

ности пороха. Выражение (3) выведено из уравнения сохранения энергии в предположении, что зона химических реакций в к-фазе у пороха является ведущей [17], т. е., что в нее не поступает тепловой поток из последующих зон горения. Если, например, $u_0 = u(q_1 = 0) = 0,7$ см/сек, $T_{\text{п}} = 400^\circ\text{C}$ и постоянно при данном давлении, $c_{\text{p}0} = 0,56$ кал/см³ · град, $q_2 = 0,56 \cdot u_0 \cdot (T_{\text{п}} - T_0) \approx 1150$ кал/см² · сек = const, $q_{\text{л}} = 1110$ кал/см² · сек, $q_1 = 0,5 q_{\text{л}}$ (учитывая, что перераспределение в реальных условиях не должно быть радикальным и что часть излучения должна отразиться от поверхности горящего пороха), то различие скоростей вдоль полости составит $\sim 40\%$ (или еще больше из-за происходящего в пучностях скорости увеличения поверхности горения).

Полученное значение по порядку величины хорошо согласуется с оцененными в соответствующих условиях экспериментально [1] (несколько десятков процентов). При этом из разобранной выше модели вытекает, что скорость горения должна уменьшаться в узлах и возрастать в пучностях скорости по сравнению со скоростью горения при отсутствии акустических колебаний (в качественном соответствии с экспериментом [1]). Предположение, что при наличии акустических колебаний перераспределение излучающих частиц оказывает существенное влияние на процесс горения в цилиндрической полости, не противоречит в первом приближении опубликованным в литературе данным.

Поступила в редакцию
25/V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Sommerfield. Solid Propellant Rocket Research. Acad. press. N. Y.—Ld., 1960.
2. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1966, 2.
3. Л. Н. Гальперин, В. М. Мальцев, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1959, 127, 1.
4. В. М. Мальцев, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1960, 132, 3.
5. R. G. Rekers, D. S. Villars. J. Opt. Soc. Am., 1956, 46, 534.
6. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, Г. В. Лукашеня. Докл. АН СССР, 1960, 135, 4.
7. A. Kundt. Ann. Phys. and Chem., 1866, 127, 4, 497; Pogg. Ann., 1868, CXXXV, 337.
8. Дж. В. Стретт (лорд Релей). Теория звука. Т. II. М., ГИТТЛ, 1955.
9. V. Dvorak. Pogg. Ann., CLVII, 1876, 61.
10. E. N. da Andrade, S. K. Leger. J. Scient. Instr., 1930, 7, 2.
11. E. N. da Andrade. Proc. Roy. Soc., A, 1931, 134, 814, 455; Philos. Trans, Roy. Soc., A, 1932, 230, 692, 413.
12. Л. Бергман. Ультразвук и его применение в науке и технике. М., ИЛ, 1955.
13. Е. П. Медников. Акустическая коагуляция и осаждение аэрозолей. М., Изд-во АН СССР, 1963.
14. П. Ф. Похил, М. М. Белов. Сб. «Физика взрыва». М., Изд-во АН СССР, 1956, № 5, 104.
15. C. Huggett. High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion. v. II, Combustion Process, 1956, 514.
16. Д. В. Блэйр, Е. К. Бастресс и др. Сб. «Исследование ракетных двигателей в твердом топливе». М., ИЛ, 1963.
17. А. А. Ковальский, Э. В. Конев, Б. В. Красильников. ФГВ, 1967, 3, 4.

УДК 662.23+536.46

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНОЛЬНЫХ И ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМЕСЕЙ

В. А. Бунев, Б. М. Меламед, Р. С. Тюльпанов,
В. М. Хачатурян
(Новосибирск)

Кинетика окисления метанола и формальдегида изучена в настоящее время еще недостаточно. Литературные данные по кинетике окисления метанола и формальдегида сильно отличаются друг от друга, что видно из таблицы. В работе [1] была исследована кинетика окисления метанола при $T = 420\text{—}460^\circ\text{C}$, начальном давлении 300—600 мм рт. ст. в «чистом» стеклянном сосуде ($d_{\text{внут.}} = 38$ мм). Эффективная энергия

