

## Сонолюминесценция расплава элементной серы

А. М. Абдрахманов, Г. Л. Шарипов<sup>1)</sup>, И. В. Русаков, В. Р. Ахметова, Р. Г. Булгаков

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 30 января 2007 г.

После переработки 20 февраля 2007 г.

Обнаружена сонолюминесценция жидкой серы при температурах 120–180 °С. Интенсивность сонолюминесценции расплава серы при 120 °С – 10<sup>9</sup> фотон/с. С повышением температуры интенсивность свечения уменьшается немонотонно, в области 160–175 °С наблюдается максимум, с прекращением кавитации и свечения при 180 °С. Полученная зависимость коррелирует с температурной зависимостью вязкости расплава серы. Спектр сонолюминесценции, полученный с разрешением 10 нм при 130–150 °С, содержит одну полосу с  $\lambda_{\max} = 560$  нм, эмиттером которой, вероятно, является ион ( $S^+$ )\*. При насыщении расплава аргоном интенсивность сонолюминесценции увеличивается на порядок, при этом форма полосы в спектре изменяется незначительно. Полученные результаты подтверждают “электрическую” теорию многопузырьковой сонолюминесценции. Сделан вывод о том, что при сонолизе расплава серы в кавитационных пузырьках из молекул серы, первоначально имеющих форму циклооктасеры  $S_8$ , образуются бирадикальные фрагменты, которые могут переходить в расплав и вступать в различные химические реакции. Это позволяет рекомендовать ультразвуковую активацию для проведения реакций сульфуризации углеводородов.

PACS: 61.25.Em, 78.60.Mq

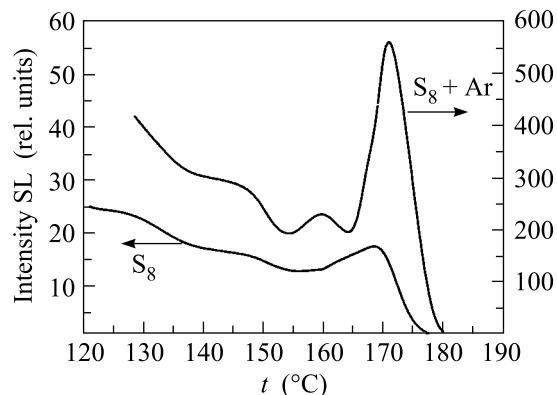
Действие ультразвука на элементную серу, находящуюся в виде растворов и расплавов, может стать одним из методов решения актуальной задачи – активации реакций сульфуризации, то есть введения серы в молекулы углеводородов. Информацию о физико-химических процессах, происходящих при сонолизе, несет свечение, возникающее в жидкостях при кавитации, вызванной акустическим облучением [1]. В настоящей работе обнаружена и изучена сонолюминесценция (СЛ) жидкой серы при температурах 120–180 °С.

Свечение при многопузырьковой кавитации в расплаве серы на воздухе или при непрерывном насыщении аргоном наблюдали с использованием ранее описанного оборудования [2]. Стеклянная кювета объемом 20 мл с кристаллами аллотропной ромбической модификации серы, состоящей из молекул  $S_8$  [3], нагревалась до 120 °С в муфельной печи, затем быстро переносилась в камеру для регистрации свечения. Дальнейшее повышение температуры расплава серы объемом 10 мл в интервале 120–180 °С происходило со скоростью 0.3 град/с под действием ультразвукового облучения частотой 22 кГц при постоянной мощности 20 Вт. Начальная интенсивность СЛ расплава серы без насыщения аргоном при 120 °С, определенная методом сравнения с радиолюминесцентным стандартным источником, составляла 10<sup>9</sup> фотон/с.

Примеры наблюдения СЛ в жидкостях, которые при комнатной температуре являются твердыми веществами, достаточно редки. Известна СЛ в расплавах ряда металлов и полимеров [1]. В воде и водных растворах, СЛ которых изучена наиболее подробно, интенсивность свечения, наивысшая вблизи точки плавления, с повышением температуры монотонно уменьшается. Подобная температурная зависимость характерна и для СЛ расплава олова [4]. В очень вязком расплаве полиэтилена интенсивность свечения с ростом температуры увеличивается [5]. Как же влияет температура на СЛ расплава элементной серы, занимающего по вязкости промежуточное положение между водой и полимерами? Оказалось, что интенсивность свечения жидкой серы с повышением температуры уменьшается, однако в отличие от вышеупомянутых примеров, немонотонно. На кривой, которая может быть названа “сонолюмотермограммой”, наблюдаются перегибы и максимумы. При насыщении расплава аргоном интенсивность СЛ увеличивается на порядок и более (см. рисунок).

