

4. Е. П. Гончаров, Г. И. Дриацкая и др. Докл. АН СССР, 1971, 197, 2.
5. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов и др. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 6, 1126.
6. Б. С. Светлов, Б. А. Лурье. ЖФХ, 1963, 37, 9.
7. А. С. Штейнберг, Б. М. Слуцкер, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4.
8. Н. Г. Самойленко, А. А. Винокуров и др. ЖФХ, 1970, 44, 1.

УДК 541.128

РАЗЛОЖЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ

Г. Б. Баранник, В. С. Бабкин

(Новосибирск)

Разработанный ранее Ю. Н. Рябининым метод адиабатического сжатия и расширения дает возможность исследовать быстропротекающие химические процессы в неизотермических условиях при высоких давлениях и температурах [1, 2]. Этим методом исследовалось образование окислов азота, формальдегида и других продуктов при сжатии горючих смесей [3—5], определялись константы скоростей химических реакций термического разложения метана [6, 7] и тетрахлорсилана [8], изучались процессы воспламенения [9].

В настоящей работе метод адиабатического сжатия использован для исследования термического разложения формальдегида в присутствии добавок кислорода. Формальдегид, как известно, является важным промежуточным продуктом при окислении и горении многих углеводородов. Однако его роль в этих процессах, особенно в условиях пламени, недостаточно ясна. Горение некоторых топлив (в том числе и формальдегида) вблизи богатого предела распространения пламени происходит при значительных избытках топлива и низких температурах пламени. Поэтому одновременно с процессом окисления протекает пиролиз топлива. Возникает важный вопрос о соотношении скоростей этих процессов для различных топлив. В отношении пиролиза альдегидов известно, что небольшие концентрации кислорода обладают высокой каталитической активностью. При разложении ацетальдегида, например, при температурах 450—512°С влияние кислорода проявляется уже при концентрациях порядка 10⁻⁴% [10, 11].

Как известно, в основе метода адиабатического сжатия лежит получение калиброванного импульса температуры и давления, создаваемого свободно движущимся поршнем.

Интегрируя уравнение движения поршня

$$\frac{d^2(1/\alpha)}{dt^2} = \frac{p_i S}{M x_i} \alpha^\nu$$

при начальных условиях $t=0$, $x=x_e$, $\frac{d(1/\alpha)}{dt} = 0$, получим

$$dt = \pm \frac{x_i}{\alpha^2} \left[\frac{M(\gamma-1)}{2p_i V_i} \right]^{1/2} (\alpha_e^{\nu-1} - \alpha^{\nu-1})^{-1/2} d\alpha, \quad (1)$$

откуда

$$t = \pm x_i \left[\frac{M(\gamma-1)}{2p_i V_i} \right]^{1/2} \int_{\alpha_e}^{\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha^2 (\alpha_e^{\nu-1} - \alpha^{\nu-1})^{1/2}}$$

или

$$t = \pm x_i \left[\frac{2Mz}{(\gamma - 1) p_i V_i \alpha_e^{\gamma+1} (1-z)^{2(\gamma-1)}} \right]^{1/2} F \left(1, \frac{\gamma-3}{2(\gamma-1)}, \frac{3}{2}, z \right), \quad (2)$$

где x — расстояние между поршнем и торцом ствола; t — время; S — площадь поперечного сечения поршня; p и V — давление и объем исследуемого газа; $\alpha = x_i/x$ — степень сжатия; $\gamma = c_p/c_v$; $z = 1 - (\alpha_e/\alpha)^{1-\gamma}$; $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$ — гипергеометрическая функция Гаусса. Индексы i и e относятся соответственно к начальному и конечному положениям поршня.

Давление и температура исследуемого газа для любого момента времени рассчитываются из соотношения (2) с использованием закона адиабатического сжатия

$$\alpha = \left(\frac{T}{T_i} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(\frac{p}{p_i} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

и экспериментально определяемой величины максимальной степени сжатия α_e .

При определении кинетических параметров предполагается, что при значительном разбавлении реагирующего газа инертным можно пренебречь тепловым эффектом реакции и процесс рассматривать как адиабатический. Теплообмен со стенками не учитывается из-за кратковременности процесса сжатия и расширения ($\sim 10^{-3}$ с). Тогда выражение для скорости распада формальдегида в среде аргона с добавками кислорода можно записать в виде

$$\frac{1}{V} \frac{dm_F}{dt} = k_0 [F]^{n_1} [O_2]^{n_2} [Ar]^{n_3} e^{-E/RT}, \quad (3)$$

где $[F]$, $[O_2]$ и $[Ar]$ — концентрации формальдегида, кислорода и аргона; m_F — число молей формальдегида в объеме V .