Условия опыта	$E_{эфф}$ ккал/моль	n	T , °C	Источник
Метанол				
Чистый сосуд	89,5	3,3—2,7	420—460	[1]
Стенки покрыты платиной	27,5	4,7	420—460	[2]
Стенки обработаны раствором H_3BO_3	38	—	390—460	[4]
Чистый сосуд	53—61	—	490—460	[4]
Раствор KCl	43	—	490—460	[4]
Раствор NaOH	44	1,3 по CH_3OH		
Чистый пирексовый сосуд	12	—	430—470	[4]
Сосуд, бывший в употреблении	53	—	430—470	[4]
Свежий сосуд	61	—	430—470	[3]
Формальдегид				
Чистый стеклянный сосуд	26	—	337—550	[5]
Стенки обработаны раствором $K_2V_4O_7$	50	—	337—550	[5]
Чистый сосуд	27,4	—	317—377	[6]
—	21,0	—	325—370	[7]
—	20,6	—	287—337	[8]
—	17,6	—	277—337	[9]
—	25	—	300—388	[10]
—	29,4	—	376—462	[11]

активации $E_{эфф}$, рассчитанная по зависимости максимального разогрева ΔT_{max} в центре сосуда от температуры, равна 89,5 ккал/моль. Суммарный порядок реакции n в выражении для максимальной скорости реакции $W_{max} = kp^n$ равен 2,4, а в выражении для максимального разогрева $\Delta T_{max} = kp^n$ $n = 2,8—3,3$ соответственно для температур 460—430°С. Если стенки сосуда при начальных условиях покрыты платиной [2], то $E_{эфф} = 27,4$ ккал/моль. Порядок реакции по суммарному давлению увеличивается: $n = 4,7$ вместо 3,3 в «чистом» сосуде. Значение эффективной энергии активации зависит также от метода ее определения. Например, эффективная энергия активации, найденная из зависимости максимальной концентрации формальдегида от температуры, равна 12 ккал/моль, а из зависимости максимальной скорости от $T^\circ K$ $E_{эфф} = 53$ ккал/моль [3].

Аналогичные данные получены для окисления формальдегида. В сосуде, обработанном $K_2V_4O_7$, эффективная энергия активации, определенная по зависимости скорости окисления формальдегида от температуры, равна 50 ккал/моль, а в «чистом» сосуде — 26 ккал/моль [5]. В опытах с «чистым» сосудом имеется значительный период индукции (до одной и более минут), который исчезает при обработке поверхности сосуда раствором $K_2V_4O_7$.

Таким образом, кинетика окисления метанола и формальдегида ($E_{эфф}$, n , τ) зависит от состояния поверхности реактора. Влияние стенки, вероятно, можно объяснить наличием реакции $HO_2 \xrightarrow{\text{стенка}} \text{неактивные продукты}$, так как радикал HO_2 является ведущим при окислении метанола и формальдегида [3, 4, 12]. Следует отметить, что все рассмотренные выше исследования проведены в сосудах, характерные размеры которых не превышают 50 мм ($V \sim 6,5$ см³), при давлении 300—600 мм рт. ст. Вероятно, и при увеличении объема влияние стенки будет существенным. Как показано в работе [13], вблизи предела самовоспламенения *n*-гептана ($T = 440—650^\circ C$) состояние поверхности сосуда ($V \sim 2$ л), играет важную роль благодаря реакции $H_2O_2 \xrightarrow{\text{стенка}} \text{неактивные продукты}$.

В данной работе самовоспламенение метанола и формальдегида изучалось на установке, описанной в работе [14]. В ряде опытов поверхность реактора обрабатывалась 3—4%-ным водным раствором KCl (марки х. ч.), система нагревалась и откачивалась в течение 3—4 часов.

