

Teoria reakcji wybuchowych w świetle prac Siemionowa i Rogińskiego

Prof. Dr T. Urbański

Jak wiadomo, reakcje wybuchowe zaliczamy obecnie do reakcji łańcuchowych, tzw. rozgałęzionych. Zastosowanie teorii reakcji łańcuchowych do wytłumaczenia zjawisk wybuchu zawdzięczamy licznym autorom, ale pogłębienie tego zastosowania zawdzięczamy przede wszystkim szkole radzieckich fizyko-chemików z Siemionowym i Rogińskim na czele.

* * *

Pierwszym krokiem ku zastosowaniu teorii reakcji łańcuchowych do objaśnienia mechanizmu reakcji termicznych była praca duńskich chemików Christiansena i Kramersa¹⁾. Starali się oni wyjaśnić bardzo dużą wartość B w równaniu:

$$K = B \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

znalezioną w przypadku reakcji monomolekularnych, szczególnie zaś rozkładu N_2O_5 . Dla reakcji tych B wynosiło 10^{12} — 10^{15} , podczas gdy w przypadku innych reakcji wielkość B ma wartość mniejszą.

Późniejsze prace licznych autorów wykazały jednak, że anomalie charakterystyczne dla reakcji jednocząsteczkowych mogą być wytłumaczone bez uciekania się do teorii reakcji łańcuchowych. Wobec tego praca Christiansena i Kramersa byłaby zapomniana, gdyby zagadnienia ostatecznie nie rozwiązał Rogiński²⁾.

Zwrócił on uwagę na bardzo dużą wartość współczynnika B w reakcjach rozkładu substancji wybuchowych. Również energia aktywacji E jest dla tych substancji duża. Rogiński przytacza następujące liczby obliczone według danych doświadczalnych różnych autorów:

		E	$\log_{10} B$
Nitrogliceryna	150 — 190°	50.000	23.5
	125 — 150°	45.000	19.2
	90 — 125°	42.600	18.0
Nitroceluloza	90 — 135°	49.000	21
	140 — 155°	48.000	20
	155 — 175°	56.000	24
Tetról ciekły		55 — 60.000	22.5 — 24.5
Tetról stały		52.000	22.5
Kwas pikrynowy		58.600	22.5
Trotyl		53.000	19

Zgodnie z teorią Rogińskiego i Rozenkiewicza³⁾ rozkład spontaniczny, charakterystyczny dla wybuchu, rozpoczyna się wskutek zmian energii wewnątrz cząsteczki. Jeżeli energia przekraczająca wielkość krytyczną E skoncentruje się na pewnym wiązaniu powininowactwa chemicznego, wiązanie to może pęknąć i cząsteczka rozkłada się.

Wielkość B wyraża natomiast odwrotność czasu τ potrzebnego do osiągnięcia rozkładu cząsteczki. Dla większości reakcji monomolekularnych B nie przekracza 10^{15} . Aby wytłumaczyć, dlaczego wielkości B są w przypadku materiałów wybuchowych duże, trzeba przyjąć, że rozkład polega na tworzeniu się bardzo długich łańcuchów reakcji. Liczby Rogińskiego wskazują na to, że wielkość E zlekka wzrasta ze wzrostem temperatury. Stanie się to zrozumiałe, jeżeli przyjmiemy, że długość łańcuchów również wzrasta ze wzrostem temperatury.

Te wywody Rogińskiego spotkały się z pewną krytyką K. Andrejewa, H. Muraoura. Siemionow w swej znanej książce⁴⁾, poświęconej reakcjom łańcuchowym, zwraca uwagę na to, że prawdopodobnie duża wartość B i E w materiałach wybuchowych jest spowodowana nakładaniem się dużej liczby następujących po sobie reakcji.

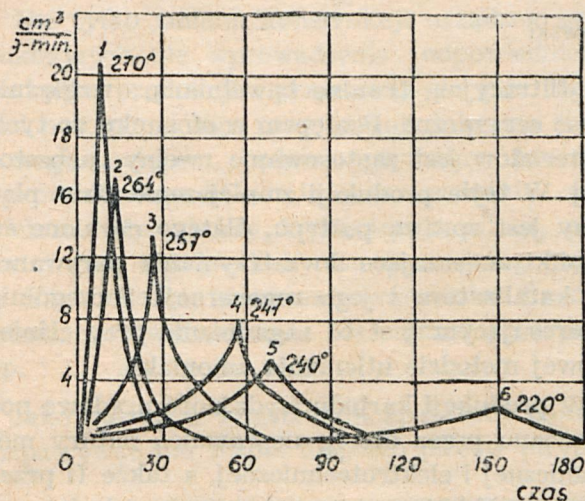
Rozpatrując następnie rozkład nitrogliceryny pod wpływem ogrzania do 200°, Siemionow dochodzi do wniosku, że pierwotna przyczyna wybuchu może polegać albo na rozgałęzieniu łańcuchów (łańcuchy wybuchu), albo na silnym rozgrzaniu się substancji. Wskutek tego ilość nagromadzonego ciepła jest większa, aniżeli ilość odprowadzanego. Wzrost temperatury przyspiesza reakcję i ostatecznie mamy wybuch.

