

ствами других окислов, входящих в данную подгруппу, предположить наиболее вероятный механизм воспламенения и оценить критическую температуру, если известна критическая температура алюминия или смеси алюминия с другим окислом в данных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф. и др. Аллюминотермия.— М.: Металлургия, 1978.
2. Афанасьева Л. Ф., Черненко Е. В., Розенбанд В. И.— В кн.: Проблемы технологического горения/Под ред. А. Г. Мержанова. Т. II. Химия, технология, свойства и применение продуктов горения.— Черногоровка, 1981.
3. Грива В. А., Розенбанд В. И. ФГВ, 1978, 14, 2, 115.
4. Физико-химические свойства окислов. Справочник/Под ред. Г. В. Самсонова.— М.: Металлургия, 1969.
5. Свойства неорганических соединений. Справочник.— Л.: Химия, 1983.
6. Окисление металлов/Под ред. Ж. Бенара. Т. II.— М.: Металлургия, 1969.
7. Елютин В. П., Павлов Ю. А., Поляков В. П. и др. Взаимодействие окислов металлов с углеродом.— М.: Металлургия, 1967.
8. Химический энциклопедический словарь/Под ред. И. Л. Кнунянц.— М.: Сов. энциклопедия, 1983.
9. Halla G., Nowotny H. Die Naturwissenschaften, 1958.
10. Кожевников Г. П., Зайко В. П. Электротермия сплавов хрома.— М.: Наука, 1980.
11. Синельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. И. Аллюминиды.— Киев: Наук. думка, 1965.

Поступила в редакцию 20/III 1987,
после доработки — 29/IX 1987

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ АЦЕТАЛЬДЕГИДА С КИСЛОРОДОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ

А. Г. Доруиц, А. М. Арустамян, А. Б. Налбандян

(Ереван)

Ранее в работах [1—4] обнаружено и изучено явление низкотемпературного (вплоть до 17 °С) воспламенения смесей ацетальдегида с кислородом, инициированное гетерогенным радикальным распадом пероксидных соединений, адсорбированных при низких температурах ($T = -25$ °С) на всей поверхности реакционного сосуда. Возможность образования при распаде пероксидов радикалов типа RO_2 , переходящих с поверхности в объем и ответственных за низкотемпературное воспламенение, показана в [5] прямой их регистрацией в газовой фазе [6, 7]. Определено, что температура воспламенения в сильной мере зависит от характера обработки поверхности реактора, отношения S/V , природы и концентрации пероксидных соединений: пероксиуксусная кислота, гидропероксид трет-бутила (ГПТБ) и пероксид трет-бутила (ПТБ).

В настоящей работе изучена возможность поджигания смеси $CH_3CHO + O_2$ пероксидными радикалами, локализованными на нижней части реактора. Эксперименты проводили в вертикально установленном кварцевом реакторе ($l = 49$ см, $d = 2,8$ см), обработанном борной кислотой (рис. 1). Внутри реактора на расстояниях 15, 31 и 47 см от его нижнего конца, перпендикулярно к оси, помещали 3 хромель-копелевые термодары (~ 60 мкм), предварительно покрытые SiO_2 [8]. Пероксидные соединения (1,2—6 Торр) вымораживались на внутренней поверхности нижнего конца реакционного сосуда из заранее составленных при комнатной температуре смесей $CH_3CHO + 0,75 O_2$ ($p_{общ} = 100$ Торр). Кончик реактора погружался в баню с $T = -25$ °С на глубину не более 1,5 см. После вымораживания пероксида (давление паров CH_3CHO при этой температуре больше 100 Торр) охлажденный конец реакционного сосуда, находящегося при комнатной температуре, быстро помещали в масляную

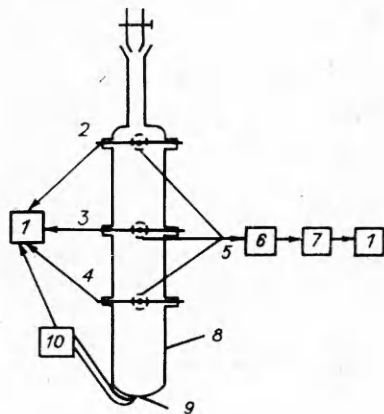


Рис. 1. Принципиальная схема установки для определения температуры и скорости распространения пламени.

