

ЛИТЕРАТУРА

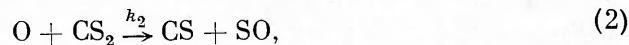
1. Ю. П. Федько.— В сб.: Неорганические и органосиликатные покрытия. Л.: Наука, 1975.
2. Е. А. Астахов, А. Н. Краснов и др.— В сб.: Защитные высокотемпературные покрытия. Л.: Наука, 1972.
3. В. С. Клименко, В. Г. Скадин и др. Порошковая металлургия, 1978, 6.
4. Ф. Ресслер.— В сб.: Физика быстропотекающих процессов. М.: Мир, 1971.
5. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. М. Зайцев. Методы исследования процессов горения и детонации. М.: Наука, 1969.

О НИЖНЕМ ПРЕДЕЛЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ CS₂—O₂

В. А. Дудкин
(Москва)

Механизм самовоспламенения смеси CS₂—O₂ при низких давлениях представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Однако вследствие многообразия кинетических процессов до недавнего времени процессы зарождения и развития цепей в реагирующей смеси CS₂—O₂ детально не рассматривались. Лишь в работах [1, 2] экспериментальные закономерности, наблюдающиеся при самовоспламенении смесей сероуглерода с кислородом, связаны с теоретической моделью разветвленной цепной реакции.

Рассматриваемая в [1, 2] кинетическая схема включает следующие процессы:

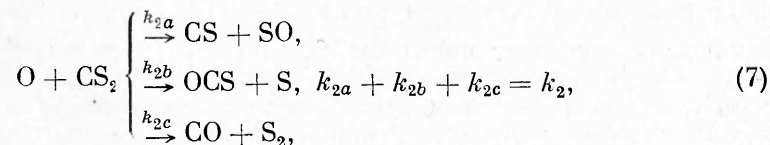


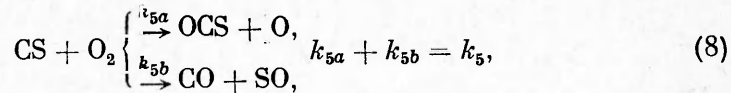
Предполагается также, что существует некоторая малая скорость зарождения активных центров в реакционном объеме. В линейном приближении по концентрациям активных частиц O, S, SO и CS, а также в предположении квазистационарности по O, S и SO в [1, 2] получено кинетическое уравнение для радикала CS, из которого следует, что накопление радикалов идет по закону $\sim e^{\varphi t}$, где φ выражается через кинетические константы приведенных выше процессов следующим образом:

$$\varphi = k_6(\delta_{CS}v_{SO} - 1),$$

где $\delta_{CS} = k_5[O_2]/k_6$; $v_{SO} = k_3[O_2]/k_4$. Отсюда следует, что граница полуострова самовоспламенения задается уравнением $\delta_{CS}v_{SO} = 1$, а условие $\delta_{CS}v_{SO} \geq 1$ определяет критерий самовоспламенения смеси в линейном приближении.

Следует, однако, заметить, что процессы (2) и (5) имеют также другие каналы реакции [3, 4]





причем точные соотношения между их относительными скоростями неизвестны, хотя имеются данные о том, что $k_{2a} > k_{2b} > k_{2c}$ [3], а $k_{5a} \approx \sim k_{5b}$ [4]. Представляется интересным выяснить характер влияния этих каналов на положение полуострова самовоспламенения. При этом без особого усложнения задачи можно отказаться от предположения квазистационарности для концентрации радикалов SO.

В рамках той же кинетической модели, но с учетом всех каналов (7) и (8) и квазистационарности по O и S получается следующая система уравнений для [SO] и [CS]:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SO}]}{dt} &= \frac{k_{2b} - k_{2c}}{k_{2a} + k_{2c}} k_3 [\text{O}_2] [\text{SO}] - k_4 [\text{SO}] + \left(k_5 + \frac{k_{2b} - k_{2c}}{k_{2a} + k_{2c}} k_{5a} \right) [\text{O}_2] [\text{CS}], \\ \frac{d[\text{CS}]}{dt} &= \frac{k_{2a}}{k_{2a} + k_{2c}} k_3 [\text{O}_2] [\text{SO}] - \left(k_5 - \frac{k_{2a}}{k_{2a} + k_{2c}} k_{5a} \right) [\text{O}_2] [\text{CS}] - k_6 [\text{CS}]. \end{aligned} \quad (9)$$

Для упрощения вида уравнений удобно ввести определенные выше параметры δ_{CS} и v_{SO} , а также два новых обозначения $A = k_{2a}/(k_{2a} + k_{2c})$ и $B = (k_{2b} - k_{2c})/(k_{2a} + k_{2c})$:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SO}]}{dt} &= k_4 (Bv_{\text{SO}} - 1) [\text{SO}] + k_6 \left(1 + B \frac{k_{5a}}{k_5} \right) \delta_{\text{CS}} [\text{CS}], \\ \frac{d[\text{CS}]}{dt} &= k_4 A v_{\text{SO}} [\text{SO}] - k_6 \left[\left(1 - A \frac{k_{5a}}{k_5} \right) \delta_{\text{CS}} + 1 \right] [\text{CS}]. \end{aligned} \quad (10)$$