Rogiński i Magid²⁾ badali szybkość rozkładu małych próbek nitrogliceryny i trotylu w rozmaitych temperaturach. Stopień rozkładu mierzono objętością gazów, wydzielających się na minutę, obliczoną na jeden gram substancji. Dzięki stosowaniu małych próbek substancji zachodzi odprowadzenie ciepła wydzielającego się w czasie rozkładu i czynnik wzrostu szybkości rozkładu pod wpływem wzrostu temperatury zostaje eliminowany.

Kształt krzywych uzyskanych w temperaturach 220 — 270° podaje rys. 1. Naprzód mamy

silny wzrost szybkości rozkładu. Szybkość wzrasta z czasem wskutek nagromadzenia się produktów reakcji takich, jak NO_2 , działających katalitycznie. Im wyższa jest temperatura, tym więcej produktów reakcji wydzielą się w pierwszych chwilach i tym większy jest wzrost szybkości, tym prędzej osiąga się maksimum i tym większe jest to maksimum.

Po przejściu przez maksimum szybkość reakcji obniża się wskutek zbyt małej ilości substancji pozostającej.



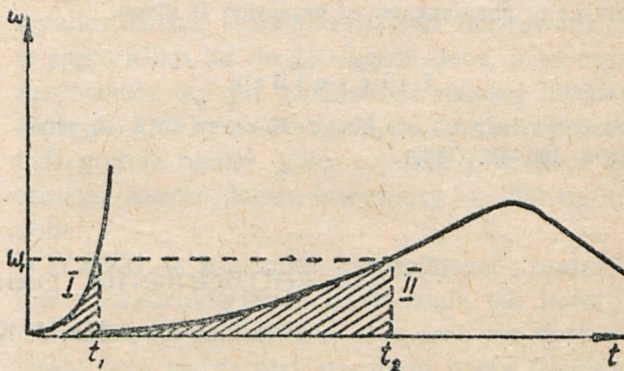
Rys. 1

Krzywe te przypominają bardzo krzywe typowych reakcji łańcuchowych: utlenienia metanu lub etanu, rozkładu Cl_2O , rozkładu ozonu w obecności bromu. Kształt krzywych zatym wskazuje na to, że rozkład trotylu jest rozkładem również łańcuchowym. Kształt krzywych nadto świadczy o tym, że zachodzi tu „wybuch degenerowany” według określenia Siemionowa⁵⁾.

Różnicę między reakcjami, charakteryzującymi wybuch „normalny” i „degenerowany” przedstawia rys. 2. Krzywa I odpowiada wybuchowi normalnemu, a krzywa II „degenerowanemu”. W przypadku I po pewnym okresie czasu mamy wybuch z całkowitym rozkładem substancji i szybkością bardzo dużą. Natomiast w przypadku II osiąga się pewną szybkość maksymalną, po czym dalsza reakcja charakteryzuje się szybkością malejącą.

Ilość substancji, która przereagowała w ciągu czasu t wynosi S w dt. Jest ona znacznie większa w przypadku I niż II; natomiast pewną szybkość w_1 w przypadku I osiąga się po okresie czasu t_1 , który jest znacznie krótszy niż t_2 .

Roginski²⁾ zwrócił również baczniejszą uwagę na wpływ katalityczny, jaki wywierają produkty rozkładu substancji wybuchowych NO_2



Rys. 2

i H_2O na dalszy bieg reakcji. Roginski trzymał próbkę 0,3 g nitrogliceryny z 5% HNO_3 w termostacie w 41° . Temperaturę substancji mierzono co pewien czas. Po 320 min. nastąpił wybuch nitrogliceryny. Rzecz bardzo charakterystyczna, że przez cały prawie czas temperatura nitrogliceryny nie ulega zmianie i dopiero na kilka minut przed wybuchem zachodzi lekki wzrost temperatury. Ten wzrost jest zbyt słaby, aby mógł zwiększyć szybkość reakcji do granicy, dającej wybuch. Jest więc jasne, że raptowny wzrost szybkości reakcji jest spowodowany nie czynnikiem termicznym, lecz gwałtownym powstaniem silnie rozgałęzionych łańcuchów reakcji.

Wynik tego doświadczenia radykalnie zmienił dotychczasowe poglądy, w których przeważała opinia, że inicjowanie wybuchu ogrzewaniem ma charakter pobudzenia termicznego. Okazało się, że pobudzenie termiczne jest czynnikiem, który w warunkach opisanego doświadczenia wcale nie występuje.