На рис. 1 представлены зависимости нижних концентрационных пределов самовоспламенения метанола и формальдегида от температуры стенок реактора. Интервал изменения температуры составлял для формальдегидных смесей 405—455°С, для метанольных — 440—470°С. Концентрация топлива в смеси с воздухом менялась от 3 до 18%. Область самовоспламенения формальдегидных смесей шире области самовоспламенения метанольных смесей. Добавка 23% CH_2O ($\frac{[\text{CH}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{CH}_2\text{O}]} \cdot 100\%$) к метанольным смесям заметно расширяет область самовоспламенения метанольных смесей.

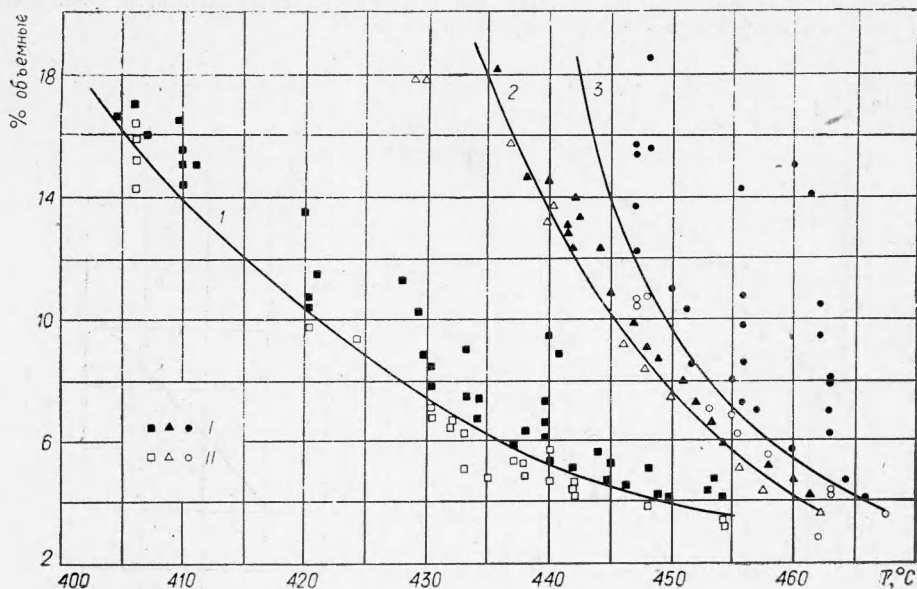
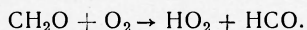


Рис. 1. Концентрационные пределы самовоспламенения метанола и формальдегида.

1 — CH_3OH — воздушные смеси; 2 — 23% — добавки CH_2O к CH_3OH — воздушным смесям; 3 — CH_2O — воздушные смеси. I — самовоспламенение есть; II — самовоспламенения нет.

Значения $E_{эфф}$ определялись по зависимости периода индукции от температуры (рис. 2). Период индукции оказался равным для метанола 10—35 сек, для формальдегида — 3—11 сек в зависимости от температуры (концентрация топлива в смеси 13% объемных). Для окисления метанола $E_{эфф} = 85$ ккал/моль ($T = 445—470^\circ\text{C}$), для формальдегида $E_{эфф} \approx 100$ ккал/моль ($T = 407—421^\circ\text{C}$), для смеси 50% $\text{CH}_3\text{OH} + 50\% \text{CH}_2\text{O}$ — 92 ккал/моль. Используя полученные значения $E_{эфф}$, концентрационные пределы самовоспламенения в предположении, что взрыв носит тепловой характер, из критерия Франк-Каменецкого для сферического сосуда можно оценить эффективный порядок реакции n . Для метанольных смесей он оказался равным 1,32, для формальдегидных — $n \sim 3$, для смеси 50% $\text{CH}_3\text{OH} + 50\% \text{CH}_2\text{O}$ — $n = 2,12$. Известно, что окисление метанола значительно ускоряется в присутствии формальдегида [15, 16]. Это связано с тем, что при окислении метанола образуется формальдегид, который дает затем выработанное разветвление по реакции.



Однако в настоящей работе значительного сокращения периодов индукции при введении небольших добавок формальдегида в метанольные смеси не наблюдается. Характер зависимости периода индукции от величины добавки (относительные проценты) формальдегида ($T = 456^\circ\text{C}$) представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, добавка 5% CH_2O в смесь, содержащую 9,5% (объемные) топлива сокращает период индукции в 1,5 раза, а в смесь, содержащую 13,5% топлива, — в 1,3 раза. Добавка 20% CH_2O сокращает период индукции для всей смеси примерно в 3 раза.

