

Представляет интерес выяснить влияние тепло- и массообмена с внешней средой на время и предел воспламенения. На рис. 2 приведены графики  $\Theta_w(\tau)$  при  $\delta=255$ ,  $K_e=10^3$ ,  $L=1$ ,  $\beta=10^{-2}$ ,  $\gamma=10^{-4}$  для  $Bi=0$ ,  $Bi_d=0$ ;  $Bi=1$ ,  $Bi_d=0$ ,  $\Theta_e=-25$ ;  $Bi=1$ ,  $Bi_d=0$ ,  $\Theta_e=25$ ;  $Bi=0$ ,  $Bi_d=1$ ,  $C_e=1$ ;  $Bi=10^2$ ,  $Bi_d=0$ ,  $\Theta_e=10^2$  (кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответственно), из анализа которых следует в согласии с априорными физическими соображениями, что условия воспламенения ухудшаются с ростом теплоотдачи и улучшаются с ростом  $Bi_d$  и  $C_e$ , т. е. при интенсификации подвода окислителя.

Поступила в редакцию  
22/IX 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Гришин, Н. А. Игнатенко. ФГВ, 1971, 7, 4.
2. А. М. Гришин, Н. А. Игнатенко. ФГВ, 1973, 9, 2.
3. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1965.
4. E. W. Price, H. H. Bradley, G. L. Dehority. AIAA J., 1966, 7.
5. Г. Карслоу, Д. Егер. Теплопроводность твердых тел. М., «Наука», 1964.
6. А. М. Гришин. ИФЖ, 1970, 19, 1.

УДК 541.124

### ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭВЦМ

*З. С. Андрианова, А. И. Вольперт, Е. П. Гончаров,  
А. Н. Иванова, А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг*

(Москва)

Развитие новых неизотермических методов исследования кинетики термического разложения конденсированных веществ [1] обуславливает необходимость разработки специальных расчетных приемов, позволяющих извлекать из результатов эксперимента достоверную информацию о механизме протекающих реакций и о величинах соответствующих кинетических констант. Несмотря на различие фиксируемых параметров в таких, например, методах, как термогравиметрия, термография и сканирующая калориметрия, результатом первичной обработки является зависимость  $F(\eta, \dot{\eta}, T) = 0$ , выраженная в виде таблиц или графиков, где  $\eta$  — суммарная глубина превращения,  $\dot{\eta}$  — скорость брутто-процесса,  $T$  — температура. В литературе описаны некоторые подходы к дальнейшей обработке указанной зависимости, позволяющие в отдельных случаях определить вид формально-кинетического уравнения процесса, а также вычислить величины предэкспонента  $k_0$  и энергии активации  $E$  в выражении для константы скорости  $k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ . Наиболее распространенным (см., например, [2]), является подбор уравнения, описывающего одностадийную реакцию, для которого связь между приведенной скоростью и температурой в аррениусовских координатах ока-

зывается близкой к линейной. В работе [3] предложен расчетный метод перехода от экспериментально наблюдаемых неизотермических скоростей разложения  $\dot{\eta}_{\text{неиз}}$  к значениям  $\dot{\eta}_{\text{из}}$ , соответствующим изотермическому процессу. Строго говоря, последний метод является вполне корректным лишь в случае процесса, описываемого уравнением вида:

$$\dot{\eta} = f(\eta) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (1)$$

Выражение (1) соответствует одностадийным реакциям, а также многостадийным процессам с одинаковыми энергиями активации. Прием, предложенный в [3], может быть применен также для сложных процессов с  $E \neq \text{const}$  в том случае, если стадии разделены достаточно большими температурными интервалами с тем, чтобы на каждом определенном участке экспериментальной (например, термографической) кривой кинетика могла описываться выражением (1) с соответствующими  $f(\eta)$  и  $E$ . Косвенным свидетельством многостадийности процесса с различными энергиями активации и существенным наложением стадий является монотонная зависимость эффективной энергии активации процесса от суммарной глубины превращения.