Если глубина превращения невелика, то концентрации реагентов в любой момент времени можно выразить через начальные концентрации, например, $[F] = \alpha^{n_1} [F]_i^{n_1}$, тогда уравнение (3) примет вид

$$dm_F = k_0 V_i [F]_i^{n_1} [O_2]_i^{n_2} [Ar]_i^{n_3} \alpha^{n-1} e^{-E/RT} dt$$

или с учетом уравнения движения поршня (1)

$$dm_F = k_0 [F]_i^{n_1} [O_2]_i^{n_2} [Ar]_i^{n_3} x_i \left[\frac{M V_i T_i}{2 p_i (\gamma - 1)} \right]^{1/2} \frac{\alpha^{n-2} e^{-E/RT}}{T (T_e - T)^{1/2}} dT, \quad (4)$$

где $n = n_1 + n_2 + n_3$ — суммарный порядок реакции.

Далее, следуя [7], введем новую переменную

$$\xi^2 = \frac{E}{RT_e} \left(1 - \frac{T}{T_e} \right)$$

и допустим, что ввиду большой энергии активации реакция протекает вблизи T_e , т. е. температура T_b , при которой начинается реакция (при сжатии α_b), ненамного отличается от T_e . Тогда уравнение (4) можно преобразовать:

$$\alpha^n dm_F = k_0 [F]_i^{n_1} [O_2]_i^{n_2} [Ar]_i^{n_3} x_i T_e \left[\frac{2 M V_i R}{(\gamma - 1) E p_i T_i} \right]^{1/2} e^{-\frac{E}{RT_e}} \cdot e^{-\xi^2} d\xi,$$

где $\eta = \gamma - n - 1$;

$$\alpha^n dm_F = d(\alpha^\eta m_F) - m_F d\alpha^\eta.$$

После интегрирования в пределах от α_b до α_e получим

$$\psi_i = k_0 [F]_i^{n_1-1} [O_2]_i^{n_2} [Ar]_i^{n_3} \alpha_e^{n-2} x_i \left[\frac{R T_i}{p_i V_i} \frac{2 \pi M}{E (\gamma - 1)} \right]^{1/2} e^{-\frac{E}{R T_e}} \chi_b, \quad (5)$$

где $\psi_i = 2 \left(\frac{m_{F_i} - m_{F_e}}{m_{F_i}} \right)$ — степень разложения за цикл;

$$\chi_b = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi_b} e^{-\xi^2} d\xi, \quad \xi_b^2 = \frac{E}{RT_e} \left(1 - \frac{T_b}{T_e} \right).$$

Исследование проводилось на установке известного типа [2] после некоторой модернизации, вызванной необходимостью тщательной откачки системы перед напуском исследуемого газа (рис. 1). Вместо пускового клапана в ресивере использовалась разрывная мембрана. Аналогичная мембрана была применена в конструкции обратного клапана.

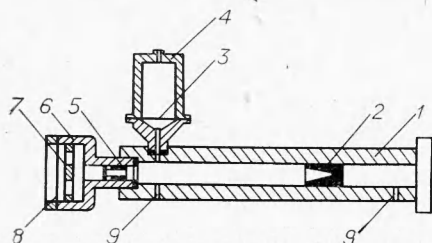


Рис. 1. Схема бомбы адиабатического сжатия.

1 — ствол ($x_i=375$ мм); 2 — рабочий поршень ($S=4,91$ см²); 3 — разрывная мембрана ресивера; 4 — ресивер; 5 — поршень обратного клапана; 6 — корпус обратного клапана; 7 — ограничитель; 8 — разрывная мембрана обратного клапана; 9 — отверстия для ввода и вывода газов.

Исследуемые смеси аргона с формальдегидом и кислородом готовились в стеклянном сосуде объемом 7 л и перед напуском в бомбу адиабатического сжатия тщательно перемешивались конвективной мешалкой. Аргон предварительно очищался от паров воды (сушилка с молекулярными ситами NaX) и следов кислорода (колонка с никельхромовым катализатором). Мономерный формальдегид получался нагреванием навески α -полиоксиметилена при температуре 200° С. Продукты разложения анализировались газохроматографическим методом с предварительным вымораживанием формальдегида из смеси. Отдельные анализы были выполнены на масс-спектрометре МХ-1302.