Oczywiście zastosowanie teorii reakcji łańcuchowych nie wyczerpuje całości zagadnienia. Teoria reakcji łańcuchowych nie uwzględnia tak ważnego i istotnego czynnika, jakim jest fala detonacji. Próbę połączenia teorii falowej z teorią łańcuchową podjął inny wybitny teoretyk radziecki, Andrejew⁶⁾. Zakłada on, że fala ciśnieniowa powiększa średnią energię aktu zderzenia cząsteczek. Dzięki temu powiększa się liczba cząsteczek z energią większą od przeciętnej. Pobudza to do powstania reakcji łańcuchowych. Postępowaniu fali ciśnieniowej towarzyszą więc łańcuchy reakcji. Jest to oczywiście tylko jakościowe ujęcie zjawisk. Ilościowa teoria czeka na opracowanie.

Summary:

A review of the fundamental work by Semenov and Roginsky on chain reaction theory as applied to phenomenon of explosion is given.

Literatura

¹⁾ Christiansen i Kramers Z. phys. Chem. 106, 451 (1923).

²⁾ Roginsky. Phys. Z. d. Sowietunion 1, 640, (1932).

³⁾ Roginsky i Rozenkiewicz. Z. phys. Chem. 15 B, 103 (1931).

⁴⁾ N. N. Siemionow. Ciepne reakcje, Leningrad 1934. Chemical Kinetics and Chain Reactions, Oxford 1935, str. 425.

⁵⁾ N. N. Siemionow, ibid. § 16-18.

⁶⁾ K. K. Andrejew. Wojennaja Chimia, 3, 13 (1933).

Zagadnienia planu technicznego

Inż. J. Kosowski

Treścią pojęcia postępu technicznego są takie poczynania techniczne jak: modernizacja metod i konstrukcji urządzeń produkcyjnych, rozszerzenie najwęższych przekrojów produkcji, intensyfikacja procesów, mechanizacja większych wysiłków fizycznych i pracy, wykonywanej prymitywnie.

Bezpośrednim celem tych działań jest między innymi osiągnięcie wyższej wydajności i obniżenie zużycia elementów na jednostkę produktu tj. obniżenie zużycia surowców, materiałów pomocniczych, energii, środków konserwacji, robocizny itp. Kalkulacyjnie ujmując cele postępu technicznego powiemy, że chodzi tu o obniżenie kosztów produkcji. Z tego wynika, że wszelka akcja oszczędnościowa jest również czynnikiem postępu technicznego i opiera się często na różnych zmodernizowanych zabiegach technicznych i organizacyjnych, na realizacji usprawnień i pomysłów racjonalizatorskich. W zakres tej działalności wchodzi również wykorzystanie odpadków i stosowanie surowców krajowych.

Postęp techniczny w warunkach przemysłowych jest nie do pomyślenia, bez coraz to bardziej dokładnej, zautomatyzowanej kontroli ruchu oraz automatycznego regulowania parametrów i dozowania substancji.

Wreszcie rozwój techniki bezpieczeństwa pracy i modernizacja warunków pracy, należy do postępu technicznego.

Może nie będzie zbędnym wskazać na pewne konkretne przykłady ilustrujące pojęcie postępu technicznego. Nie będziemy się zresztą przy tym zestawieniu kierowali jakąś klasyfikacją ani chronologią.

Przy produkcji kwasu azotowego ważnym jest odpylenie mieszanek tlenowo-amoniakalnych przed utleniaczami. Jako filtr stosuje się bibul-

kę filtracyjną, tkaninę bawełnianą, względnie masę ceramiczną. Postępem w stosunku do tych materiałów jest zastosowanie wełny azbestowej. W tejże produkcji zmniejszenie strat platyny jest sprawą postępu, dlatego czynione są wysiłki zmierzające do zatrzymania porowanego katalizatora i jego regeneracji. Szczególnie interesującym jest to zagadnienie przy ciśnieniowej metodzie utleniania amoniaku.

W produkcji karbidu wydajność prądową poprawiano przez szereg usprawnień natury mechanicznej i elektrotechnicznej, a także (i przede wszystkim) przez poprawienie jakości surowca. Przemysł ten zainteresowany jest w dostawie koksu o możliwie wysokim oporze elektrycznym. Zastosowanie elektrody ciągłej Söderberga pociąga za sobą likwidację odpadków elektrodowych, lepsze wykorzystanie czasu, zmniejszenie strat prądu i lepszą jakość produktu w jednakowych poza tym warunkach produkcji.

Samo powiększenie pieców azotniakowych jest zabiegiem poprawiającym kalkulację produktu przez obniżenie zużycia prądu, papieru i elektrod. Poprawa wydajności procesu azotowania jest nadal przedmiotem zainteresowania przemysłu azotniakowego. Tu bowiem wyczuwa się węzeł, którego rozwiązanie jest postępowem.

Jako przykłady poprawy jakości produktu należy przytoczyć granulację i olejowanie azotniaku, granulację superfosfatu, otrzymywanie mało higroskopijnej formy saletry wapniowej itp.

W nowych gałęziach produkcji (do starych zapotrzebowań), np. nowe nawozy sztuczne jak mocznik i termofosfaty, znajdujemy wyraz dążenia do skoncentrowania w produkcie składnika użytecznego, lub do ominięcia deficyto-