

(образцы имели гладкую поверхность и не содержали легколетучих компонентов).

Следует отметить, что у веточек, расположенных на поверхности слоя хвои, также наблюдается явление предельного диаметра. Однако предел горения в этом случае может быть обусловлен не только изменением режима теплообмена, но и влиянием влагосодержания горючего материала. Видимо, обе эти причины, а также обугливание материала, приводят к тому, что даже при верховых лесных пожарах сгорают веточки, у которых диаметр не превышает 7 мм [9].

Поступила в редакцию
19/VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Михеев. Основы теплопередачи. М., Госэнергоиздат, 1956.
2. А. И. Сухинин, Э. В. Конев. В сб. «Вопросы лесной пирологии». Красноярск, Институт леса и древесины СО АН СССР, 1972, с. 7.
3. Э. В. Конев. В сб. «Вопросы лесной пирологии». Красноярск, Институт леса и древесины СО АН СССР, 1970, с. 220.
4. Э. В. Конев. В сб. «Вопросы лесной пирологии». Красноярск, 1972, с. 52.
5. Э. В. Конев, Р. В. Исаков. В сб. «Вопросы лесной пирологии». Красноярск, Институт леса и древесины СО АН СССР, 1972, с. 103.
6. С. Э. Хайкина. ЖТФ, 1938, 8, 53.
7. Л. С. Эйгенсон. Докл. АН СССР, 1940, 26, 5.
8. В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел. Теплопередача. М., «Энергия», 1969.
9. Н. П. Курбатский. В сб. «Вопросы лесной пирологии». Красноярск, Институт леса и древесины СО АН СССР, 1970, с. 5.

УДК 661.666.4.002.2

ОБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА ПРИ НЕПОЛНОМ ГОРЕНИИ БЕНЗОЛА

В. Ф. Суровикин, А. В. Рогов, Л. В. Вершинин

(Омск)

В литературе широкое признание и экспериментальное подтверждение находит «зародышевая» теория образования сажевых частиц [1—15]. Существуют различные представления о химическом механизме образования зародышей. В ряде исследований высказано предположение о цепной природе этого процесса [1, 2, 8, 9, 11]. Предложено аналитическое описание процесса образования сажевых частиц с позиций разветвленного цепного процесса с квадратичными обрывами [1, 2, 8, 9].

В работах [1, 8—10] показано, что выделение углерода в пламени протекает очень быстро, взрывообразно, кривая скорость образования частиц — время имеет резкий максимум. Высокая скорость выделения углерода затрудняет экспериментальное исследование, что приводит к разноречивым данным о механизме процесса. Следует также подчеркнуть, что большинство опубликованных данных относится к исследованиям, проводимым в диффузионном факеле.

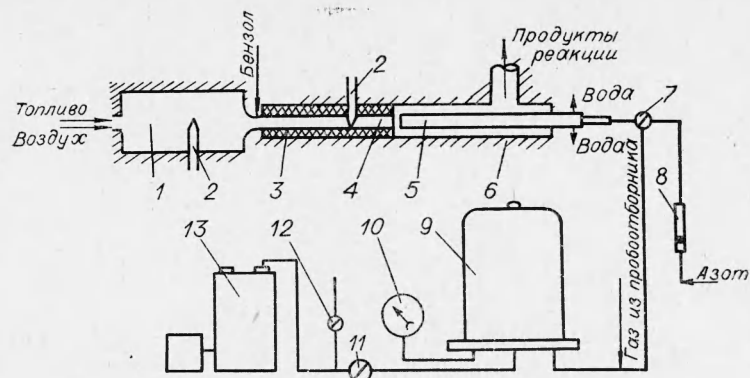


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по изучению кинетики образования сажевых частиц.

1 — камера сгорания; 2 — платинородий-платиновые термомпары; 3 — съемные высокоглиноземистые втулки $\varnothing 13 \cdot 10^{-3}$ м; 4 — зона реакции; 5 — вакуумный водоохлаждаемый пробоотборник (рис. 2); 6 — огневой слой из высокоглинозема с тепловой изоляцией гранулированной сажей; 7 — вакуумный кран; 8 — ротаметр РС-3; 9 — вакуумный пост; 10 — вакуумметр; 11—13 — вакуумные насосы.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению образования дисперсного углерода при разложении бензола в высокоскоростной струе газов полного сгорания в условиях, когда диффузионные искажения практически не имеют места.