В связи с большим объемом расчетных операций кинетическую обработку результатов неизотермических экспериментов даже для одностадийных реакций целесообразно проводить с использованием ЭВМ. В случае же многостадийных процессов, сопровождающихся наложением стадий, определение кинетических параметров реакций без применения ЭВМ с достаточно высоким быстродействием принципиально невозможно.

Задача извлечения информации о кинетических константах реакции из имеющегося набора экспериментальных кривых относится к широкому классу так называемых «обратных задач», встречающихся во многих областях физики и химии.

Общий подход к решению этих задач состоит в том, что в рассмотрение вводится некоторая функция искомых параметров  $\Phi(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ , характеризующая степень отклонения экспериментальных и теоретических кривых, зависящих от этих параметров. Теоретические кривые рассчитываются для набора  $(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$  по определенной модели, выбор которой обусловливается физико-химическими представлениями о механизме процесса. Поскольку конечная цель состоит в нахождении таких параметров  $(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ , для которых рассчитанные теоретические кривые наилучшим образом приближаются к экспериментальным, естественно считать решением поставленной задачи тот набор значений  $(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ , который дает абсолютный минимум функции  $\Phi(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ . Известно, однако, что на вопрос о возможности и единственности решения «обратной задачи» в такой постановке в общем случае принципиально нельзя дать однозначный ответ. Достоверность решения определяющим образом зависит от степени соответствия выбранной теоретической модели реальному процессу, от диапазона изменения условий эксперимента<sup>1</sup> и измеряемых параметров и, кроме того, от малости найденного минимума уклонения функции  $\Phi$ . Величина последнего в свою очередь зависит как от правильности выбора модели, так и от точности измерения экспериментальных данных. Очевидно, что наиболее полный ответ может быть получен при анализе конкретных особенностей задачи. В предлагаемой работе представлены результаты применения рассмотренного выше метода к исследованию кинетики высокотемпературного разложения динитроксиэтилнитрамина (дины).

<sup>1</sup> Применительно к экспериментам по ДТА и ТГА сюда относятся не только вариации величины скорости линейного нагрева  $\omega$ , но также проведение опытов с существенно нелинейным нагревом (подробнее см. [1]).

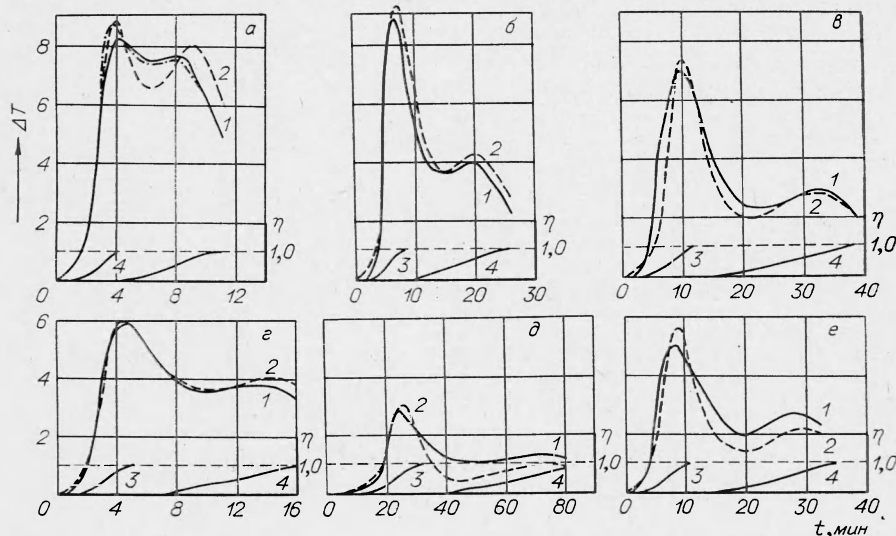
## Методика и результаты эксперимента

Изучение макрокинетики термического разложения дини проводилось термографическим методом с использованием предложенного ранее [4] приема сильного разбавления исследуемого вещества инертным. Операция «разбавления» осуществлялась путем механического смешения малой навески исходного вещества  $m \approx 10 \div 15$  мг с большим количеством порошкообразной окиси алюминия ( $M \sim 1,0 \div 1,5$  г). Смесь помещалась в ячейку-реактор термографической установки; в ячейке-этalone находилась навеска окиси алюминия аналогичной массы  $M$ . Применение сильного балластирования реагента теплопроводным и теплоемким инертном предотвращает самовоспламенение дини при повышенных температурах. Одновременно снижается пространственная неизотермичность в объеме ячейки-реактора, что дает возможность использовать для расчетов кинетики тепловыделения простое нестационарное уравнение теплового баланса (температура постоянна по сечению ячейки).

