

УДК 541.124

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. Н. САРКИСЯН, В. В. АЗАТЯН, академик АН АрмССР А. Б. НАЛБАНДЯН

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ
НА ГОРЕНИЕ CS_2 , COS И ПАРОВ СЕРЫ**

Ранее (¹⁻⁵) в пламенах CS_2 , COS и паров серы нами были найдены атомарный кислород и радикалы SO, где обнаруженные частицы являются ведущими активными центрами цепей. Это значит, что закономерности горения должны существенным образом меняться в присутствии соединений, способных интенсивно реагировать с атомами O и радикалами SO.

В случае, например, примесей водородсодержащих веществ (RH) протекает реакция



в ходе которой носители цепей — атомы O уводятся из реагирующей системы. Об этой реакции свидетельствует, в частности, появление гидроксильного радикала и атомарного водорода, обнаруженные нами (^{1, 2}) при добавлении непосредственно к пламенам CS_2 и паров серы молекулярного водорода или метана. Образующиеся в этой реакции радикалы OH вступают в быструю реакцию



вызывая дополнительный расход атомов кислорода.

В ходе горения CS_2 и COS наряду с радикалами SO в больших количествах образуется также окись углерода (⁴⁻⁶), поэтому важными реакциями радикалов OH следует считать процессы:



Как известно (⁷), энергия активации реакции



равна 16,5 ккал/моль. Следовательно, при относительно низких температурах эта реакция разветвления цепей не может конкурировать с теми реакциями обрыва, которые протекают с участием атомов H:

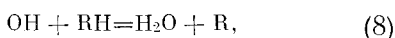
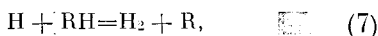


Поэтому горение CS_2 , COS и паров серы при относительно низких температурах ингибируется водородсодержащими веществами.

Нами изучалось влияние H_2 и CH_4 на горение CS_2 , COS и паров серы в условиях струи в интервале 360—460°С при давлениях 4—6 мм рт. ст. Реакционным сосудом служила кварцевая трубка диаметром 8 мм, нагреваемая печью. Нижняя часть трубки проходила через резонатор спектрометра э.п.р. Методика эксперимента описана в работах (^{1, 2, 4}). Установлено, что добавки H_2 и CH_4 ингибируют горение CS_2 , COS и паров серы, снижая (рис. 1) концентрации носителей цепей (атомов O и радикалов SO) и уменьшая интенсивность горения, вплоть до тушения пламени. Изученные пламена ингибируются добавками метана более эффективно, чем добавками водорода. Это находится в согласии с более быстрой реакцией атомов O с CH_4 по сравнению с их реакцией с H_2 .

Все сказанное об ингибирующем действии водородсодержащих веществ относится к сравнительно низким температурам, при которых роль реакции (4), регенерирующей атомарный кислород, не существенна. При высоких же температурах реакция (4) эффективно конкурирует с реакциями (5) и (6). В случае, если реакция (4) превалирует над (5) и (6), роль водородсодержащих примесей сводится к промотированию горения. Из известных в литературе (7) величин констант скорости реакции (4) и (5) следует, например, что при атмосферном давлении реакция разветвления (4) превалирует над обрывом (5) уже при 1200° К. Это означает, что, начиная с этих температур и выше, добавки H₂ должны индуцировать горение CS₂, COS и паров серы, что и наблюдалось в случае горения CS₂ в работе (8).

Следует отметить, что при температурах, при которых скорость реакции (4) становится сравнимой со скоростью (5) или (6), в случае добавок водородсодержащих органических веществ необходимо учитывать также реакции



в ходе которых атомы H и радикалы OH заменяются малоактивными радикалами R, приводящими в итоге в основном к обрыву цепей (9). При достаточно низких температурах, когда роль реакции (4) незначительна, реакция (A) приводит практически только к обрыву цепей. В этом случае эффект ингибирования служит показателем скорости реакции (4). В частности, приведенные выше данные по уменьшению концентрации атомов O в пламени CS₂ при добавлении H₂ позволяют оценить константу скорости реакции



Действительно, изменение концентрации атомов O в пламени CS₂ в присутствии H₂ можно представить в виде:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} \sum_{i=1}^m = -k_i [\text{O}] [\text{M}_i] + \sum_{j=1}^n k_j [\text{X}_j] [\text{M}_j], \quad (\text{I})$$

где $-\sum_{i=1}^m k_i [\text{O}] [\text{M}_i]$ и $\sum_{j=1}^n k_j [\text{X}_j] [\text{M}_j]$ — суммарные скорости расхо-

ждения и образования атомов O, $[\text{X}_j]$ — концентрация активного центра, приводящего к образованию атомарного кислорода, k_i и k_j — константы скорости элементарных реакций. Пренебрегая на начальных стадиях процесса взаимодействием цепей, можно с точностью этого приближения считать, что концентрации активных центров линейно зависят друг от друга. Тогда величину $[\text{X}_j]$ можно представить в виде:

$$[\text{X}_j] = [\text{O}] F_i, \quad (\text{II})$$

где F_i — функция от концентраций исходных веществ и констант скорости отдельных стадий.