Методика эксперимента. Схема установки и конструкция отборника приведены на рис. 1, 2. Отборник устанавливался навстречу потоку продуктов реакции по его оси. Это давало возможность отбирать продукты реакции из любого сечения по длине реакционной трубки. Скорость движения газов в реакционной трубке составляла 300 м/с, что позволяло проводить отбор проб через интервалы времени порядка долей миллисекунды. До момента отбора пробы в пробоотборник подавался азот. При отборе пробы переключением кранов прекращалась подача азота и отборник сообщался с вакуумом. Благодаря этому достигалась высокая скорость закалки пробы и хорошая воспроизводимость опытов [16, 17].

В каждом фиксированном положении отборника и соответственно для каждого значения времени контакта (время от подачи сырья в реакционную трубку до закалки продуктов реакции в пробоотборнике) измерялась концентрация образовавшейся сажи в газе C' (кг/м³) и ее удельная поверхность S (м²/кг) по электронному микроскопу, методом БЭТ и кинетическим методом.

Опыты проводились при постоянной концентрации бензола в газах (4,3 об. %). Регулирование температуры в зоне реакции при постоян-

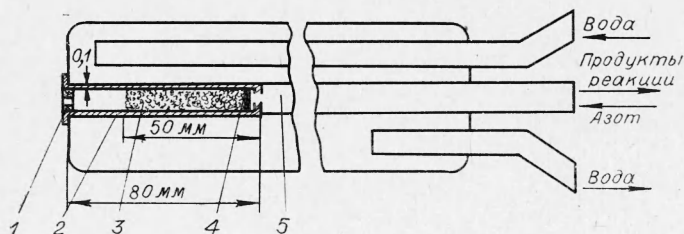


Рис. 2. Схема пробоотборника.

1 — шайба с калиброванным отверстием $\varnothing 9 \cdot 10^{-4}$ м; 2 — фильтр-патрон из отожженной фольги бериллиевой бронзы; 3 — стекловата; 4 — сетка 014К; 5 — медная трубка $\varnothing 6 \cdot 10^{-3}$ м.

ном расходе бензола достигалось присадкой кислорода в газы полного горения.

Экспериментальные результаты. При разложении бензола в продуктах полного горения топлива подтвердилось обнаруженное в работах [1, 8, 18, 19] наличие значительного индукционного периода и следующее за ним лавинообразное нарастание концентрации сажевых частиц (рис. 3), которое затухает через некоторое время. Интервал времени от появления частиц до момента достижения максимальной их концентрации есть время образования сажевых частиц Δt . Концентрация сажевых частиц N в реакционном газе определялась по формуле [1]

$$N = 3,1 \cdot 10^4 \cdot S^3 \cdot C^7.$$

Кинетическая кривая концентрации частиц $N(t)$ и полученная графическим дифференцированием кривая скорости образования частиц — время $v(t)$ имеют характерный вид, отмечавшийся ранее [8—10].

Во всем исследованном диапазоне температур идет выделение сажи. Дисперсность и максимальная концентрация сажевых частиц находятся в сильной зависимости от температуры процесса (рис. 4). Микрофотографии образцов сажи из начальной и конечной стадий процесса обнаруживают различие в форме углеродных частиц (рис. 5). Рис. 5, а соответствует точке А, рис. 5, б — точке В кривой $N(t)$ на рис. 3. Сажевые частицы, отобранные в точке А, содержат много неразложившихся углеводов, удаляющихся при промывке сажи растворителями, в результате чего обнаруживаются бесформенные углеродные структуры. Частицы, отобранные в точке В, имеют сформировавшуюся форму.

