

В дальнейшем при изучении гетерогенного взаимодействия пероксидных радикалов с метаном и ацетальдегидом при комнатной температуре было показано, что скорость процесса на поверхности борной кислоты [6] намного превосходила таковую на поверхности, обработанной солями NaCl и KCl [7, 8], т.е. существует определенная корреляция между температурой воспламенения и скоростью гетерогенной радикальной реакции [6].

На поверхности борной кислоты было обнаружено размножение радикалов, приписанное протеканию цепной вырожденно-разветвленной реакции на твердой поверхности в присутствии ацетальдегида или метана [7, 9-12].

Обычно при температурах, указанных на рис.1, процессы окисления альдегида в реакторах, обработанных KCl, протекают с большей скоростью, чем в реакторах, обработанных борной кислотой, из-за большей скорости гетерогенного разветвления цепей на поверхности KCl [1].

Ясно, что принципиальным в наблюдаемой картине (рис. 1) инициированного воспламенения $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ смесей является не скорость радикального распада пероксидного соединения, а скорость взаимодействия образовавшихся пероксидных радикалов с альдегидом на твердой поверхности. Кроме того, важно также большее количество радикалов вследствие их размножения, имеющего место на поверхности борной кислоты при подаче альдегида.

Если из сравнения кривых зависимости температуры воспламенения смеси $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ от количества пероксида при его нагревании в реакторах, обработанных KCl и H_3BO_3 , вследствие его гетерогенного радикального распада четко следует гетерогенный характер воспламенения, то ясно, что основной причиной его являются не радикалы, перешедшие в объем. Известно [1], что в области низких температур (200°C) генерация радикалов в объем больше в случае KCl. Кроме того скорость медленной реакции окисления альдегида больше в реакторе, обработанном KCl, по сравнению с реактором, обработанным борной кислотой, т.е. понижение температуры воспламенения должно было быть больше в реакторе, обработанном KCl.

Принимая во внимание тот экспериментально установленный факт, что скорость реакции пероксидных радикалов с органическим соединением (углеводород, альдегид) на твердой поверхности H_3BO_3 [6] намного больше таковой на поверхности KCl [7], можно утверждать, что эта картина воспламенения конкретно определяется скоростью гетерогенной реакции пероксидных радикалов с альдегидом, т.е. очевидно, что генерация воспламенения происходит с поверхности. В случае H_3BO_3 размножение радикалов, образующихся при гетерогенном радикальном распаде органического пероксида вследствие взаимодействия их с альдегидом, является причиной более мощного воздействия на процесс воспламенения при комнатной температуре.

Кстати, этот вывод подтверждается и результатами опытов по инициированной пероксидными радикалами медленной реакции окисления смеси $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ при очень малых временах реакции, когда разветвле-

нием можно пренебречь [3]. В случае KCl количество радикалов, инициирующих реакцию, было больше, баланс по углероду соблюдался лучше, чем в случае H_3BO_3 . Это расхождение результатов было приписано значительному вкладу гетерогенной реакции расходования альдегида в случае H_3BO_3 .

Таким образом, из сопоставления кинетических закономерностей окисления и воспламенения ацетальдегид-кислородных смесей в зависимости от природы поверхности реактора можно сделать вывод, что суть гетерогенного характера инициирования процесса воспламенения CH_3CHO+O_2 смесей заключается в поджиге смеси процессом, протекающим на поверхности.

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН РА

Академик И. А. Варданян

О механизме инициированного свободными радикалами воспламенения ацетальдегид-кислородных газовых смесей

Проанализированы и обобщены экспериментальные результаты, полученные при исследовании воспламенения и окисления ацетальдегид-кислородных смесей в зависимости от природы поверхности реактора. Сделан вывод, что суть гетерогенного характера инициирования процесса воспламенения CH_3CHO+O_2 смесей заключается в поджиге смеси процессом, протекающим на поверхности.

Ավադեմիկոս Ի. Ա. Վարդանյան

Ազատ ռադիկալներով հարուցված ացետալդեհիդ-թթվածին գազային խառնուրդների բոցավառման մեխանիզմի մասին

Ամփոփված են փորձնական տվյալները՝ ստացված ռադիկալներով հարուցված ացետալդեհիդ-թթվածին խառնուրդների բոցավառման ընթացքում՝ կախված ռեակտորի մակերևույթի բնույթից: Եզրակացվել է, որ բոցավառման պրոցեսի հետերոգեն բնույթը պայմանավորված է մակերևույթի վրա ընթացող պրոցեսով:

Academician I. A. Vardanyan

On the Mechanism of Radical Initiation of Acetaldehyde-Oxygen Gas Mixtures Ignition

The experimental results obtained during the investigation of the ignition and oxidation of acetaldehyde-oxygen mixtures depending on the nature of the reactor surface were analyzed and generalized. It was concluded that the gist of the heterogeneous nature of the initiation of the ignition process of $CH_3CHO + O_2$ mixtures consists in set on fire the mixture by a process going on the surface.

Литература

1. *Налбандян А. Б., Варданян И. А.* Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван. Изд-во АН АрмССР. 1986. 227 с.
2. *Doruntz A. G., Arustamyan A. M., Nalbandyan A. B.* – Combustion and Flames. 1987. V. 69. № 3. P. 251-255.
3. *Nalbandyan A. B., Vardanyan I. A., Arustamyan A. M., Oganesyan E. A., Doruntz A. G.* – Dynamic of Reactive Systems. Pt. 1: Flames. Progress in Astronautics and Aeronautics. 1988. V. 113. P. 58-630.
4. *Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Варданян И. А., Налбандян А. Б.* – Химическая физика. 1988. Т. 7. № 12. С.1709-1712.
5. *Arustamyan A. M., Vardanyan I. A.* – Chem. Physics Reports. 1997. V. 16. № 11. P. 2035-2042.
6. *Варданян И. А., Арустамян А. М., Мартиросян А. С., Царукян С. В.* – Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 522-525.
7. *Manucharova L. A., Tsarukyan S. V., Vardanyan I. A.* – Inter. J. Chem. Kinet. 2004. V. 36. №11. P. 591-595.
8. *Манучарова Л. А., Царукян С. В., Варданян И. А.* – ДНАН РА. 2007. Т. 107. № 3. С. 239-246.
9. *Арустамян А. М., Манучарова Л. А., Джалали Х. А., Варданян И. А.* – ДНАН РА. 2012. Т. 112. № 2. С. 194-199.
10. *Vardanyan I. A., Manucharova L. A., Jalali H. A., Tsarukyan S. V.* – Chem. J. of Armenia. 2012. V. 65. №1. P. 132-136.
11. *Мартиросян А. С., Царукян С. В., Варданян И. А.* – ДНАН РА. 2014. Т. 114. № 3. С. 249-256.
12. *Jalali H. A., Manucharova L. A., Tsarukyan S. V., Vardanyan I. A.* – Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 3. P. 483-485.