Спектр СЛ, полученный с разрешением 10 нм при 130–150 °С, содержит одну полосу ( $\lambda_{\max} = 560$  нм) с полушириной около 90 нм. При сонолизе расплава быстро появляется коричневое окрашивание, характеризуемое спектром поглощения с краем интенсивной полосы при 500–520 нм и малоинтенсивным участком ее спада, простирающимся до 700 нм. Вследствие этого, возможная СЛ в УФ и видимой (400–

<sup>1)</sup>e-mail: ink@anrb.ru



Зависимость интенсивности сонолюминесценции расплава серы от температуры

500 нм) частях спектра не могла быть зарегистрирована из-за самопоглощения расплавом, а в ИК области – из-за нечувствительности детектора свечения (фотоумножитель Hamamatsu 1P28). Форма полосы в спектре СЛ мало меняется при насыщении расплава аргоном. Учитывая небольшое спектральное разрешение, можно полагать, что она возникает в результате наложения уширенных спектральных линий серы. Наиболее вероятным эмиттером полосы СЛ 560 нм может быть ион ( $S^+$ )\*, так как именно в этой области расположена группа наиболее интенсивных линий в спектре люминесценции, полученном при искровом возбуждении, принадлежащих однократно ионизированной сере [6]. Эти линии используются для спектрального анализа примесей серы в различных материалах [7].

Образование ( $S^+$ )\* при кавитации в жидкой сере легче всего объяснить с позиций “электрической” теории многопузырьковой СЛ, согласно которой свечение возникает при электрических разрядах в пузырьках, в результате чего предпочтительным является возбуждение продуктов сонолиза при первичных электронных ударах с образованием именно возбужденных ионов [8].

Аномальная сонолюмотермограмма может быть следствием происходящих изменений молекулярной структуры серы, ведущих к радикальным изменениям вязкости расплава и давления насыщенных паров. Именно эти параметры оказывают наиболее значительное влияние на интенсивность СЛ [1]. Во всяком случае, максимум свечения при 170 °С и прекращение СЛ при 180 °С коррелируют с известными [3] температурными изменениями вязкости жидкой серы. При температурах выше 160 °С происходит разрыв кольцевых молекул S<sub>8</sub> с образованием линейных молекул, обладающих структурой бирадикалов

·S<sub>n</sub> с различным числом атомов серы. Затем происходит быстрое образование полимерных цепей, содержащих до 10<sup>6</sup> атомов S, приводящее к резкому увеличению вязкости расплава (от 6.5·10<sup>-3</sup> Па·с при 155 °С до 93.3 Па·с при 187 °С) [3, 7]. По нашему мнению, сначала некоторое увеличение вязкости расплава способствует более эффективному схлопыванию кавитационных пузырьков [1] и, следовательно увеличению интенсивности СЛ (участок 160–170 °С на рисунке). Дальнейший рост вязкости расплава ведет к прекращению кавитации, наблюдавшемуся нами визуально, и, естественно, к исчезновению СЛ.

Полученные результаты свидетельствуют об активации жидкой серы при ультразвуковом облучении не только в результате триивального нагрева расплава. Молекулы серы обладают высокой летучестью и легко попадают внутрь кавитационных пузырьков, где при сонолизе могут подвергаться действию гораздо более высоких температур<sup>2)</sup>, чем в объеме расплава (< 200 °С). В результате в значительно больших концентрациях, чем при простом нагреве, образуются активные фрагменты молекул серы (S, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> и т.д.), которые могут переходить из кавитационных пузырьков в расплав и вступать в различные химические реакции. Это подтверждается тем, что через 20 мин сонолиза при 160–170 °С расплав приобретает черное окрашивание, и при его остывании образуется черная сера. По-видимому, это аллотропная модификация серы, возникающая при конденсации ее паров, состоящих из двухатомных молекул, концентрация которых максимальна при 800–1400 °С [3]. Интенсивность окрашивания вследствие термолиза расплава при той же длительности и тех же значениях температуры, при которых вели сонолиз, была гораздо меньше. Кроме того, в течение нескольких минут после охлаждения до комнатной температуры сера приобретала обычный желтый цвет. Возникающая после сонолиза черная сера сохранялась более длительное время – несколько суток. Это свидетельствует о специфической кавитационной обработке серы при действии ультразвука. Таким образом, ультразвуковая активация может быть рекомендована для проведения реакций сульфуризации углеводородов в расплаве серы при температурах 160–170 °С.

1. М. А. Маргулис, УФН **170**, 263 (2000).

<sup>2)</sup>По крайней мере около 1000 °С при справедливости “электрической” теории СЛ и 3000–10000 °С при реализации механизма, описываемого “тепловой” теорией СЛ, согласно которой свечение возникает в результате нагрева газа в фазе адиабатического сжатия пузырьков [1, 8].

2. Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов, Изв. АН, Сер. хим. 1866 (2003).
3. М. Г. Воронков, Н. С. Вязанкин, Э. Н. Дерягина и др., *Реакции серы с органическими соединениями*, Новосибирск: Наука, 1979.
4. М. А. Маргулис, Л. М. Грундель, Г. И. Эскин, П. Н. Швецов, Докл. АН СССР **295**, 1170 (1987).
5. М. А. Маргулис, Л. М. Грундель, А. В. Капштык, Докл. АН СССР **300**, 1399 (1988).
6. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, *Таблицы спектральных линий*, М.Л.: ГИТТЛ, 1952.
7. А. И. Бусев, Л. Н. Симонова, *Аналитическая химия серы*, М.: Наука, 1975.
8. М. А. Маргулис, ЖФХ **80**, 1908 (2006).