

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ
И ВЕЛИЧИНЫ ЕЕ ЗАСЕЛЕННОСТИ ПЕРОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ
НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ
АЦЕТАЛЬДЕГИДА С КИСЛОРОДОМ

А. М. АРУСТАМЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 IX 2001

Изучено влияние гетерогенных факторов-природы обработки и величины поверхности реактора на закономерности инициированного пероксидными радикалами низкотемпературного воспламенения газовых смесей ацетальдегида с кислородом в соотношении 1:0,75 при общем давлении ($P_{\text{общ.}}$), равном 100 *Torr* при комнатной температуре. Радикалы генерировались при распаде предварительно адсорбированной $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ на поверхности (S) таблеток аэросила A_{175} различных величин, модифицированных солью-KCl ($\text{A}_{175}+2\%\text{KCl}$) и борной кислотой ($\text{A}_{175}+2\%\text{H}_3\text{BO}_3$), помещенной на дно вертикально установленного кварцевого реакционного сосуда.

Показано, что наименьшая температура воспламенения ($T_{\text{в}}$)_{мин.} в сильной мере зависит от природы обработки и величины поверхности. Установлено, что с ростом величины поверхности температура воспламенения ($T_{\text{в}}$) резко понижается.

Показано, что резкое понижение $T_{\text{в}}$ и ее наименьшее значение ($T_{\text{в}}$)_{мин.} имеет место при некотором оптимальном значении заселенности ($\rho_{\text{оптим.}}$) поверхности таблетки ($\text{A}_{175}+2\%\text{KCl}$) молекулами $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. Для конкретной величины поверхности при значениях заселенности большей или меньшей оптимального, воспламенение наблюдается при более высоких температурах, по сравнению с ($T_{\text{в}}$)_{мин.}.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 16.

В предыдущих наших исследованиях [1-10], посвященных изучению воспламенения смесей алифатических альдегидов (C_2 и C_3) с кислородом в присутствии пероксикислот ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$), установлено, что гомогенный радикальный распад последних не является причиной

низкотемпературного воспламенения горючих смесей. Показано, что причины возникновения явления, обнаруженного впервые Н.М.Эмануэлем с сотрудниками [11-14] в системе $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$, связаны с гетерогенными факторами. Кинетическим методом вымораживания радикалов [15,16] показано, что самовоспламенение горючих смесей при низкой температуре, инициируется радикалами [3], образующимися при гетерогенном радикальном распаде не только пероксикислот, но и других органических пероксидных соединений $\{(\text{CH}_3)_3\text{COOH}, [(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2\}$, предварительно адсорбированных на стенках реакционного сосуда. Оказалось, что величина понижения температуры воспламенения (T_v) коррелирует с количеством радикалов, генерируемых поверхностью, и что в ряде случаев горючие смеси воспламеняются уже при комнатной температуре.

Целью настоящего исследования является подробное изучение влияния гетерогенных факторов и их роли в механизме возникновения воспламенения альдегидов при низкой температуре на примере вводимых в реакционный сосуд таблеток из аэросила A_{175} , поверхности которых модифицировались KCl ($A_{175} + 2\%\text{KCl}$) и борной кислотой ($A_{175} + 2\%\text{H}_3\text{BO}_3$). Изучены закономерности понижения температуры воспламенения (T_v) смесей ацетальдегида с кислородом в зависимости от количества (N) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, предварительно адсорбированных на поверхности аэросила различных величин, модифицированных солью (KCl) и H_3BO_3 .