В процессе экспериментов непрерывно регистрировались температура ячейки реактора  $T$ , разность температур между ячейками  $\Delta T$  (сигнал ДТА) и температура внутренней стенки печи  $T_{\text{п}}$ . Перед началом экспериментов специальным опытом по линейному нагреву ячейки-этalone снималась зависимость отставания температуры ячейки от температуры печи при различных значениях  $\bar{T} = \frac{T + T_{\text{п}}}{2}$ . Обработка полученной кривой  $\Delta T = \Delta T(\bar{T})$  по формуле  $\alpha(\bar{T}) = CM\omega / S\Delta T(\bar{T})$  дает необходимую для расчетов температурную зависимость коэффициента теплоотдачи ячейки (здесь  $S$  и  $M$  — теплоемкость и масса ячейки;  $S$  — поверхность теплоотдачи). Кинетические эксперименты проводились в диапазоне скоростей линейного нагрева  $\omega = 0,8 - 12^\circ/\text{мин}$ . Типичные термограммы опытов, отличающиеся друг от друга величиной  $\omega$ , приведены на рисунке (сплошные кривые). Тепловой эффект брутто-процесса  $Q$ , рассчитанный согласно по формуле

$$Q = \frac{1}{m} \int_{t_0}^{\tau_k} \alpha(\bar{T}) S \cdot \Delta T d\tau, \quad (2)$$

слабо зависит от величины  $\omega$  и с разбросом менее 10% равен 1050 кал/г.



Сопоставление экспериментальных (1) и расчетных (2) термограмм термического разложения дини (3 — расчетная глубина превращения исходного вещества; 4 — расчетная глубина образования конечного продукта).

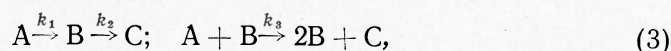
a — опыт 1; б — 2; в — 3; г — 7; д — 9; е — 10.

## Об особенностях термического разложения дины

Низкотемпературный распад дины при  $T = \text{const}$  широко изучался с использованием различных методик [5—7]. Большинство авторов отмечает, что кинетика процесса в значительной мере определяется фактором  $m/V$ , где  $m$  — масса вещества,  $V$  — объем реакционного сосуда. При малых величинах  $m/V$ , согласно данным [5], реакция протекает по мономолекулярному закону с  $E = 45$  ккал/моль. Увеличение  $m/V$  свыше 0,01 [6] приводит к самоускорению (автокатализу) процесса, энергия активации на начальной стадии равна 42 ккал/моль. Разложение протекает через стадию образования промежуточного продукта, в качестве которого, по данным химического анализа, выступает органическая кислота. В работе [7] исследовалось влияние внешнего давления на кинетику тепловыделения при разложении дины в диапазоне малых глубин превращения. С ростом давления от сотых долей атмосферы до  $p = 1$  атм энергия активации уменьшалась от 45 до 35 ккал/моль. Константа скорости при этом возрастала в несколько раз, что свидетельствует о проявлении в этих условиях автокатализа. Наконец, в предельном случае, когда разложение протекает без свободного объема и соответственно  $m/V = \xi$ , характер распада еще более осложняется [8]. На кривых  $\eta(\eta)$  появляется второй максимум; тепловой эффект — в полтора раза, а скорости разложения в сотни раз превосходят значения, соответствующие распаду при малых  $m/V$ . Совокупность приведенных данных позволяет согласиться с выдвинутым в упомянутой работе Светлова и Лурье предположением о стадийном характере распада дины. Ухудшение условий отвода из реакционной среды газообразных продуктов первой стадии распада, обусловленное увеличением фактора  $m/V$  (вплоть до  $m/V = \rho$ ) приводит к повышению давления в объеме. В соответствии с законом Генри растет растворимость газообразных продуктов в расплавленной дине, что, в свою очередь, увеличивает скорость образования промежуточного продукта.