Основными продуктами разложения являются водород и окись углерода, причем $[CO] \approx [H_2]$. Поэтому о степени разложения можно судить по выходу водорода

$$\psi = \frac{[H_2]_e}{[F]_i}.$$

На рис. 2 приведена зависимость степени разложения от обратной концентрации формальдегида для смеси с постоянным содержанием кислорода 0,008%. Видно, что как при $\alpha_e=11,2$, (2) так и при $\alpha_e=7,6$ (1) эти величины прямо пропорциональны. Пересечение прямых с осью абсцисс дает для $\alpha_e=11,2$ $F_{пр}=10\%$, а для $\alpha_e=7,6$ $F_{пр}=7\%$. Результаты опытов показывают, что при $\alpha_e=7,6$ и концентрации формальдегида больше 5% величина ψ отклоняется от прямолинейного участка и в диапазоне $F=6-9\%$ остается практически постоянной на уровне $\sim 0,2\%$.

С изменением содержания кислорода в исходной смеси степень разложения формальдегида оказывается пропорциональной концентрации кислорода (рис. 3). Поэтому результаты, приведенные на рис. 2 и 3, могут быть объединены в виде

$$\psi = k_1 [O_2] \left(\frac{1}{F} - \frac{k_2}{F_{пр}} \right).$$

Константа k_1 слабо зависит от температуры, так как предельная концентрация $F_{пр}$ при $\alpha_e=11,2$ незначительно отличается от $F_{пр}$ при $\alpha_e=7,6$.

При такой двучленной зависимости степени разложения от концентраций формальдегида и кислорода непосредственное использование формулы (5) невозможно. Поэтому для определения температурного коэффициента константы k_1 была взята смесь с малым содержанием формальдегида (1%) с тем, чтобы можно было пренебречь вторым членом. Обра-

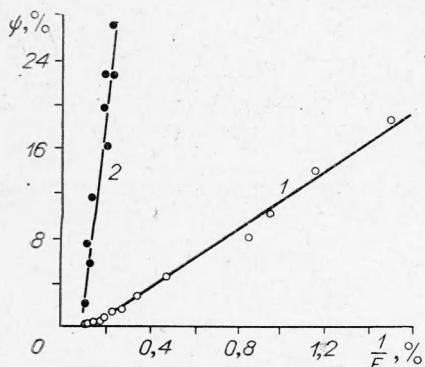


Рис. 2. Зависимость степени разложения от обратной концентрации формальдегида при различных степенях сжатия.

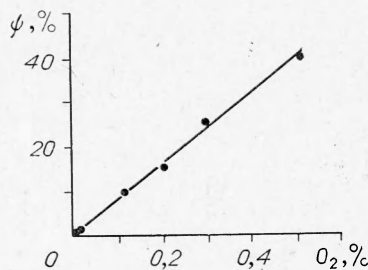
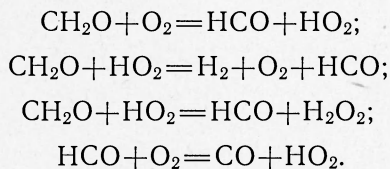


Рис. 3. Зависимость степени разложения от концентрации кислорода ($\alpha_e=7,6$; $F=5\%$).

ботка экспериментальных результатов в координатах $\left(\frac{1}{T_e}\right) - \left(\frac{\chi_b}{\psi V \gamma - i}\right)$ при опытным значении $T_b=875^\circ\text{K}$ дает температурный коэффициент константы k_1 , равный 20 ккал/моль (рис. 4).

Таким образом, существует предельная концентрация формальдегида ($F_{\text{пр}}=7\%$ для $\alpha_e=7,6$ и $[\text{O}_2]=0,008\%$), ниже которой скорость его распада не зависит от концентрации, а выше — имеет тенденцию быть пропорциональной концентрации формальдегида. Заметим, что прямая пропорциональность между скоростью распада и количеством O_2 наблюдалась также Летором для ацетальдегида в присутствии малых добавок кислорода [11]. Этот факт, по-видимому, отражает явление смены основного направления реакции, обусловленное определенным отношением концентраций формальдегида и кислорода. Это можно объяснить участием в реакционной схеме чисто термического распада элементарных актов, характерных для реакции окисления, таких, например, как



В пользу такого заключения свидетельствует также низкая энергия активации константы k_1 , близкая по значению к энергии активации реакции окисления формальдегида, лежащая по данным разных работ в диапазоне 17,6—29,4 ккал/моль [12].