Методика эксперимента

Методика приготовления таблеток и проведения экспериментов подробно описана в работах [1,2,7,8]. Реактором служила кварцевая трубка ($l = 22 \text{ см}$; $d = 3 \text{ см}$), на дне которой помещались кусочки таблеток (не перекрывающих друг друга) с различными величинами поверхности (S), на которых и осуществлялась генерация радикалов- RO_2 , инициирующих низкотемпературное воспламенение смесей ацетальдегида с кислородом (соотношение 1:0,75; $P_{\text{общ.}} = 100 \text{ Торр}$ при комнатной температуре). По-прежнему хемилюминесценция при воспламенении регистрировалась с помощью гибкого световода, помещенного в верхней части реактора, а температура – хромель-алюмелевой термопарой, плотно приложенной к наружной стенке кончика реактора. Световод и термопара были состыкованы со шлейфовым осциллографом Н-117. Таким образом, велась одновременная регистрация интенсивности хемилюминесценции при воспламенении и температуры в ходе быстрого нагрева стенки кончика реактора при его погружении на высоту 1,5 см в масляную баню с конечной температурой, равной 573 К. Температура, при которой регистрировалась хемилюминесценция на осциллограмме, принималась за температуру воспламенения (T_v).

Предварительные измерения величины поверхности показали, что обработка аэросила A_{175} 2% водными и водно-спиртовыми растворами KCl и

H_3BO_3 приводит к уменьшению ее поверхности от характеристического значения, равного, 175 м^2 для 1 г навески A_{175} , к значениям 95 и 104 м^2 , соответственно. Они практически оказались одинаковыми (с точностью в 10%). Изменение величины поверхности осуществлялось изменением массы (навески) отломленного кусочка от приготовленной таблетки ($\text{A}_{175}+2\%\text{KCl}$ или $\text{A}_{175}+2\%\text{H}_3\text{BO}_3$). Принимается, что $m_1 : m_2 : m_i$, как $S_1 : S_2 : S_i$.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что характеристическая температура воспламенения $(T_b)_0$ смеси ацетальдегида с кислородом, не содержащей $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, равна $530 \pm 5 \text{ К}$. Понижение T_b от $(T_b)_0$ до наименьшего ее значения $(T_b)_{\text{мин}}$ наблюдалось только в присутствии пероксиуксусной кислоты, предварительно адсорбированной на поверхности исследованных образцов таблеток.

Величина понижения T_b (ΔT_b) и закономерности изменения интенсивности хемилюминесценции (I), зарегистрированные при воспламенении, оказались зависящими от адсорбированного количества $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (N), природы обработки, степени модифицирования и величины поверхности (S) таблетки.

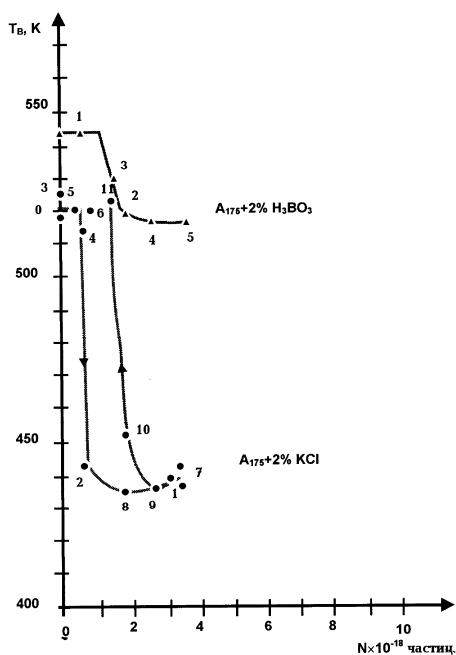


Рис. 1. Закономерности изменения T_b в зависимости от N и природы вещества, нанесенного на аэросил; (масса навесок равна $0,0013 \text{ г}$, цифрами указана очередность проведения экспериментов).

На рис. 1 и 2 на примере таблеток с наименьшими S (массы навесок $m_1=0,0013 \text{ г}$, $m_2=2m_1=0,002645 \text{ г}$) представлены закономерности изменения T_b в зависимости как от природы обработки поверхности аэросила, так и от абсолютных количеств адсорбированной пероксиуксусной кислоты (N). Цифрами указана очередность проведения экспериментов. На рис. 2 для

сравнения представлены закономерности изменения T_b от N , установленные для примерно такой же массы навески аэросила A_{175} ($m_{A_{175}}=0,0021$ г).

