

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 543.825.3 : 542.921.4 : 539.215.4

ЧЕМ ОБЪЯСНЯЕТСЯ ПАДЕНИЕ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ЧАСТИЦ САЖИ?

П. А. Теснер

(Москва)

В работе [1] измерены скорости образования частиц w сажи и их роста по высоте плоского пламени этилена. При этом наблюдалось быстрое снижение величины w (за 2,5 мс она падает до нуля). Автор задает вопрос: «Чем объясняется падение скорости образования частиц?»

В [1] предполагается, что активными частицами, которые ведут к сажеобразованию, являются богатые энергией частицы, образующиеся при незначительной концентрации кислорода. В [2] зародышами сажевых частиц названы «химические ионы», получающиеся во фронте пламени. Херис и Калькот считают, что зародыши — это частички, рождение которых связано с наличием фронта пламени, и, следовательно, прекращение образования частиц сажи объясняется гибелью и истощением этих активных частиц.

Можно предложить другой ответ на вопрос Хериса.

В работах [3, 4] показано, что скорость роста сажевых частиц в условиях сажеобразования на 2—3 порядка выше скорости роста без сажеобразования. Это объяснено тем, что активные частицы в результате ударов о поверхность образуют на поверхности активные места (зародыши роста), на которых начинается поверхностный рост. Это и приводит к ускорению.

В [5] даны для плоского этиленового пламени константы первого порядка скорости роста частиц сажи из ацетиленового, основного углеводородного продукта, содержащегося в пламени. В таблице приведены данные [5] в сравнении с константами скорости роста пироуглерода из ацетиленового в отсутствие сажеобразования, рассчитанными по уравнениям [3, 4].

Как видно, отношение констант составляет 290—250, что совпадает с результатами работ [3, 4]. По данным [1], за 10 мс скорость образования сажевых частиц падает примерно на порядок, а наблюдаемое ускорение роста частиц уменьшается не больше, чем на 10%. Следовательно, наблюдается одновременно прекращение образования сажевых частиц и ускорение роста поверхности. Такое ускорение не может быть вызвано активными частицами, предложенными в [1, 2], так как окончание образования частиц сажи сопровождается полной их гибелью.

Время, мс	Температура, К	Константы скорости роста, г/(см ² ·с·ат)		Отношение констант
		[5]	[3, 4]	
3,3	1770	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	290
8,3	1720	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	280
13,3	1650	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$7,31 \cdot 10^{-6}$	250

Таким образом, следует согласиться с авторами [1, 2] в том, что прекращение образования частиц связано с гибелью активных частиц (зародышей), но само образование не связано с фронтом горения.

В условиях опытов [1] ацетилен является основным углеводородом, содержащимся в продуктах горения, и его концентрация вплоть до 10 мс постоянна. Отсюда можно заключить, что образование зародышей сажевых частиц происходит из ацетилена и продолжается после прекращения сажеобразования. Следовательно, гибель на поверхности генерируемых в газовой фазе активных частиц приводит к наблюдаемому прекращению образования сажевых частиц и к ускорению их роста.

Однако не надо думать, что активные частицы, которые приводят к ускорению роста и к образованию сажевых частиц, одни и те же. Для образования сажевых частиц нужен вполне определенный зародыш, под которым следует понимать частицу, способную к дальнейшему гетерогенному росту. Рост же частиц идет за счет гетерогенного разложения любых углеводородов и ускоряется за счет взаимодействия с поверхностью любых активных частиц: от простейших углеводородных радикалов до зародышей сажевых частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harris S. J. Comb. Flames, 1986, 66, 2, 211.
2. Calcote H. F. Comb. Flames, 1988, 71, 1, 105.
3. Tesner P. A. Kinetics of pyrolytic carbon formation, Chemistry and Physics of carbon/Ed. P. A. Throver. Marcel Dekker, N. Y., 1984, 19, 65—161.
4. Теснер П. А. Кинетика образования пироуглерода. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ.— М.: ВИНТИ, 1987.— Т. 16.
5. Harris S. J., Weiner A. M. // 20th Symp. on Comb., Inst., 1984.

Поступила в редакцию 11/IV 1989

УДК 66.09.62 : 669.018.45

ВЗРЫВНОЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. Попович, В. П. Рева, В. Н. Василенко, Т. А. Попович, О. А. Белоус
(Владивосток)

Взрывной механохимический синтез тугоплавких соединений (ВМС) осуществляют в герметичном механореакторе вибромельницы конструкции Дальневосточного политехнического института. Энергонапряженность мельницы варьируется изменением частоты колебания реактора и составляет от 1 до 10 Вт/г. Реакция инициируется путем высокоэнергетической механоактивации исходных компонентов. В отличие от СВС, где реакция «зажигается» от мощного источника (спирали), работающего кратковременно (0,05—6 с), в процессе ВМС происходит постепенная «накачка» избыточной энергии реагирующим компонентам (от нескольких до десятков минут). При достижении критических значений этой энергии происходит реакция, протекающая по взрывной кинетике. Как и любая экзотермическая реакция, синтез тугоплавких соединений характеризуется значительным выделением тепла. В связи с этим, изучение данного процесса удобно проводить путем анализа термограмм, построенных в координатах температура реактора — время механоактивации (см. рисунок). Это позволяет в сочетании с данными рентгеноструктурного и химического анализов определить энергонапряженность мельницы, тепловой эффект от образования элементов ΔH_{298}° , максимальную температуру синтеза, кинетические константы реакции синтеза тугоплавкого соединения.