Ускоряющее влияние небольших концентраций кислорода, несомненно, указывает на цепной характер реакции распада формальдегида с участием атомов и радикалов в исследованном диапазоне температур (880—1140° K) и давлений (20—40 ата).

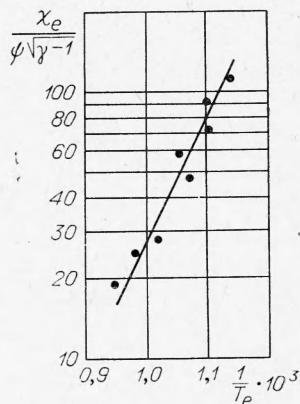


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости реакции термического распада формальдегида.

Поступила в редакцию
21/XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Рябинин. ЖЭТФ, 1952, 23, 461.
2. А. М. Маркевич, В. В. Азатян, Н. А. Соколова. Кинетика и катализ, 1962, 3, 3.
3. Ю. Н. Рябинин, А. М. Маркевич, И. М. Тамм. Докл. АН СССР, 1957, 112, 2.
4. А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Ю. Н. Рябинин. ЖФХ, 1958, 32, 10.
5. A. Martinengo, J. Melczer, E. Schlimme. 10-th Symposium (Intern.) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1965.
6. И. Е. Волохонович, А. М. Маркевич и др. Докл. АН СССР, 1962, 146, 2.
7. V. N. Kondratiev. 10-th Symposium (Intern.) on Combustion. Pittsburgh. The Combustion Institute, 1965.
8. Ф. Б. Вурзель, Л. С. Полак, В. С. Шипачев. Кинетика и катализ, 1966, 7, 6.
9. А. Н. Воинов, Д. И. Скорodelов, Ф. П. Соколов. Кинетика и катализ, 1964, 4, 3.
10. M. Letort. Comt. rend. Acad. Sci., 1933, 197, 1042.
11. M. Letort. J. Chim. phys. 1937, 34, 428.
12. M. D. Scheer. 5-th Symposium (Intern.) on Combustion, N. Y. Reinhold Publ. Corp. 1955.

УДК 662.4

К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССА ИНИЦИИРОВАНИЯ ДЕТОНАЦИИ ВВ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов

(Москва)

Возникновение большой электропроводности при детонации ВВ было обнаружено в работе [1]. Величина проводимости вблизи детонационного фронта достигала $0,1-1$ $1/\text{Ом}\cdot\text{см}$. Ни одна из возможных предполагаемых причин появления такой проводимости (термическая ионизация, химическая реакция, увеличение плотности), по мнению авторов [1], не могла объяснить это явление. Тем не менее в дальнейшем ряд авторов пытался изучать процесс инициирования детонации, пользуясь измерениями задержек возникновения электропроводности [2, 3]. Лишь в работе [4] на примере тротила и тетрила было показано, что высокая проводимость может либо не возникать, либо возникать много позднее начала разложения ВВ. К сожалению, пределы измерения электросопротивления в данной работе были очень небольшими ($10^{-3}-10^{-1}$ Ом).

В настоящей работе наблюдался оптически процесс инициирования детонации нитрометана с помощью скоростного фоторегистра типа ЖФР с одновременным измерением его электропроводности. Нитрометан был выбран как жидкое прозрачное ВВ, развитие взрыва в котором изучалось оптически рядом авторов [5, 6]. В этих работах показано, что детонация НМ возникает при амплитуде иницирующей ударной волны $P=70-80$ кбар с некоторой задержкой на границе экран—ВВ, идет по сжатому веществу, догоняет фронт ударной волны и переходит в нормальную детонацию.

Для совместного измерения электропроводности и оптического наблюдения времени задержки взрыва нитрометана было выбрано экспериментальное устройство, показанное на рис. 1. Оно представляет собой кювету 4 из парафина (внутренняя полость 20×10 мм), открытую сверху для наблюдения с помощью фоторегистра. Парафин был выбран как вещество, имеющее почти совпадающую с нитрометаном ударную