Зависимость концентрации сажевых частиц от концентрации бензола в реакционном газе представлена в табл. 1. При постоянной температуре процесса концентрация сажевых частиц в реакционном газе

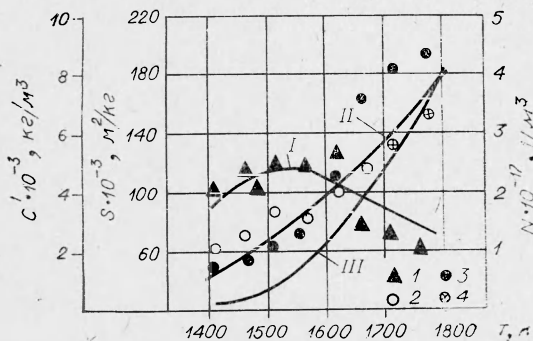


Рис. 4. Зависимость выхода (I), удельной поверхности сажи (II) и концентрации сажевых частиц (III) от температуры.

1 — выход сажи; 2 — удельная поверхность сажи, определенная кинетическим методом; 3 — по БЭТ; 4 — электронный микроскоп.

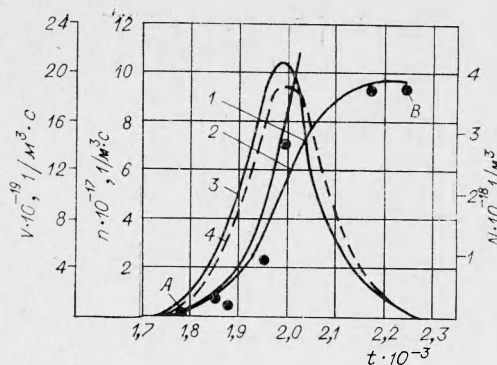


Рис. 3. Кинетические кривые образования радикалов-зародышей и сажевых частиц. $T = 1508$ К.

1 — концентрация радикалов-зародышей; 2 — концентрация сажевых частиц; 3 — скорость образования сажевых частиц, полученная графическим дифференцированием кривой 2; 4 — аппроксимация функции скорость — время кривой Гаусса; А и В — опыты с микрофотографиями.

не зависит от исходной концентрации бензола. При этом средний диаметр сажевых частиц d увеличивается с ростом концентрации бензола. Эти результаты полностью подтверждают данные, полученные при разложении толуола [19], и хорошо коррелируют с результатами работ [18, 20].

Экспериментально наиболее надежно во всем исследованном диапазоне температур определяется конечная концентрация частиц N_{\max} . Время образования сажевых частиц было измерено

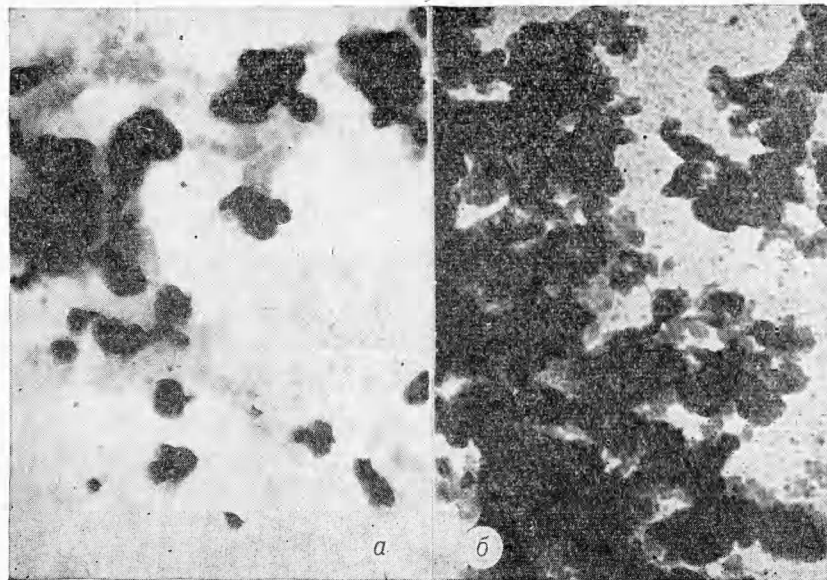


Рис. 5. Микрофотографии сажи ($\times 90\ 000$).