1 — осциллограф Н-117; 2—4 — хромель-копелевые термопары, помещенные внутри реактора; 5 — световод с тремя ответвлениями; 6 — ФЭУ; 7 — усилитель У5-10; 8 — кварцевый реактор; 9 — спай наружной хромель-алюмелевой термопары; 10 — цифровой ампервольтметр Ф-30.

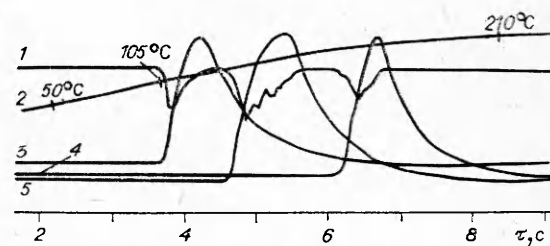


Рис. 2. Осциллограммы интенсивности светового излучения, регистрируемого световодами, расположенными напротив термопар для смеси $\text{CH}_3\text{CHO} + 0,75\text{O}_2$, содержащей 2,2 Торра $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (1), температуры наружного кончика реактора (2) и трех внутренних термопар (3—5); τ — время после погружения кончика реактора в масляную баню с $T = 215^\circ\text{C}$.

баню с $T = 215^\circ\text{C}$. Изменение температуры внешней поверхности нижнего кончика реактора в ходе нагрева измеряли тонкой хромель-алюмелевой термопарой, плотно приложенной к его стенке [1]. Выходное напряжение снимали с термопары шлейфовым осциллографом Н-117. Свечение записывали тремя световодами, объединенными в один, который присоединяли к регистрирующей системе. Световоды помещали сбоку реактора напротив каждой термопары. В некоторых случаях световоды располагали на расстояниях 4,15 и 31 см от конца реактора. Воспламенения регистрировали визуально или системой световод — чувствительный ФЭУ — осциллографы Н-117 и С8-13 [3, 9].

По высоте температурных пиков и данных калибровки определяли разогревы хромель-копелевых термопар при прохождении фронта пламени, а по скорости вращения барабана осциллограммной ленты (50 мм/с) — время прохождения пламени между термопарами (световодами). По расстоянию между ними (16 см) рассчитывали скорость распространения фронта пламени вдоль оси реактора.

Опыты показали, что при адсорбции пероксидных соединений на поверхности нижнего кончика реактора и при последующем его быстром нагревании по холодной трубке реактора с однородной смесью ацетальдегида с кислородом снизу вверх распространяется сине-голубое пламя. На рис. 2 приведены результаты экспериментов (давление паров $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} \approx 0,6$ Торр при $T = -25^\circ\text{C}$). Видно, что пламя, инициированное пероксидными радикалами, переходящими в газовую фазу, проходит по всему реакционному сосуду. При прохождении пламени мимо термопар и световодов они реагируют одновременно. Пламя достигает первой нижней термопары при $T = 105^\circ\text{C}$ по показанию наружной термопары. Скорость распространения фронта пламени между первой и второй термопарой $v = 18$ см/с, между второй и третьей $v = 11$ см/с. Разогревы, регистрируемые термопарами (см. рис. 1, 2—4), оказались равными 310, 325 и 280°C соответственно.

