается слабым белесым свечением. В переходном случае после замедления на глубинах, соответствующих 30—50%-ному выгоранию, все же происходит скачкообразное ускорение окисления.

На p_0 , T_0 -диаграмме, представленной на рис. 6, можно указать внутри полуострова воспламенения две области — низкотемпературную, где

¹ Кинетическому анализу самовоспламенения смесей сероуглерода с кислородом будет посвящено специальное сообщение.

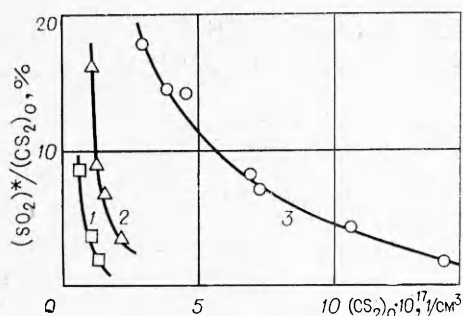


Рис. 5. Зависимость критической глубины реакции $[\text{SO}_2]^* / [\text{CS}_2]_0$ от начальной концентрации CS_2 при $T_0 = 200$ (1), 164 (2), 116°C (3). Смесь $\text{CS}_2 : \text{O}_2 = 1 : 4$, стальной сосуд, $d = 29$ мм.

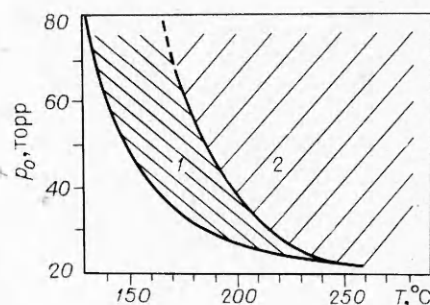


Рис. 6. Области «вырожденного» (относительно медленного) (1) и «обычного» (двухстадийного) (2) взрывного окисления CS_2 . Смесь $\text{CS}_2 : \text{O}_2 : \text{Ar} = 1 : 4 : 30$, стальной сосуд, $d = 29$ мм.

имеет место сравнительно медленное окисление («вырожденный» взрыв), и высокотемпературную, в которой медленный экспоненциальный рост сменяется резким скачком скорости реакции.

Наблюдающиеся эффекты находятся в согласии с предложенным объяснением сочетания быстрого протекания реакции окисления сероуглерода с длительными временами индукции нелинейным разветвлением на накапливающемся в медленной экспоненциальной стадии малоактивном радикале CS [9]. К сожалению, не удалось спектроскопически прямо зарегистрировать CS из-за наложения его длинноволновых полос поглощения на область интенсивного поглощения SO_2 . В литературе, однако, имеются сведения о наличии заметных предвзрывных концентраций CS [12].

Авторы выражают благодарность Л. И. Бубновой за помощь в обработке экспериментальных данных.

Поступила в редакцию
28/XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
2. A. B. Sagulin. Z. Phys. Chem., 1928, **B1**, 275.
3. H. W. Thompson. Z. Phys. Chem., 1930, **B10**, 273.
4. H. W. Thompson. C. F. Kearton. Z. Phys. Chem., 1931, **B14**, 359.
5. A. L. Myerson, F. R. Taylor. JACS, 1953, **75**, 4348.
6. F. R. Taylor, A. L. Myerson. VII-th Symposium on Combustion, 1959, p. 72.
7. Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов и др. ФГВ, 1974, **10**, 15.
8. Д. Калверт, Д. Питтс. Фотохимия. М., Мир, 1968.
9. Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов. ФГВ, 1980, **16**, 2.
10. R. J. Richardson, H. T. Powell, J. D. Kelley. J. Phys. Chem., 1973, **22**, 2601.
11. J. E. Wollrob, R. L. Rasmussen. J. Chem. Phys., 1973, **58**, 4702.
12. A. L. Myerson, F. R. Taylor, P. L. Hanst. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 1309.