экспериментально только для одного значения температуры (1508 К). Соответствующая этой температуре средняя скорость образования частиц

$$v_{\text{ср}} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} v(t) dt}{t_2 - t_1} = \frac{N_{\text{max}}}{\Delta t}.$$

Приняв, что эффективная энергия активации образования сажевых частиц неизменна с температурой и равна 418,7 кДж/моль [8, 19], находилась средняя скорость образования частиц при различных температурах

$$\ln v_{\text{ср}} = \ln v'_{\text{ср}} + \frac{E_{\text{с.ч}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (1)$$

а затем по уравнению

$$\Delta t = \frac{N_{\text{max}}}{v_{\text{ср}}} \quad (2)$$

определялась величина Δt . Найденная таким способом зависимость Δt

Таблица 1

Зависимость концентрации сажевых частиц от концентрации бензола в реакционном газе при различной температуре

$T, \text{ К}$	Концентрация бензола, об. %	$d \cdot 10^{-10}, \text{ м}$	$N_{\text{max}} \cdot 10^{16}, \text{ 1/м}^3$
1573	1,6	229	9,1
	2,2	256	8,7
	2,9	276	8,9
	4,3	373	9,0
1723	1,7	156	28
	2,9	191	29,5
	4,3	232	28

от температуры (рис. 6) удовлетворительно описывается уравнением

$$\Delta t = 5,3 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(\frac{27800}{T}\right). \quad (3)$$

Величины N_{max} и Δt были использованы для построения кинетических кривых образования сажевых частиц при различных температурных условиях. Обратимся к рис. 7.

Кривую $v(t)$ можно рассматривать как симметричную

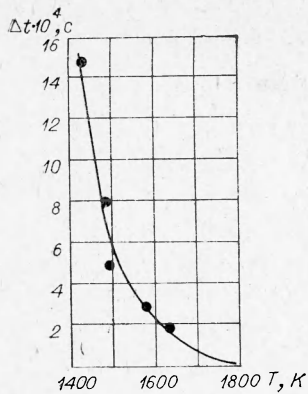


Рис. 6. Температурная зависимость времени образования сажевых частиц.

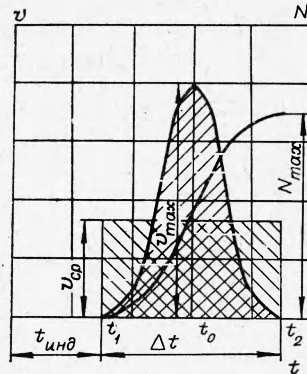


Рис. 7. Схема кинетики процесса образования сажевых частиц.

относительно оси ординат, если перенести начало отсчета времени в t_0 , обратив t_0 в нуль. При этом $t_2 - t_1 = \Delta t$. Поскольку $t_1 = -t_2$, то $t_2 = \frac{\Delta t}{2}$, а $t_1 = -\frac{\Delta t}{2}$.

Аппроксимируем кривую $v(t)$ кривой Гаусса

$$v(t) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}}, \quad (4)$$

где A и σ — некоторые постоянные. Заметим, что в теории вероятностей σ имеет смысл среднеквадратичного отклонения

$$\begin{aligned} \int_{-\frac{\Delta t}{2}}^{\frac{\Delta t}{2}} v(t) dt &= \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\frac{\Delta t}{2}}^{\frac{\Delta t}{2}} e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} \cdot dt = \frac{2A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^{\frac{\Delta t}{2}} e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} \cdot dt = \\ &= A \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\frac{\Delta t}{2\sigma}} e^{-\frac{u^2}{2}} \cdot du = A \cdot \Phi\left(\frac{\Delta t}{2\sigma}\right) = N_{\max}, \end{aligned}$$

где произведена замена переменной по формуле $t = \sigma \cdot u$, а $\Phi(x)$ есть специальная функция (интеграл вероятности)

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x e^{-\frac{u^2}{2}} \cdot du.$$

Постоянная A имеет смысл площади бесконечной фигуры, расположенной под кривой Гаусса. Учитывая графический смысл постоянных A и N_{\max} и известное из теории вероятностей практическое «правило трех сигма», можно с достаточной точностью считать, что при $\Delta t = 6\sigma$:

$$\Phi\left(\frac{\Delta t}{2\sigma}\right) = \Phi(3) = 0,9973 \approx 1.$$

Отсюда получаем

$$A = N_{\max} \quad (5)$$

и

$$\sigma = \frac{\Delta t}{6}. \quad (6)$$

Из уравнения (4) имеем

$$v_{\max} = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}}. \quad (7)$$

Учитывая (5) и (6), получим

$$v_{\max} - \frac{6N_{\max}}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta t} = 2,4 \frac{N_{\max}}{\Delta t}.$$

Таким образом, получена аналитическая связь между максимальной скоростью образования сажевых частиц, максимальной концентрацией частиц в газе и временем образования частиц, что позволяет по двум известным определить третью величину.

