

ОБНАРУЖЕНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СВОБОДНЫХ
РАДИКАЛОВ В ХОЛОДНЫХ ПЛАМЕНАХ ПРОПАН-
КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ
ТЕРМОПАРНОГО ЩУПА

М. Дж. ПОГОСЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VI 1979

Исследование стабилизированного холодного пламени пропан-кислородных смесей показало, что концентрация радикалов в холодном пламени ($\sim 10^{14}$ см⁻³) в десятки раз превышает концентрации радикалов в медленной реакции ($\sim 10^{13}$ см⁻³) при той же температуре и при тех же составах и давлениях реагирующей смеси [1—3]. В настоящем сообщении приводятся данные по изучению стабилизированного холодного пламени пропан-кислородной смеси методом термопарного щупа. Пламя, как и в работах [1—3], стабилизировалось в струевых условиях в специальном реакторе [1, 2], состоящем из двух последовательно соединенных, отдельно подогреваемых цилиндрических сосудов ($l_1=30$ см, $l_2=11$ см, $d=6$ см). Пламя возникло во втором реакторе. Скорость газового потока составляла ~ 1 см/сек. Процесс изучался при разных давлениях ($C_3H_8:O_2=1:1$) и разных температурах.

Зона холодного пламени зондировалась одновременно двумя разными термопарами. Одна из них—хромель-алюмелевая ($d=100$ мк), помещенная в тонкостенный стеклянный чехол, вводилась в реактор с торца второй ячейки (рис.). Спай второй—хромель-копелевой термопары ($d_{\text{головки}}=350$ мк), выходил из стеклянного чехла и, будучи незащищенным, контактировал непосредственно с реагирующей смесью. Эта термопара вводилась в реактор через верхний штуцер. В отдельных опытах такая термопара помещалась также в зону медленной реакции. Термопары можно было перемещать и измерять температуру в различных точках внутри реактора.

Перед началом опыта в обеих секциях реактора устанавливалась одинаковая постоянная температура ($T_{\text{исх.}}=330^\circ$). С возникновением холодного пламени изолированная термопара фиксировала постепенное возрастание температуры до $350\text{—}355^\circ$, саморазогрев достигал $20\text{—}25^\circ$. Температура в зоне медленной реакции при этом оставалась неизменной. Термопара с открытой головкой в этих условиях показывала

более сильное возрастание температуры. Оголенная часть этой термопары постепенно накаливалась, излучая свет красного цвета. Температура данной термопары во времени достигала $500\text{--}550^\circ$. После этого наблюдалось более резкое, почти скачкообразное возрастание температуры до $1000\text{--}1100^\circ$. В этих условиях головка термопары излучала свет желтого цвета. Температура холодного пламени при этом не повышалась. Наоборот, наблюдалось снижение температуры пламени на несколько градусов. Например, при $P=327\text{ тор}$ депрессия составляла $6\text{--}7^\circ$. При удалении оголенной термопары из зоны реакции температура холодного пламени повышалась до своего прежнего значения.

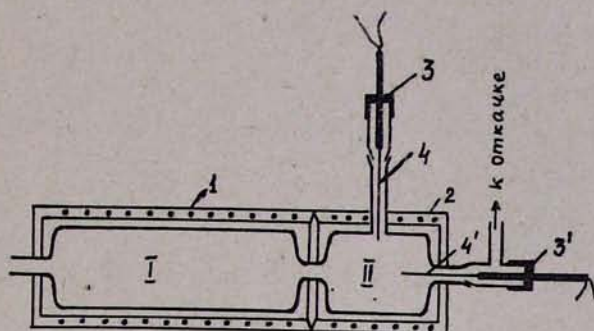


Рис. Схема реактора: I — предпламенная зона, II — зона стабилизированного холодного пламени. 1 и 2 — электроды; 3, 3' — уплотнения для поддержания герметичности при перемещении зондов; 4, 4' — зонды с термопарами.

При давлениях реагирующей смеси ниже 300 тор в результате этих изменений происходило затухание пламени. При более высоких давлениях пламя не затухало. Опыты были повторены многократно. Следует отметить, что если кончик термопары не протравливать соляной кислотой, то появление описанных выше эффектов наблюдается с большей задержкой во времени, чем после обработки кончика холодным пламенем. Если в зону пламени вводить хромель-копелевую термопару с более выдвинутой из стеклянного чехла оголенной частью, то возрастания температуры еще более резкие. Возрастания разогревов в этом случае приводят к воспламенению смеси. Причина понижения температуры холодного пламени при больших давлениях и его полного затухания при низких давлениях в присутствии раскаленной термопары, по-видимому, связана с увеличением гибели активных центров на поверхности раскаленной термопары и образованием продуктов, ингибирующих холодное пламя.

Измерения показали, что во всех случаях оголенная термопара, помещенная в зону медленной реакции, не показывала заметного возрастания температуры. Сильные разогревы здесь наблюдались лишь в том случае, когда кончик термопары предварительно нагрет до $500\text{--}550^\circ$. При этом температура локально возросла до прежней— $1000\text{--}1100^\circ$. Наблюдения показывают, что в зоне холодного пламени на ого-

ленном кончике термопары происходят интенсивные процессы рекомбинации свободных радикалов с большими тепловыделениями. Отсутствие существенных разогревов в зоне медленной реакции показывает, что концентрации радикалов здесь несравненно ниже, чем в холодном пламени. Этот вывод находится в полном согласии с данными [1—3], согласно которым концентрация радикалов в зоне холодного пламени в десятки раз (~40 раз) выше концентрации радикалов в предпламенной зоне. Разогрев на кончике термопары при достижении температуры 500—550°, т. е. когда термопара накалена, по всей вероятности, связан с протеканием каталитического превращения реагирующей смеси на поверхности металла. Генерируемое при этом тепло термопарой, ставшей запалом, нарушает тепловое равновесие и переводит реакцию из области холодного пламени в область воспламенения. Можно видеть аналогию между этими наблюдаемыми зависимостями и явлением двухстадийного воспламенения в углеводородах [5].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
2. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 231, 379 (1977).
3. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Арм. хим. ж., 31, 461 (1978).
4. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, М., 1958.
5. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.