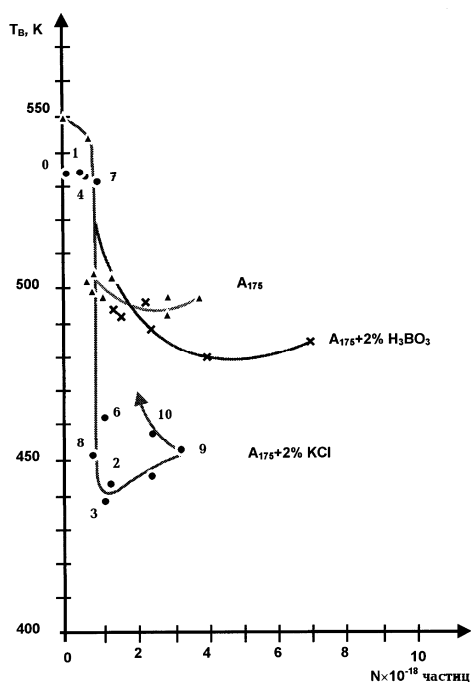


Рис. 2. Закономерности изменения T_b в зависимости от N и природы вещества, нанесенного на аэросил; (масса навесок равна 0,002645 г; для чистого аэросила масса навески равна 0,0021 г).

Из рисунка видно, что, во-первых, введение в реакционный сосуд немодифицированного A_{175} с массой навески m_2 повышает характеристическую температуру воспламенения исходной горючей смеси ацетальдегида с кислородом, не содержащей CH_3CO_3H , от 530 К до 548 К, что можно связать с увеличением скорости гибели радикалов на введенной, сильно развитой, поверхности. Во-вторых, экспериментально установленные закономерности изменения T_b от N сильно зависят от природы вещества, нанесенного на аэросил. Причем понижение T_b на модифицированных поверхностях велико по сравнению с A_{175} . В-третьих, явно видно, что в случае $A_{175}+2\%H_3BO_3$ кривая T_b от N идет более полого, чем для поверхностей A_{175} и $A_{175}+2\%KCl$. Примерно одинаковое количество N ($1 \cdot 10^{18}$ частиц CH_3CO_3H) понижает T_b в случае $A_{175}+2\%KCl$ больше, по сравнению с A_{175} при этом слабо сказываясь для случая $A_{175}+2\%H_3BO_3$.

Из сравнения хода кривых рисунка 2, полученных для поверхностей A_{175} и $A_{175}+2\%H_3BO_3$, видно, что обработка поверхности A_{175} борной кислотой понижает значение $(T_b)_{мин.}$ от 497 до 480 К при $N = 4 \cdot 10^{18}$ част, что можно объяснить малой скоростью гибели ведущих радикалов как на H_3BO_3 , так и меньшей, модифицированной борной кислотой, поверхностью аэросила ($S_{m2}=0,275$ м²) по сравнению с чистым A_{175} ($S_{m2} = 0,368$ м²) правда при меньшей относительной скорости гетерогенного радикального распада CH_3CO_3H на поверхности H_3BO_3 .

Увеличение поверхности S , приводит для случая $A_{175}+2\%H_3BO_3$ к более резкому и значительному понижению T_v , но уже при больших N и появлению некой области низкотемпературного воспламенения, где практически постоянным сохраняется значение $(T_v)_{мин.}$. В случае модифицированной солью KCl поверхности аэросила ($A_{175}+2\%KCl$) увеличение S приводит к сокращению области низкотемпературного воспламенения { где $(T_v)_{мин.} = const$ } и появлению ветви роста T_v после $(T_v)_{мин.}$ при больших N , а также к расширению обнаруженной и в этом случае, петли гистерезиса на кривых зависимостей T_v от N при изменении N в прямом и обратном направлениях. Видно также, что явление гистерезиса по-прежнему отсутствует как на модифицированной борной кислотой поверхности аэросила ($A_{175}+2\%H_3BO_3$), так и на чистом A_{175} .