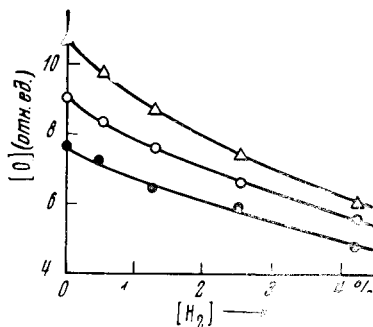


Рис. 1. Зависимость концентрации атомарного кислорода (в относительных единицах) от величины добавки H₂ в пламени CS₂ при температурах (снизу вверх): 360, 400, 460° С

Подставив (II) в (I), получаем:

$$\frac{d[O]}{dt} = - \sum_{i=1}^m k_i [O] [M_i] + \sum_{j=1}^l k_j [O] F_j. \quad (III)$$

Выделим из первой суммы член $k[O][H_2]dt$ и проинтегрируем уравнение (III), считая, что при малых выгораниях $[H_2]$ постоянна. Тогда для случая $[H_2] = [H_2]_1$ получаем:

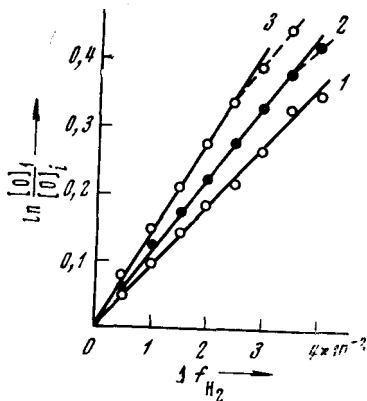


Рис. 2

$$\ln \frac{[O]_1}{[O]_1^0} = \int_0^t \left(- \sum k_i [M_i]_1 + \sum k_j (F_j)_1 \right) dt - k [H_2]_1 t. \quad (IV)$$

Аналогично для случая $[H_2] = [H_2]_i$ имеем:

$$\ln \frac{[O]_i}{[O]_i^0} = \int_0^t \left(- \sum k_i [M_i]_i + \sum k_j (F_j)_i \right) dt - k [H_2]_i t. \quad (V)$$

Обозначив интегралы в (IV) и (V) через I_1 и I_i и отнимая эти уравнения друг от друга, получаем:

$$\ln \frac{[O]_1}{[O]_i} = I_1 - I_i + k [-[H_2]_1 + [H_2]_i] t + \ln \frac{[O]_1^0}{[O]_i^0}.$$

Поскольку при небольших добавках H_2 начальная концентрация атомов O не зависит от $[H_2]$, последний член в этом выражении равен нулю. С достаточной точностью можно считать также, что при варьировании $\Delta[H_2]t$ разность $I_1 - I_i$ меняется незначительно. В сущности, эта разность значительно меньше, чем величина $k([H_2]_i - [H_2]_1)t$, так как значение I при малых добавках H_2 и на начальных стадиях процесса практически не зависит от величины добавки.

Последнее уравнение можно записать в виде:

$$\ln \frac{[O]_1}{[O]_i} = B + k \Delta [H_2] t.$$

Таким образом, согласно (IV), при небольших добавках H_2 и малых выгораниях величина $\ln \{[O]_1 / [O]_i\}$ должна зависеть от $\Delta[H_2]t$ линейно при данном t . Угловой коэффициент в этой зависимости равен k . Как видно из рис. 2, зависимость между величинами $\ln \{[O]_1 / [O]_i\}$ и $\Delta[H_2]t$, рассчитанными из данных, приведенных на рис. 1, носит линейный характер, в хорошем согласии с уравнением (IV). На этом рисунке $[O]_1$ соответствует смеси, не содержащей H_2 . Отметим, что отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат, действительно малы, что согласуется со сказанным выше о малой величине разности $I_1 - I_i = B$.

В этих опытах время нахождения газовой смеси в зоне постоянной температуры варьировалось от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до $1,2 \cdot 10^{-2}$ сек., а давление составляло 4,5 мм рт. ст. Значения константы скорости реакции (10), полученные из наклонов прямых на рис. 2, представлены ниже. Для сопоставления приведены также значения, соответствующие принятому в (7) выражению этой константы, $\text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Т-ра, °C	360	400	460
$k \cdot 10^{-10}$ опыт	0,6	0,8	1,2
$k \cdot 10^{-10}$ по (10)	0,98	1,58	2,82

С точностью приведенной в настоящей работе оценки и, в первую очередь, пренебрежения квадратичным взаимодействием цепей, согласие полученной величины k с литературными данными следует считать хорошим. В этой связи нужно отметить, что достаточно точное определение констант скорости элементарных реакций из данных по изучению процессов горения (после периода индукции) возможно лишь при учете взаимодействия цепей.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 VII 1971

Лаборатория химической физики
Академии наук АрмССР
Ереван

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Э. Н. Саркисян, ДАН, 158, 179 (1964).
² Э. Н. Саркисян, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, ДАН, 168, 1354 (1966).
³ Э. Н. Саркисян, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, ДАН, 178, 389 (1968).
⁴ Э. Н. Саркисян, А. Б. Налбандян, ДАН, 178, 648 (1968). ⁵ Э. Н. Саркисян, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, 1969. ⁶ В. Н. Кондратьев, ЖФХ, 13, 1260 (1939). ⁷ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозфазных реакций, «Наука», 1970. ⁸ Ф. А. Карагулов, А. Н. Баратов, Н. С. Макарова, Тез. II Всесоюзн. совещ. по газовой кинетике, Тбилиси, 1971. ⁹ R. R. Baldwin. A. Melvin, J. Chem. Soc., 1964, 1785.