Для построения кривой $v(t)$ подставим (6) и (7) в (4), тогда

$$v(t) = v_{\max} \cdot e^{-\frac{18t^2}{(\Delta t)^2}}$$

или

$$v(t) = 2,4 \frac{N_{\max}}{\Delta t} \cdot e^{-\frac{18t^2}{(\Delta t)^2}}.$$

Сопоставление кривой скорость образования частиц — время, полученной по уравнению Гаусса, с экспериментальной кривой $v(t)$, полученной при $T=1508$ К (см. рис. 3), показывает хорошую сходимость и подтверждает возможность аппроксимации функции $v(t)$ кривой Гаусса.

По величинам Δt и N_{\max} с помощью аналитической зависимости были построены кривые $N(t)$ и $v(t)$ в исследованном диапазоне температур и использованы для дальнейших расчетов вместе с кривыми, полученными непосредственно из опыта.

Имея из опыта температурную зависимость индукционного периода $t_{\text{инд}} = 1,37 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{21400}{t}\right)$ в совокупности с данными $N(t)$ и $v(t)$, оказалось возможным определить кинетическую закономерность образования активных частиц — радикалов-зародышей. Для этого было использовано аналитическое описание, предложенное в работе [2]. Скорость образования сажевых частиц связана с концентрацией радикалов-зародышей n уравнением

$$\frac{dN}{dt} = (a - b \cdot N) \cdot n, \quad (8)$$

где a и b — коэффициенты. Физический смысл коэффициента a связан с константой скорости образования частиц и обратная его величина имеет смысл периода индукции, т. е. $a = \frac{1}{t_{\text{инд}}}$. При $t = t_{\text{инд}}$ $\frac{dN}{dt} = 0$, $a = b \cdot N_{\max}$ и $b = \frac{a}{N_{\max}}$. Подставив выражения a и b в уравнение (8) и разрешив его относительно n , получим

$$n = \frac{\frac{dN}{dt}}{\left(\frac{1}{t_{\text{инд}}} - \frac{t_{\text{инд}}}{N_{\max}} \cdot N\right)} = \frac{\frac{dN}{dt} \cdot t_{\text{инд}}}{\left(1 - \frac{N}{N_{\max}}\right)}. \quad (9)$$

По уравнению (9), используя экспериментальные величины $t_{\text{инд}}$, N_{\max} и кривые $N(t)$ и $v(t)$, были получены зависимости $n(t)$ для раз-

личных температур процесса. В качестве примера на рис. 3 приведена кривая $n(t)$ при температуре 1508 К. Поскольку исследуются активные частицы, для описания начальных ветвей полученных кривых использовалось уравнение Семенова для активных частиц в цепных процессах

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g) \cdot n, \quad (10)$$

где n_0 — скорость самопроизвольного образования радикалов-зародышей, $(f - g)$ — разность коэффициентов линейного разветвления и обрыва.

Для описания начальных ветвей кривых $N(t)$ было использовано уравнение скорости образования частиц, выраженное суммой двух членов, первый из которых — постоянная скорость самопроизвольного образования частиц v_0 , а второй член, учитывающий размножение частиц пропорционально числу уже существующих, есть произведение коэффициента размножения F на число N [21]

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + F \cdot N. \quad (11)$$

Это уравнение хорошо описывает начальные ветви экспериментальных кривых.