Не приводя экспериментально установленные закономерности резкого понижения T_v от N , полученные еще для двух поверхностей $A_{175}+2\%KCl$ $S_3=0,36$ m^2 ($m_3=0,0038$ г) и $S_4=0,48$ m^2 ($m_4=0,005$ г) отметим, что увеличение S от S_2 до S_3 практически не влияет на значение $(T_v)_{мин.}$, равное 440 К. При дальнейшем увеличении S от S_3 до S_4 значение $(T_v)_{мин.}$ несколько повышется от 440 до 455 К, а воспламенение реализуется при больших N .

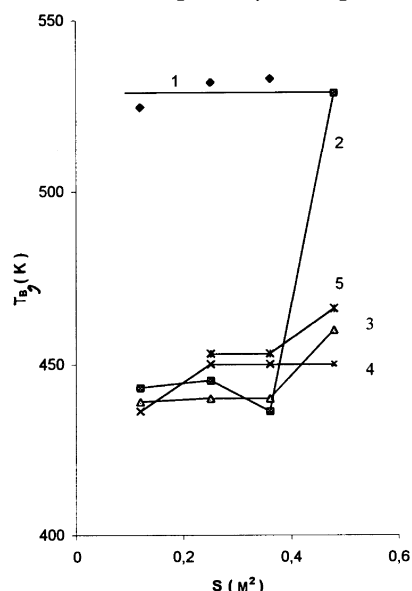


Рис. 3. Зависимость T_v от S при различных ρ ($част./m^2$) для случая поверхности $A_{175}+2\%KCl$: 1 – $\rho_1 = 2,5 \cdot 10^{18}$; 2 – $\rho_2 = 4,2 \cdot 10^{18}$; 3 – $\rho_3 = 8,3 \cdot 10^{18}$; 4 – $\rho_4 = 1,2 \cdot 10^{19}$; 5 – $\rho_5 = 2,0 \cdot 10^{19}$.

В таблице представлены значения T_v для различных S_i ($A_{175}+2\%KCl$) в зависимости от величины заселенности (ρ_i) поверхности таблетки молекулами CH_3CO_2H , рассчитанной по формуле $(\rho_i) = N_j / S_i$, где N_j – количество молекул CH_3CO_2H ($j=1-5$), адсорбированных на изученных поверхностях S_i ($i=1-4$).

Для наглядности данные таблицы представлены на рис. 3 в виде зависимостей T_v от S при постоянных значениях заселенностей в возрастающей последовательности.

Из кр. 1 рис. 3 видно, что адсорбция небольших количеств CH_3CO_2H на изученных поверхностях S_i , обеспечивающих заселенность порядка $2,5 \cdot 10^{18}$

$\text{част}/\text{м}^2$, не достаточна для понижения T_b смеси ацетальдегида с кислородом по сравнению с $(T_b)_0$.

Повышение (от ρ_1 до ρ_2 равное $4,2 \cdot 10^{18} \text{ част}/\text{м}^2$, приводит к зависимости T_b от S , представленной кр. 2 рис. 3. Видно, что ρ_2 приводит к резкому понижению T_b на поверхностях S_1 - S_3 , при этом слабо сказывается на большей величине поверхности S_4 . Практически одинаковые значения T_b на поверхностях S_1 и S_2 и несколько большее (на 10°) понижение T_b на S_3 позволяют заключить, что при ρ_2 оптимальным значением величины поверхности является S_3 .

Таблица

Значения T_b в зависимости от i ($\text{част}/\text{м}^2$) для различных S_i ($A_{175}+2\%KCl$)

ρ_i ($\text{част}/\text{м}^2$)	T_b (K) на $S_1=0,12$ (м^2)	T_b (K) на $S_2=0,25$ (м^2)	T_b (K) на $S_3=0,36$ (м^2)	T_b (K) на $S_4=0,48$ (м^2)
$\rho_1 = 2,5 \cdot 10^{18}$	525	532	533	529
$\rho_2 = 4,2 \cdot 10^{18}$	443	445	436	529
$\rho_3 = 8,3 \cdot 10^{18}$	439	440	440	460
$\rho_4 = 1,2 \cdot 10^{19}$	436	450	450	450
$\rho_5 = 2,0 \cdot 10^{19}$		453	453	466