При обработке реактора раствором KCl период индукции в области, далекой от предела, в пределах ошибки эксперимента оставался неизменным. Нижний концентрационный предел окисления метанола несколько сдвинулся в сторону более высоких температур. Для смеси, содержащей 13% объемных метанола, смещение по критиче-

ской температуре составляло 4°С при начальном давлении 1,2 *ата* и 9° при начальном давлении 0,6 *ата*; для смеси, содержащей 10% объемных метанола, это смещение составляло 9° при $p=1,2$ *ата*.

При медленном окислении метанола и при сравнительно высоких давлениях процессы продолжения цепи через радикал HO_2 начинают конкурировать с процессами гибели радикалов на стенках вследствие замедления диффузии радикалов HO_2 к стенкам. Увеличение вероятности гибели радикалов HO_2 (ϵ_{HO_2}) на стенках сосуда, промытого раствором KCl , приводит к наиболее быстрому обрыву цепей [17]. Влияние стенки прежде всего должно сказываться на предельных характеристиках системы (в данном случае — на температуре самовоспламенения). В области, далекой от предела, влияние поверхности незначительно, что подтверждается опытами по определению периодов индукции в реакторе, обработанном KCl .

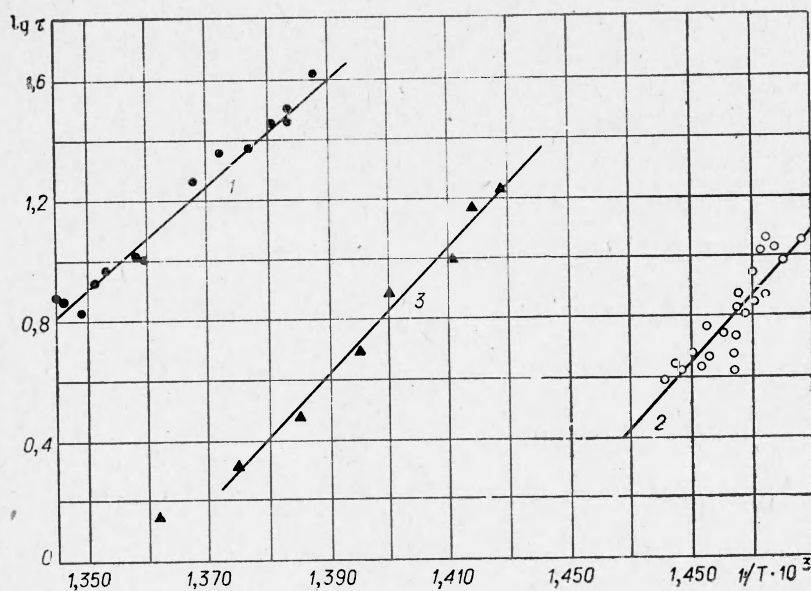


Рис. 2. Зависимость $\lg \tau$ от $1/T$.
1 — метанол — воздушная смесь; 2 — формальдегид — воздушная смесь; 3 — 50% $\text{CH}_3\text{OH} + 50\% \text{CH}_2\text{O}$ — воздушная смесь.

В работе была сделана попытка объяснить полученные результаты с точки зрения химической кинетики. Из анализа литературных данных нами была выбрана следующая схема окисления формальдегида [11, 13, 16]:

- (1) $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$,
- (2) $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$
- (3) $\text{HO}_2 + \text{HC}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$,
- (4) $\text{HO}_2 \xrightarrow{\text{стенка}} \text{гибель}$,

и для метанола:

- (0) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2$,
- (1) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$,
- (2) $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$,
- (3) $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$,
- (4) $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$,
- (5) $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$,
- (6) $\text{HO}_2 \xrightarrow{\text{стенка}} \text{продукты}$.