Механическое разбавление дины большим количеством порошкообразного инертного материала затрудняет отвод газообразных продуктов, и, таким образом, можно предположить, что в наших опытах разложение также протекает стадийно. Указанием на это служит наличие двух четко выраженных пиков на полученных термограммах (см. рисунок).

С учетом изложенных выше данных в качестве исходной модели для расчета кинетических параметров высокотемпературного разложения дины была принята схема



которая выражает протекание последовательной реакции с автокатализом промежуточным продуктом.

### Методика и результаты расчета на ЭВМ

Кинетические уравнения, соответствующие схеме (3), имеют вид:

$$\begin{aligned} \dot{X}_A &= -k_1(T) X_A - k_3(T) X_A X_B, \\ \dot{X}_B &= k_1(T) X_A - k_2(T) X_B + k_3(T) X_A X_B, \\ \dot{X}_C &= k_2(T) X_B, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $X_A$ ,  $X_B$ ,  $X_C$  — концентрации исходного вещества А, промежуточного продукта В и конечного продукта С. Если ввести глубины превращения  $\eta_1 = 1 - X_A$ ,  $\eta_2 = X_C$  и исключить из (4)  $X_B$ , используя очевидное соот-

ношение  $X_A + X_B + X_C = 1$ , то система уравнений (4) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned}\dot{\eta}_1 &= k_1(T)(1 - \eta_1) + k_2(T)(1 - \eta_1)(\eta_1 - \eta_2), \\ \dot{\eta}_2 &= k_2(T)(\eta_1 - \eta_2).\end{aligned}\quad (5)$$

Соотношения (5) совместно с уравнением теплового баланса для сигнала ДТА —  $\Delta T$

$$CM(\Delta \dot{T}) = m(Q_1 \dot{\eta}_1 + Q_2 \dot{\eta}_2), \quad (6)$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$ , соответственно тепловые эффекты первой и второй стадии, образуют замкнутую систему уравнений для  $\eta_1(t)$ ,  $\eta_2(t)$ ,  $T(t)$ <sup>1</sup>. Искомыми параметрами в этой системе являются  $k_{10}$ ,  $E_1$ ,  $k_{20}$ ,  $E_2$ ,  $k_{30}$ ,  $E_3$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ .

В качестве меры отклонения теоретических  $\Delta T_T(t)$  и экспериментальных  $\Delta T(t)$  кривых была выбрана следующая функция искомых параметров:

$$\Phi(k_{i0}, E_i, Q_1, Q_2) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{m_k} \sqrt{\frac{\lambda_{kl}}{t_{k,l+1} - t_{k,l}} \int_{t_{k,l}}^{t_{k,l+1}} \left[ \beta \left( 1 - \frac{\Delta T_T^k}{\Delta T^k} \right)^2 + \gamma \left( 1 - \frac{\dot{\eta}_T^k}{\dot{\eta}} \right)^2 \right] dt}, \quad (7)$$

где  $\Delta T$  определяется по термограммам, а  $\dot{\eta}$  — обработкой термограмм по формуле

$$\dot{\eta} = \frac{1}{mQ} [CM(\Delta \dot{T}) + \alpha(\bar{T}) S\Delta T]. \quad (8)$$

Теоретические значения для скорости процесса  $\dot{\eta}_T$ , входящие в (7), определяются выражением

$$\dot{\eta}_T = \frac{Q_1 \dot{\eta}_1 + Q_2 \dot{\eta}_2}{Q}, \quad (9)$$

а соответствующие величины для теоретических разогревов ячейки-реактора  $\Delta T_T$  находятся интегрированием уравнения (6), в правую часть которого подставляется  $Q \cdot \dot{\eta}_T$ . Обозначения, использованные в (7):  $k$  — номер эксперимента;  $N$  — число опытов, участвующих в обработке;  $\beta$  и  $\gamma$  — веса отклонения функции и производной ( $\beta + \gamma = 1$ );  $m_k$  — число интервалов ( $t_{k,l}$ ,  $t_{k,l+1}$ ), на которые разбито полное время  $k$ -го эксперимента. В функцию  $\Phi$  входит среднее квадратическое отклонение для  $\Delta T$  и  $\dot{\eta}$  на каждом из таких интервалов со своим весом  $\lambda_{kl}$ . Смысл такой разбивки состоит в стремлении приблизить среднеквадратическую норму к равномерной и в возможности увеличить вес отклонения на некоторых участках кривой, которые малы, но важны для описания процесса (например, участок автокатализа).