Дальнейшее увеличение ρ от ρ_2 до ρ_3 дает одинаковое наименьшее значение T_b (440 K) на поверхностях S_1 - S_3 и резкое понижение T_b по сравнению с $(T_b)_0$ на поверхности S_4 (кр. 3). Наименьшее значение T_b т.е. $(T_b)_{\text{мин}}$, равное, 450 K на S_4 реализуется при значении (ρ_4), которое в свою очередь повышает T_b по сравнению с $(T_b)_{\text{мин}}$ на поверхностях S_2 и S_3 .

Из рассмотрения хода кр. 5 следует, что дальнейший рост ρ до ρ_5 приводит к повышению значения $(T_b)_{\text{мин}}$ на поверхностях S_2 - S_4 .

Следует подчеркнуть, что большие заселенности на меньшей поверхности S_1 быстрее приводят к необратимым изменениям ее состояния, к образованию на поверхности желтого налета и сажи.

Таким образом, из вышеизложенного можно заключить, что, как и в случае чистой поверхности аэросила [7], для конкретной величины модифицированной солью KCl поверхности A_{175} существует собственное характерное оптимальное значение N ($N_{\text{оптим.}}$) или, что то же самое, величины заселенности ρ ($\rho_{\text{оптим.}}$), при котором имеет место резкое понижение температуры воспламенения до наименьшего его значения $(T_b)_{\text{мин}}$. При значениях N или (ρ), больших или меньших оптимального, воспламенение горючих смесей наблюдается более при высоких температурах, по сравнению с $(T_b)_{\text{мин}}$. Сильное превышение указанных параметров на меньших S ($A_{175}+2\%KCl$), быстрее приводит к необратимым изменениям состояния поверхности и исчезновению явления низкотемпературного воспламенения горючих смесей ацетальдегида с кислородом.

**ՄԱԿԵՐԵՍԻ ՄՇԱԿՄԱՆ ԲՆՈՒՑԹԻ ԵՎ ՆՐԱ ԳԵՐՔԱՑԱԽԱԹՎՈՎ
ՀԱԳԵՑՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻԴ-
ԹՎԱԾԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՑԱԾԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ
ԲՈՑԱՎԱՌՄԱՆ ՎՐԱ**

Ա. Մ. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է հետերոգեն գործոնների՝ մշակման բնույթի և մակերեսի մեծության ազդեցությունը ագետալդեհիդ-թթվածին ($1:0,75$; $P_{\text{ընդ.}} = 100$ տորր սենյակային ջերմաստիճանում) գազային խառնուրդների պերօքսիդային ռադիկալներով հարուցված ցածր ջերմաստիճանային բոցավառման օրինաչափությունների վրա: Ռադիկալները ստացվել են գերքացախաթթվի ռադիկալային քայքայման պրոցեսում, որը նախապես ադսորբված է եղել ուղղահայաց կվարցե ռեակցիոն անոթի հատակին տեղադրված աէրոսիլի A_{175} կալիումի քլորիդի աղով ($A_{175}+2\%KCl$) և բորաթթվով ($A_{175}+2\%H_3BO_3$) մոդիֆիկացված հաբերի տարբեր մեծություն ունեցող մակերեսների վրա:

Ցույց է տրված, որ բոցավառման ջերմաստիճանի ցածրագույն արժեքը $(T_p)_{\text{min}}$ խիստ կախված է մակերեսի մշակման բնույթից և նրա մեծությունից: Մակերեսի մեծացումը բերում է բոցավառման ջերմաստիճանի կտրուկ անկմանը:

Ցույց է տրված, որ բոցավառման ջերմաստիճանի ցածրագույն արժեքը դիտվում է $A_{175}+2\%KCl$ հաբի մակերեսի CH_3CO_3H -ի մոլեկուլներով հագեցվածության որոշակի օպտիմալ արժեքի դեպքում: Մակերեսի որոշակի մեծության համար հագեցվածության օպտիմալ քանակից տարբերվող արժեքների դեպքում խառնուրդի բոցավառումը դիտվում է ավելի բարձր ջերմաստիճաններում $(T_p)_{\text{min}}$ -ի համեմատությամբ:

**THE INFLUENCE OF SURFACE TREATMENT CHARACTER AND ITS
POPULATION EXTENT BY PERACETIC ACID ON A LOW-TEMPERATURE
IGNITION FOR ACETALDEHYDE-OXYGEN MIXTURES**

A. M. ARUSTAMYAN

The heterogeneous factors – the character of the treatment and surface area effect on low-temperature ignition acetaldehyde-oxygen ($1:0,75$; a total pressure of 100 Torr at room temperature) mixtures, initiated by peroxy radicals has been studied. Radicals were generated by decomposing peracetic acid, previously adsorbed at a temperature of 248 K on the surface of an Aerosil A_{175} pellet, pretreatment with salt-KCl ($A_{175}+2\%KCl$) and boric acid ($A_{175}+2\%H_3BO_3$), placed on the bottom of a vertically installed silica reaction vessels.

It has been shown that the minimum ignition temperature $(T_{ig})_{\text{min}}$ is strongly dependet on the caracter of the treatment of the surface A_{175} and pellets surface area.

It has been established that the ignition temperature (T_{ig}) was sharply decreased with an increase of the surface area and its minimum value $(T_{ig})_{\text{min}}$ takes place at the optimal value of the surface population $(\rho)_{\text{optim.}}$ of CH_3CO_3H molecules at which the optimal concentration of RO_2 radicals is realized.

It has been shown for the definite surface area ($A_{175}+2\%KCl$) at p either greater or less than the $(p)_{\text{optim}}$, the ignition was observed at higher temperature than the $(T_{\text{ig}})_{\text{min}}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Арустамян А.М., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1981, т. 256, № 5, с. 1145.
- [2] *Dorunts A.G., Arustamyan A.M., Nalbandyan A.B.* // Comb. and Flame, 1987, v. 69, №3, p. 251.
- [3] *Дорунц А.Г., Баберцян Л.П., Арустамян А.М., Оганесян Э.А., Варданян И.А., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1987, т. 292, №3, с. 659.
- [4] *Nalbandyan A.B., Vardanyan I.A., Arustamyan A.M., Oganessyan E.A., Dorunts A.G.* // Dinamic of Reactive Systems. Pt. 1: Flames. Progress in Astronautics and Aeronautics. 1988, v. 113, p. 58.
- [5] *Дорунц А.Г., Арустамян А.М., Варданян И.А., Налбандян А.Б.* // Хим. физика, 1988, т. 7, №4, с. 564.
- [6] *Арустамян А.М., Варданян И.А.* // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №4, с. 88.
- [7] *Arustamyan A.M., Vardanyan I.A.* // The First European Congress on Chemical Engineering. Florence. Italy, May 4-7. 1997. Proceedings v. 4, p. 2979.
- [8] *Арустамян А.М., Варданян И.А.* // Хим. физика, 1997, т. 16, № 11, с. 86.
- [9] *Арустамян А.М., Варданян И.А.* // Хим. физика, 1999, т. 18, № 4, с. 34.
- [10] *Арустамян А.М.* // Хим. физика, 2000, т. 19, №4, с. 20.
- [11] *Эмануэль Н.М.* // В сб. Кинетика цепных реакций окисления. М.: Изд. АН СССР, 1950.
- [12] *Майзус З.К., Тимофеева Г.Я., Эмануэль Н.М.* // ДАН СССР, 1950, т. 70, №4, с. 655.
- [13] *Павловская Т.Е., Эмануэль Н.М.* // ДАН СССР, 1947, т. 58, № 8, с. 1693.
- [14] *Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М.* // ДАН СССР, 1947, т. 57, № 4, с. 361.
- [15] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван. Изд. АН Арм. ССР. 1975.
- [16] *Налбандян А.Б., Варданян И.А.* Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван. Изд. АН Арм. ССР, 1986.