Используя метод Семенова — Боденштейна и предполагая, что концентрация исходных веществ не изменяется, можно записать выражение для скорости окисления формальдегида и метанола соответственно:

$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = k_1 [\text{CH}_2\text{O}] [\text{O}_2] + \frac{2k_1 k_3}{k_4} [\text{CH}_2\text{O}]^2 [\text{O}_2],$$

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} \approx k_0 [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{O}_2].$$

Из полученного выражения для скорости окисления формальдегида трудно оценить эффективный порядок реакции и эффективную энергию активации, так как оба слагаемых — величины одного порядка. Можно оценить энергии активации соответствующих элементарных актов E_1, E_3, E_4 . $E_1 = 32$ ккал/моль [18]; E_3 в соответствии с правилом Поляни может быть оценена как $E_3 = 11,5 - 0,25 \cdot 12 = 7,5$ ккал/моль, где тепловой эффект реакции (3) $q = 12$ ккал/моль; $E_4 = 6 \div 10$ ккал/моль [19]. Суммарная энергия активации E_0 для второго члена в выражении для скорости окисления формальдегида равна $E_0 = E_1 + E_3 - E_4 \approx 32$ ккал/моль. Первый член в выражении для скорости содержит только $E_1 = 32$ ккал/моль. На основании этих данных можно заключить, что эффективная энергия активации процесса окисления формальдегида для выбранной схемы ~ 32 ккал/моль.

Получено экспериментальное значение $E_{\text{эфф}} \sim 100$ ккал/моль. В выражении для скорости окисления метанола $E_{\text{эфф}} \approx 45$ ккал/моль. На основании экспериментальных данных значение $E_{\text{эфф}} = 85$ ккал/моль, т. е. схемы окисления как формальдегида, так и метанола, которые можно написать на основании литературных данных, не подтверждаются нашими экспериментальными данными. Возможно, это расхождение связано с тем, что в данных схемах мы не учитывали обрыва цепей в объеме, который при достаточно больших давлениях и больших объемах реактора, может играть существенную роль.

Количественная оценка учета обрыва цепей в объеме, по-видимому, сейчас не может быть сделана на основании имеющегося экспериментального материала. Требуется более детальное исследование промежуточных продуктов при окислении метанола и формальдегида.

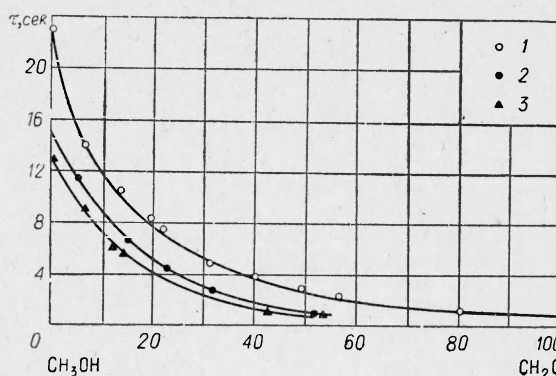


Рис. 3. Зависимость периода индукции от относительной добавки CH_2 к метанольным смесям ($T = 456^\circ \text{C}$).

Содержание топлива, %: 1 — 9,5; 2 — 13,5; 3 — 15,6.

Поступила в редакцию
7/III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Лосс, М. В. Поляков. Укр. хим. журн., 1958, 24, 2, 190.
2. С. М. Лосс, М. В. Поляков. Укр. хим. журн., 1958, 24, 3, 305.
3. K. M. Bell, F. H. Miprer. Proc. Roy. Soc., 1956, A 238, 1213, 256.
4. K. M. Bell, F. H. Miprer. Trans. Faraday Soc., 1957, 53, 7, 982.
5. А. М. Маркевич. ЖФХ, 1959, 33, 10, 2214.
6. M. D. Sheer, 5-th Sympos. Combust. N. Y., 1955, 435.
7. D. W. E. Axford, R. G. W. Norrish. Proc. Roy. Soc. London, 1948, A 129, 518.
8. R. Forta, G. Hinschelwood. Proc. Roy. Soc. London, 1930, A 129, 284.
9. R. Spence: J. Chem. Soc., 1936, 649.
10. F. F. Schowolena, D. W. Style. Trans. Faraday Soc. 1939, 35, 426.
11. M. M. Vanpree. Bull. Soc., Chim. belges., 1953, 62, 285.
12. W. H. Wiser, G. F. Hill. 5-th Sympos. Combust. N. Y., 1955, 553, 8.
13. C. F. Cullis, A. Fish, J. F. Gibson. Proc. Roy. Soc., 1965, 284, 1396, 108—124.
14. В. А. Бунев, Р. С. Тюльпанов. ФГВ, 1966, 2, 4, 136.