Поскольку при $t = t_{\max}$ уравнение (9) есть неопределенность типа $0:0$, для расчета констант процесса образования радикалов-зародышей использованы начальные участки кривой $n(t)$, имеющие физический смысл. Исходя из зависимости n_0 от температуры (рис. 8), по температурному коэффициенту была найдена величина энергии активации образования радикалов-зародышей. Кроме того, энергию активации рассчитывали по уравнению скорости мономолекулярного распада:

$$n_0 = 10^{13} \cdot N_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (12)$$

где N_0 — концентрация молекул углеводорода в реакционном газе. Найденные значения констант и величины энергии активации приведены в табл. 2. Опытные значения $t_{\text{инд}}$ позволили также оценить молекулярно-кинетическим расчетом размер зародыша сажевой частицы.

Число соударений молекулы бензола с другими молекулами определялось по уравнению

$$z = \pi \cdot \sigma_t^2 \cdot \left(\frac{8RT}{\pi \cdot M}\right)^{1/2} \cdot N_0. \quad (13)$$

Здесь σ_t — кинетический диаметр молекулы бензола, M — приведенная молекулярная масса. Число активных соударений составляет

$$z_A = z \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где E — брутто-энергия активации индукционного периода, которая составляет 126 кДж/моль.

Полное число соударений, приводящих к образованию зародыша

$$z_{\text{полн}} = z_A \cdot t_{\text{инд}},$$

а масса зародыша

$$p = 6 \cdot m_c \cdot (z_{\text{полн}} + 1),$$

где m_c — масса атома углерода.

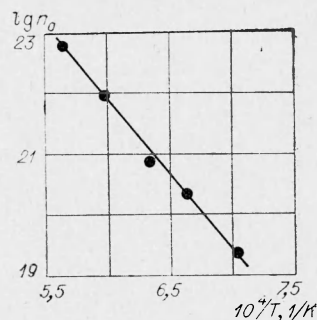


Рис. 8. Температурная зависимость начальной скорости образования радикалов-зародышей.

Таблица 2

Энергия активации процесса образования радикалов-зародышей, размеры зародышей и константы уравнений (10), (11)

Т, К	$N_0 \cdot 10^{-22}$, $1/\text{м}^3$	$N_{\text{max}} \cdot 10^{-16}$, $1/\text{м}^3$	Число соударений молекул для образования зародышей	$d \cdot 10^{-10}$, м	n_0	$f-g$	v_0	F	E, кДж/моль	
									по уравнению (12)	по Аррениусу
1423	21,8	1,6	21,6	14,0	$2,05 \cdot 10^{19}$	$7,64 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^{17}$	$6,7 \cdot 10^3$	465	—
1508	20,7	3,85	13,5	12,2	$2,2 \cdot 10^{20}$	$1,95 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^{18}$	$1,85 \cdot 10^4$	460	—
1573	19,8	9,0	12,4	11,8	$5,9 \cdot 10^{20}$	$4,27 \cdot 10^4$	$1,65 \cdot 10^{19}$	$3,6 \cdot 10^4$	469	477
1673	18,7	20,5	9,5	10,8	$8,75 \cdot 10^{21}$	$1,23 \cdot 10^5$	$1,08 \cdot 10^{20}$	$1,24 \cdot 10^5$	460	—
1773	17,3	34,8	7,3	10,0	$7,45 \cdot 10^{22}$	$4,23 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^{21}$	$2,9 \cdot 10^5$	452	—

Принимая плотность зародышей сажевых частиц равной плотности частиц, можно определить размер зародышей. Результаты расчета приведены в табл. 2. С ростом температуры процесса уменьшается число активных соударений молекул, приводящих к образованию зародыша, и соответственно уменьшается размер зародышей сажевых частиц. Одновременно с ростом температуры уменьшается и время образования сажевых частиц и их размер.

Обсуждение результатов. Наиболее интересна выявленная картина изменения концентрации радикалов-зародышей в начальные моменты времени.

Лавинообразное нарастание концентрации радикалов-зародышей можно объяснить разветвленным характером протекания этого процесса. Каждый появившийся радикал способствует возникновению большого количества новых радикалов. Однако имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы раскрыть механизм этого разветвления. Наличие индукционного периода, по-видимому, обусловлено необходимостью накопления в системе активных частиц радикалов-зародышей, при взаимодействии которых друг с другом, а также с молекулами исходного углеводорода образуются зародыши сажевых частиц. Как показали молекулярно-кинетические расчеты, основанные на экспериментально измеренных величинах периода индукции, размеры зародышей сажевых частиц экспоненциально уменьшаются с ростом температуры процесса.