Предварительные эксперименты по распределению температуры по радиусу реакционного сосуда показали, что температура максимальна в центре реактора и падает до комнатной при приближении спая термопары к поверхности внутренней стенки реактора. По данным работы [10], инерционность используемой термопары толщиной 60 мкм $\approx 0,25$ с и при прохождении фронта пламени через спай термопары последняя не успевает разогреться до истинной температуры пламени. Представляет интерес, что под действием пероксидных радикалов возникает само-

распространяющееся пламя, температура которого, во всяком случае, не ниже 300 °С.

При изменении давления $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ в диапазоне 1,2—6,0 Торр температура и скорость распространения фронта пламени сохраняются практически одинаковыми. Меняется лишь температура наружной термомпары, регистрируемая в момент достижения фронта пламени нижней внутренней термомпары. Чем выше парциальное давление $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, тем ниже температура, при которой наблюдается воспламенение и распространение пламени, что хорошо согласуется с результатами, полученными в [3]. Аналогичные результаты были получены при иницировании реагирующей смеси ГПТБ.

В случае иницирования реагирующей смеси НТБ значительно изменяется скорость распространения пламени. При повышении давления адсорбированного ПТБ от 1,2 до 6,2 Торр скорость распространения фронта пламени между первой и второй термомпарами достигает 73 см/с, а между второй и третьей — 30 см/с. В этих условиях, по показанию внешней термомпары, смесь воспламеняется при комнатной температуре.

Следует указать, что величина v для изученных смесей на участке до первой термомпары, оцененная из расстояния между пиками светового излучения, регистрируемого в точках, находящихся на расстояниях 4 и 15 см от конца реактора, приблизительно в 2 раза больше, чем на участке между первой и второй термомпарой. Исходя из этого и располагая значением скорости обогрева наружной стенки реактора ~ 36 град/с (см. рис. 2, 2) и расстоянием между световодами (11 см), легко рассчитать, что в случае иницирования смеси ПТБ температура наружной стенки реактора в момент достижения фронтом пламени нижней термомпары практически совпадает с температурой, при которой возникает пламя у нижнего кончика реактора, поскольку $v \approx 146$ см/с. В случае же иницирования ГПТБ и $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ температура, при которой возникает пламя, на 13—14° ниже регистрируемой в условиях настоящих экспериментов, так как $v = 36$ /с.

Отметим, что пятикратное разбавление смеси гелием, а также адсорбция малых количеств инициатора ($\sim 10^{-1}$ Торр) ведет к тому, что, не доходя до второй термомпары (световода), пламя гаснет. По-видимому, это связано с большими теплотерями.

Таким образом, возникающее под действием пероксидных радикалов самораспространяющееся пламя является затухающим. Скорость его распространения, а также расстояние, на которое оно распространяется, оказались зависящими от количества иницирующих радикалов: чем больше их количество (в случае ПТБ), тем выше скорость распространения фронта пламени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арустамян А. М., Палбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1981, 256, 5, 1145.
2. Арустамян А. М., Арутюнян Г. А., Демирчян М. И. и др. Арм. хим. журн., 1983, 36, 1, 59.
3. Доруц А. Г., Арустамян А. М., Палбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1984, 276, 5, 1159.
4. Доруц А. Г., Арустамян А. М., Палбандян А. Б. Арм. хим. журн., 1984, 37, 2, 128.
5. Доруц А. Г., Баберцян А. П., Арустамян А. М. и др. Докл. АН СССР, 1987, 292, 3, 659.
6. Панфилов В. И. Кинетика и катализ, 1964, 5, 1, 60.
7. Палбандян А. Б., Манташян А. А. Элементарные процессы в медленных реакциях.— Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1975.
8. Азатян В. В., Шавард А. А., Гусак Б. Л. и др. Докл. АН СССР, 1975, 224, 4, 841.
9. Александров Б. П. Капд. дис.— М.: ИХФ АН СССР, 1975.
10. Захарьин В. И., Азатян В. В. ЖФХ, 1977, 51, 6, 1548.

Поступила в редакцию 6/III 1987,
после доработки — 30/VI 1987