Трудность задачи нахождения кинетических констант из экспериментальных термограмм стадийного процесса в значительной степени связана с тем, что изменение разогрева  $\Delta T(t)$  определяется суммарным влиянием нескольких кинетических членов, вариация которых на практике зависит не от конкретных значений кинетических констант, но от некоторой их комбинации. В связи с этим в качестве параметров, по ко-

<sup>1</sup> Как указывалось выше, в процессе опыта параллельно с сигналом ДТА фиксируется изменение во времени температуры ячейки-реактора  $T(t)$ .

торым проводилась минимизация  $\Phi$ , кроме величин  $Q_1$  и  $Q_2$ , использовались комбинации констант  $\hat{E}_i = \frac{E_i}{RT^*}$  и  $\hat{k}_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT^*}\right)$ , где  $T^*$  — некоторая постоянная, характерная для данного опыта температура. В рассматриваемых ниже расчетах за величину  $T^*$  принималась «температура начала разложения», иными словами температура, при которой узел регистрации термографа начинал фиксировать отклонение сигнала ДТА от нулевой линии.

Таблица 1

№ опытов	$\omega$ , град/мин	$T$ , °К
1	12,0	434,5
2	4,0	432,0
3	2,3	430,0
4	0,8	421,2
5	0,6	416,2
6	10,0	420,8
7	5,0	441,8
8	1,6	423,1
9	0,8	418,4
10	1,6	434,2

Обработке были подвергнуты две серии экспериментов (1—5 и 6—10), исходные данные которых приведены в табл. 1.

Вначале для каждого из пяти первых опытов были определены константы  $\hat{k}_i$ ,  $\hat{E}_i$ ,  $Q_1$  и  $Q_2$ , дающие наилучшее приближение для данного отдельного опыта ( $N=1$ ). В пределах каждого конкретного эксперимента расчетная кривая  $\Delta T_r(t)$  очень близка к опытной термограмме (см., например, кривые 1 и 2 на рисунке, а). Вместе с тем сопоставление между собой данных, полученных при обработке различных опы-

тов (табл. 2), показывает, что сходимость соответствующих величин отсутствует. Существенно, что, если различия в  $\hat{k}_i$ , до некоторой степени могут быть связаны с различием величин  $T^*$ , изменения в  $\hat{E}_i$  с вариацией  $T^*$  (табл. 1) должны быть ничтожны. Отмеченный факт получает простое объяснение, если учесть, что в зависимости от условий опыта (в данном случае от величины темпа нагрева  $\omega$ ) относительное влияние той или иной константы на характер кривой  $\Delta T(t)$  изменяется. В связи с этим сколько-нибудь надежное определение констант всех трех стадий процесса из одного опыта является невозможным.

Затем была проведена минимизация  $\Phi$  по парам экспериментов ( $N=2$ ) первой серии: первый опыт с каждым из остальных. Результаты приведены в табл. 3. Можно заметить, что константы, определенные по парам 1—3, 1—4, 1—5, существенно ближе между собой, чем в первом случае (см. табл. 2), однако они по-прежнему сильно отличаются от значений, найденных по паре 1—2. Последний результат связан с тем, что опыты 1 и 2 проведены при наиболее высоких темпах нагрева в пределах данной серии экспериментов, в связи с чем совместное рассмотрение двух термограмм добавляет мало полезной информации по сравнению с анализом каждой кривой в отдельности.