Следует отметить хорошую сходимость значений энергии активации образования радикалов-зародышей, полученных по уравнению скорости мономолекулярного распада и по температурному коэффициенту, чего не наблюдалось в работах [8, 11], так как в них рассматривались не активные частицы процесса, а конечные сформировавшиеся сажевые частицы. Неправомерность такого подхода вытекает из сопоставления констант n_0 и v_0 (табл. 2). Скорость самопроизвольного образования радикалов-зародышей на 1—2 порядка превышает начальную скорость образования сажевых частиц.

Концентрация радикалов-зародышей в системе значительно больше концентрации образовавшихся в ходе процесса сажевых частиц. Это подтверждается результатами исследований микроструктуры сажевых частиц путем прямого наблюдения на электронных микроскопах с высокой разрешающей способностью [22—24], где показано, что частицы печной сажи образуются в результате ассоциации 3—5 зародышей и их последующего совместного роста.

Высокое значение энергии активации образования радикалов-зародышей (460—480 кДж/моль) говорит о том, что эта стадия является энергетически наиболее трудной стадией процесса и она определяет величину энергии активации всего процесса. Сопоставляя полученный результат со значением энергии активации 142 кДж/моль, полученным в работе [25], можно предположить, что авторы данной работы определили энергию активации индукционного периода, а не образования сажевых частиц. Значительно более высокая величина энергии активации образования радикалов-зародышей (710 кДж/моль), полученная в работе [26], вероятно, объясняется большой погрешностью в определении температурного коэффициента, так как диапазон температур, в котором она определялась, составляет всего 60°. Энергия активации образования радикалов-зародышей из бензола (431 кДж/моль), найденная расчетом в работе [27], несколько ниже полученного нами результата, что связано, по-видимому, с недостаточной строгостью принятых в расчете допущений.

Поскольку энергия активации образования радикалов-зародышей имеет промежуточное значение между энергиями разрыва связей C—H и C—C, можно предположить, что радикалы-зародыши образуются как при отрыве атома водорода, так и в результате разрыва бензольного кольца. Отсутствие зависимости между концентрацией сажевых частиц в реакционном газе и исходной концентрацией бензола позволяет сделать вывод о том, что брутто-процесс образования сажевых частиц имеет нулевой порядок по концентрации разлагаемого углеводорода.

С позиций разветвленного процесса с квадратичными обрывами это можно объяснить тем, что с ростом концентрации молекул бензола в объеме, с одной стороны, растет концентрация радикалов-зародышей, а с другой — возрастает вероятность их столкновения друг с другом и захвата их растущими частицами. В итоге приращение числа радикалов-зародышей компенсируется увеличением интенсивности их уничтожения на поверхности растущих частиц, и концентрация образовавшихся сажевых частиц остается постоянной.

Анализ температурной зависимости времени образования частиц Δt показывает, что при $T=3650$ К оно становится соизмеримым с временем свободного пробега. Зародыш может образоваться, исходя из данного рассмотрения, при соударении только двух молекул бензола. Удельная поверхность образующихся частиц при этом в пределе стремится к 10^6 м²/кг. Из этих соображений при $T > 3650$ К следует ожидать другого механизма процесса с возможным образованием углеродного пара.

На основании проведенного исследования могут быть сделаны следующие выводы.

1. Образованию сажевых частиц предшествует появление активных частиц радикалов-зародышей, концентрация которых на два порядка выше концентрации сажевых частиц. Скорость самопроизвольного образования радикалов-зародышей также на 1—2 порядка выше начальной скорости образования сажевых частиц.

2. Энергия активации образования радикалов-зародышей при разложении бензола составляет 460—480 кДж/моль. Это показывает, что радикалы-зародыши образуются как при отрыве водорода, так и при распаде бензольного кольца.

3. Размеры зародышей сажевых частиц имеют порядок 10^{-9} м и уменьшаются с ростом температуры процесса.