15. В. Иост. Взрывы и горение в газах. ИЛ, 1952.
16. Н. С. Ениколопян. ЖФХ, 1960, 34, 7, 1571.
17. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958, 516.
18. А. М. Маркевич и др. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1418.
19. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М., Изд-во АН СССР, 1949.

УДК 532.593

РАЗРЯДНЫЕ ВОЛНЫ В КАНАЛЕ С ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬЮ ИСКРОВЫХ ПРОМЕЖУТКОВ

Ю. И. Фадеенко, В. Ф. Лобанов, В. П. Чистяков,
Е. Г. Вдовенко
(Новосибирск)

В канале с последовательностью искровых промежутков, каждый из которых подключается к отдельному конденсатору, одиночный разряд может вызвать последовательное зажигание всех промежутков. При некоторых условиях наблюдаются «поджигающие» ударные волны, которые распространяются вдоль канала с приблизительно постоянной скоростью. Явление существенно зависит от отношения времени выделения энергии в разрядном промежутке τ_p к времени τ_b прохождения ударной волной расстояния между соседними промежутками. Когда $\tau_p \ll \tau_b$, процесс близок к последовательности мгновенных сосредоточенных взрывов. Из законов движения ударных волн сильного взрыва [1] следует, что в этом случае средняя скорость распространения разрядной волны должна быть пропорциональна напряжению V , до которого заряжаются конденсаторы. По мере возрастания отношения τ_p/τ_b пульсации, обусловленные дискретностью механизма энерговыделения, сглаживаются и процесс приближается к плоскому течению с зоной энерговыделения за фронтом ударной волны. Такое течение

должно быть аналогично плоской детонационной волне, подобно тому, как это имеет место при фокусировании мощных импульсов лазерного излучения в газе [2].

В таблице приведены расчетные параметры «электродетонационной волны» в воздухе при начальном давлении 1 ат. Используются следующие обозначения: Q — энергия, сообщаемая разрядом единичной массе газа; D — скорость фронта волны; u , T — массовая скорость и температура газа в плоскости Жуге.

При расчете использовались уравнения сохранения массы, количества дви-

жения и энергии, условие Жуге и данные о состоянии воздуха при высоких температурах [3]; состояние воздуха в плоскости Жуге предполагалось равновесным.

Эксперименты проводились на трубке из оргстекла с каналом прямоугольного сечения $3,75 \times 15$ мм в воздухе при начальном давлении 1 ат. В качестве электродов использовались стальные болты диаметром 3 мм, смонтированные заподлицо в одну из стенок канала, так что длина каждого разрядного промежутка составляла 10 мм, а расстояние между соседними промежутками — 6 мм. К каждому промежутку подключался конденсатор $2,2 \text{ мкф} \times 7 \text{ кв}$ (рис. 1). Полная длина канала 240 мм.

Оциллограмма разрядного тока одного промежутка имеет форму быстро затухающих колебаний с периодом около 5 мксек.

Q , кжд/г	D , км/сек	u , км/сек	T , °К
4,12	2,17	0,97	4000
8,08	2,88	1,30	6000
14,70	3,51	1,61	8000
27,14	4,39	2,00	10000
37,40	5,14	2,29	12000
43,90	5,72	2,53	14000
53,50	6,47	2,88	17000
71,0	7,59	3,38	21000
97,0	8,76	3,84	25000
131,00	10,35	4,48	30000
151,20	11,72	5,00	35000
202,00	14,03	6,13	45000
280,50	16,47	7,17	55000
406,60	20,68	9,26	70000