Переход от стационарной реакции к самовоспламенению можно трактовать математически как проявление неустойчивости в системе кинетических уравнений и исследовать границу устойчивости известными методами [5]. Используя знакоопределенность коэффициентов при неизвестных в (10), нетрудно показать, что граница устойчивости определяется условием обращения в нуль детерминанта системы

$$\begin{vmatrix} k_4 (Bv_{\text{SO}} - 1) & k_6 \left(1 + B \frac{k_{5a}}{k_5} \right) \delta_{\text{CS}} \\ k_4 A v_{\text{SO}} & -k_6 \left[\left(1 - A \frac{k_{5a}}{k_5} \right) \delta_{\text{CS}} + 1 \right] \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

или после упрощений

$$(A + B) \delta_{\text{CS}} v_{\text{SO}} + B v_{\text{SO}} - \left(1 - A \frac{k_{5a}}{k_5} \right) \delta_{\text{CS}} - 1 = 0. \quad (12)$$

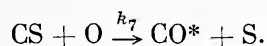
Учитывая из приближенных соотношений между константами k_{2a} , k_{2b} и k_{2c} , что B мало по сравнению с единицей, а A близко к единице, можно получить, что граница самовоспламенения, определяемая (12), должна значительно отличаться от соотношения $\delta_{\text{CS}} v_{\text{SO}} = 1$ при больших δ_{CS} или v_{SO} .

Качественное отличие обоих случаев более наглядно можно представить графически в переменных δ_{CS} и v_{SO} . На рисунке показаны соответствующие этим случаям границы устойчивости. Видно, что для (12) имеются значения $v_{\text{min}} = \frac{1 - A k_{5a}/k_5}{A + B}$ и $v_{\text{max}} = 1/B$, при которых граница устойчивости перестает определяться двумя параметрами δ_{CS} и v_{SO} : если $v_{\text{SO}} > v_{\text{max}}$, то независимо от δ_{CS} возникает неустойчивость, а если $v_{\text{SO}} < v_{\text{min}}$, то при любых значениях δ_{CS} решение остается устойчивым.

Рассмотрим изменение границы устойчивости при учете одного из

Границы самовоспламенения смесей CS_2-O_2 .
 — (12); - - - - граница, описываемая
 соотношением $\delta_{CS} \nu_{SO} = 1$.

самых быстрых процессов в реакции окисления сероуглерода — взаимодействия радикала CS с атомарным кислородом



При этом в кинетических уравнениях появится нелинейный член, пропорциональный произведению концентраций CS и O . Ограничиваясь начальной стадией развития реакции, когда роль нелинейных членов мала, и используя тот же формализм, можно условие границы устойчивости выразить в виде формул типа (11) и (12), где вместо констант A и B будут фигурировать новые значения A' и B' , которые зависят от концентрации CS и связаны с прежними соотношениями

$$A' = A - k_7 / (k_{2a} + k_{2c}) \cdot [CS] / [CS_2],$$

$$B' = B + k_7 / (k_{2a} + k_{2c}) \cdot [CS] / [CS_2].$$

Величины A' и B' влияют на границы устойчивости, описываемой формулой (12). Анализ показывает, что по мере изменения состава среды и накопления CS границы ν_{min} и ν_{max} смещаются навстречу друг другу, так что при заданных δ_{CS} и ν_{SO} , определяемых условиями эксперимента (температура среды, размеры реакционного объема, состояние стенок), реакционная смесь может перейти из устойчивого состояния в неустойчивое или наоборот. В пределе при высоких концентрациях CS границы сливаются при $\nu_{пред} = 1 / (A + B)$, и в дальнейшем устойчивость реакционной смеси не зависит от параметра δ_{CS} , а определяется большей или меньшей этого предельного значения величиной ν_{SO} (длина цепи радикалов SO). При $\nu_{SO} > \nu_{пред}$ смесь попадает в неустойчивую область и быстро воспламеняется, если же $\nu_{SO} < \nu_{пред}$, то реакция проходит без резкого ускорения. Возможно, что наблюдавшиеся экспериментально так называемые «холодные» взрывы в смеси $CS_2 - O_2$ [2] соответствуют последнему варианту протекания реакции.

Таким образом, видно, что на основе учета дополнительных каналов реакции (см. (7) и (8)) могут быть уточнены границы самовоспламенения смесей сероуглерода с кислородом. Знание относительных значений констант скоростей по различным каналам помогло бы уточнению соотношения между ν_{min} и $\nu_{пред}$.

Поступила в редакцию 17/III 1981,
 после доработки — 10/XII 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Дроздов, Е. Б. Гордон и др. — В сб.: Кинетика химических реакций. Черно-голова, 1980.
2. М. С. Дроздов. Автореф. канд. дис. ИХФ, Черногловка, 1980.
3. I. R. Slagle, J. R. Gilbert, D. Gutman. J. Chem. Phys., 1974, 61, 704.
4. В. И. Кондратьев. Кинетика и катализ, 1972, 13, 1367.
5. А. А. Андронов, А. А. Витт, С. Э. Хайкин. Теория колебаний. М.: Физматгиз, 1959.