4. Временная функция скорости образования сажевых частиц может быть аппроксимирована кривой Гаусса.

Поступила в редакцию
27/VI/1974

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Теснер. Образование углерода из углеводов газовой фазы. М., «Химия», 1972.
2. П. А. Теснер, В. Г. Кнорре. ФГВ, 1970, 6, 6.
3. P. F. Jessen, A. G. Gaydon. 12-th Symp. (Inter.) Combust., The Combust. Inst., Pittsburgh, 1968.
4. K. H. Homann, H. G. Wagner. 11-th Symp. (Inter.) on Combust., The Combust. Inst., Pittsburgh., 1967.
5. U. Bonne, K. H. Homann, H. G. Wagner. 10-th Symp. (Inter.) Combust., Pittsburgh, 1965.
6. Г. Б. Пальмер, Ч. Ф. Кюллис. В сб. «Химические и физические свойства углерода». Под ред. Ф. Уокера. М., «Мир», 1969.
7. S. Cozzi, D. Cadorn. Comb. Sci. Technol., 1972, 5, 5.
8. В. Ф. Суrowикин, П. А. Теснер. Газовая промышленность, 1965, 5.
9. P. A. Tesner, T. D. Snegiriova, V. G. Knorre. Comb. and Flame, 1971, 17, 253.
10. M. W. Thring. Comb. Sci. Technol., 1972, 5, 5.
11. В. Ф. Суrowикин. В сб. «Производство и свойства углеродных саж». Омск, Зап. Сиб. кн. изд-во, 1972.
12. A. Feugier. Rev. Inst. Fr. Petrol., 1969, 24(11), 1374.
13. J. B. Howard. 12-th Symp. (Inter.) Combust., The Combust. Inst., Pittsburgh, 1968.
14. W. G. Parker, H. G. Wolfhard. J. Chem. Soc., 1950, 2038.
15. А. Г. Амелин. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М., «Химия», 1965.
16. R. M. Fristrom. Exper. Methods in Comb. Research Agard., 1961, 39, 6.
17. М. М. Гильбурд, Ф. Б. Моин. Кинетика и катализ, 1967, 8, 261.
18. G. Prado, A. Eckhardt, J. Lahaye. C. R. Acad. Sci., Paris, 1970, 271.
19. В. Ф. Суrowикин. Канд. дисс., ВНИИГАЗ, М., 1965.
20. G. Prado, J. Lahaye. Comptes rendus, 1972, 274, Serie C, 569.
21. W. E. Garner, H. R. Hailes. Proc. Roy. Soc., A139, 576; Б. Дельмон. Кинетика гетерогенных реакций. М., «Мир», 1972.
22. P. A. Marsh, A. Voeta. o. Carbon, 1971, 9, 797.
23. D. Rivin. Rubber Chem. and Technol., 1971, 44, 2.
24. K. A. Burgess, C. E. Scott, W. H. Hess. Rubber World, 1971, 164, 2.
25. R. C. Millikan. J. Phys. Chem., 1962, 66, 5.
26. P. A. Tesner, E. J. Tsygankova. a. o. Comb. and Flame, 1971, 17, 3.
27. Л. П. Гилязетдинов. Химия твердого топлива, 1972, 3.

УДК 536.46+662.61

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ МЕТАНО-КИСЛОРОДНОГО ПЛАМЕНИ

В. Я. Басевич, С. М. Козарко, В. С. Посвянский

(Москва)

Важной задачей теории горения является установление механизма реакций в зоне пламени. Из распространенных топлив, по-видимому, только для водорода с кислородом имеется согласие в отношении основных стадий процесса горения. Для более сложных реакций, в частности высокотемпературного окисления метана, предложено несколько различных схем, имеющих, правда, и общие черты. В настоящее время необходима всесторонняя проверка предложенных схем на основе экспериментального материала, относящегося к самым разнообразным экспериментальным условиям.

В работах [1, 2] был предложен механизм горения метана, где он проверялся для условий самовоспламенения. При совместном решении уравнений баланса тепла и вещества с учетом теплопроводности и диффузии кинетический механизм может быть распространен и на условия