Дополнительные расчеты показали, что увеличение числа опытов,

Таблица 2

Параметры	№ опытов				
	1	2	3	4	5
$\hat{k}_1$ , 1/с	0,0217	0,0025	0,0124	0,0024	0,001
$\hat{E}_1$ , 1/град	0,096	0,196	0,14	0,196	0,16
$\hat{k}_2$ , 1/с	0,0121	0,0080	0,0048	0,0027	0,0032
$\hat{E}_2$ , 1/град	0,0507	0,0447	0,0447	0,0467	0,037
$\hat{k}_3$ , 1/с	0,094	0,0755	0,10	0,033	0,175
$\hat{E}_3$ , 1/град	0,094	0,11	0,05	0,06	0,006
$Q_1$ , кал/г	429,6	438,6	468	402,9	338,1
$Q_2$ , кал/г	457,7	536,6	673	685,7	884,8
$\Phi$	0,03	0,12	0,16	0,15	0,12

Таблица 3

Параметры	№ опытов			
	1; 2	1; 3	1; 4	1; 5
$\hat{k}_1$	0,00545	0,0123	0,01745	0,01145
$\hat{E}_1$	0,185	0,135	0,125	0,15
$\hat{k}_2$	0,0012	0,0020	0,002	0,0015
$E_2$	0,0827	0,0781	0,0807	0,0827
$\hat{k}_3$	0,001	0,235	0,073	0,204
$\hat{E}_3$	0,07	0,03	0,04	0,00
$Q_1$	500,5	470,5	451,5	450,5
$Q_2$	423,4	454,6	458,4	583,4
$\Phi$	0,12	0,12	0,12	0,15

участвовавших в спуске, не приводит к существенному улучшению приближения, оцениваемому по минимально достигаемой величине  $\Phi$ , хотя разброс в значениях констант несколько уменьшается. Наиболее удовлетворительные результаты были получены после следующего изменения тактики спуска. В качестве исходной была выбрана точка, полученная при спуске по существенно отличающимся по параметру  $\omega$  опытам 1 и 4. Как отмечалось выше, теоретическая кривая, рассчитанная по этой паре, хорошо описывает остальные термограммы первой серии опытов. Кроме того, энергия активации первой стадии, определенная в этом расчете ( $E=47$  ккал/моль,  $\hat{E}=0,125$ ), хорошо согласуется со значением  $E=45$  ккал/моль, полученным в экспериментах без заметного автокатализа [5, 7]. При этом значении  $E$  проводились дальнейший спуск и уточнение параметров по опытам 7,9 — экспериментам второй серии, также достаточно сильно отличающимся темпом нагрева (см. табл. 1).

Окончательное уточнение константы  $E$  проводилось на заключительной стадии спуска. Полученные значения констант приведены в табл. 4. Убедительным доводом в пользу надежности этих констант является тот факт, что теоретические кривые, рассчитанные по этим константам для всех опытов, не привлекавшие для их нахождения, совпадают с экспериментальными кривыми не хуже (см. рис., *a, б, в, с*), чем для опытов 7,9 (*г, д*), использованных при спуске.

Рассматривая в целом полученные результаты, надо отметить, что важнейшим условием получения правильных значений констант является использование опытов, соответствующих существенно различным темпам нагрева. Успех результата спуска существенно зависит от выбора нормы отклонения и от тактики спуска. Знание приближений для некоторых констант упрощает задачу отыскания всего набора. Целесообразным является привлечение экспериментальных данных, полученных изотермическим и другими методами.

Таблица 4

Параметры	Значение
$k_{10}$ , 1/с	$1,1 \cdot 10^{18}$
$E_1$ , кал/моль	43800
$k_{20}$ , 1/с	$4,3 \cdot 10^9$
$E_2$ , кал/моль	28600
$k_{30}$ , 1/с	$4,3 \cdot 10^{11}$
$E_3$ , кал/моль	28700
$Q_1$ , кал/г	462,5
$Q_2$ , кал/г	487
$\Phi$	0,22

Поступила в редакцию  
9/XI 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, ФГВ, 1973, 9, 1.
2. H. I. Boghardt, F. Daniels. J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 41.
3. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова. ЖФХ, 1967, 41, 1.

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 быстропотекающие 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<sup>-4</sup>% [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

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

откуда

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