

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Merzhanov, A. E. Averson. Comb. Flame, 1971, 16, 1, 89.
2. А. Э. Аверсон.— В кн.: Тепломассообмен в процессах горения. Черноголовка, 1980.
3. И. С. Любченко, В. В. Матвеев и др. Докл. АН СССР, 1980, 254, 4, 926.
4. М. Б. Боровиков, У. И. Гольдшлегер. ФГВ, 1981, 17, 5, 106.
5. О. Г. Глотов, В. Е. Зарко и др.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 1. Черноголовка, 1981.
6. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин и др. ФГВ, 1968, 4, 1, 20.
7. А. Э. Аверсон, В. И. Розенбанд. ФГВ, 1968, 4, 4, 519.
8. H. H. Bradley. J. Combust. Sci. Techn., 1970, 2, 11.

К УСТОЙЧИВОСТИ ПРЕДЕЛЬНОГО ПЛАМЕНИ В АЭРОЗОЛЕ

А. Я. Корольченко, Н. Л. Полегаев

(Балашиха)

Экспериментальное исследование нижнепредельного пламени в аэрозоле тетралина [1] показало неустойчивость стационарного движения зоны горения: пламя вытягивалось в направлении распространения, самоускорялось и турбулизовалось. В цитированной работе обнаруженный эффект не нашел объяснения. Насколько известно авторам, вопрос об устойчивости движения зоны дефлаграционного горения в аэрозолях теоретически не рассматривался. В данной работе в асимптотическом приближении исследуется линейная устойчивость плоской зоны горения, рассматриваемой как поверхность газодинамического разрыва, в нижнепредельном аэрозоле. Результаты теоретического исследования иллюстрируются на примере аэрозоля тетралина. В связи с растущим вниманием исследователей к гидродинамическому анализу процессов в горящих аэродисперсных системах [2] поставленная задача представляется актуальной.

Исследование устойчивости плоской зоны горения в аэрозоле будем проводить по схеме, предложенной в [3]. Постулируя кондуктивный (тепловой) механизм распространения пламени, характерные размеры в задаче выберем таким образом, чтобы шириной зоны значительных градиентов физических параметров (область прогрева свежей смеси, область химической реакции и область релаксации мелкомасштабных — на длинах порядка расстояний между частицами — неоднородностей распределения физических величин) можно было пренебречь. В дальнейшем эту зону будем рассматривать в виде поверхности газодинамического разрыва и именовать фронтом пламени.

Предполагаем, что в невозмущенной горением аэрозвеси горючее (монодисперсные частицы) распределено равномерно по объему и находится с окислителем (воздухом) в относительном покое, т. е. действием силы тяжести пренебрегаем. Для исследования устойчивости плоского фронта пламени выберем систему координат, в которой первоначально невозмущенное пламя покоится и совпадает с координатной плоскостью (y, z) , свежая смесь ($x < 0$) набегает на фронт пламени со скоростью $u_1 = u_s$, газообразные продукты горения ($x > 0$) уносятся со скоростью u_2 .

Здесь и в дальнейшем символами $w, u, v, \rho, p, \nu, \kappa$ обозначены соответственно вектор скорости фазы, составляющие скорости фазы по оси x и y , плотность фазы на единицу объема аэрозвеси, давление, кинематическая вязкость и температуропроводность газовой фазы; индексами 1, 2, 3 отмечены величины, относящиеся соответственно к воздуху, частицам, фронту пламени и продуктам горения; штрихом отмечены малые нестационарные добавки — возмущения величин, характеризующих стационарное поле течения; $\alpha = (\rho_1 + \rho_s)/\rho_2$ — коэффициент расширения продуктов горения; u_n — нормальная скорость распространения пламени по аэрозвеси, величина которой принимается равной нормальной состав-

ляющей скорости поступления воздуха свежей смеси во фронт пламени (в невозмущенном состоянии $u_n = u_1 - u_s = u_2/\alpha$); ρ_s^0 — плотность материала частиц; d_s — диаметр частиц; $l_s = d_s \left(\frac{\pi}{6} \cdot \frac{\rho_s^0}{\rho_s} \right)^{1/3}$ — среднее расстояние между частицами в аэрозоле; $\tau_s = \frac{1}{18} \cdot \frac{\rho_s^0 d_s^2}{\rho_1 \nu_1}$ — стоксово время релаксации относительной скорости фаз аэрозвеса; k_s — константа диффузионного горения частицы топлива; τ_f — характерное время релаксации процессов во фронте пламени; $l_f = \alpha u_n \tau_f$ — физическая толщина фронта пламени; L , $K = 2\pi/L$, ω ($\text{Re } \omega > 0$) — соответственно период, волновой вектор и инкремент роста во времени возмущения фронта пламени.

В дальнейшем для количественных оценок будем использовать следующие значения параметров, характеризующих нижнепредельный аэрозоль тетралина [4, 4]: $\rho_s = 4 \cdot 10^{-12}$ кг · м⁻³, $u_1 = u_n = 0,1$ м · с⁻¹, $\rho_s^0 = 9 \cdot 10^2$ кг · м⁻³, $k_s = 10^6$ с · м⁻², $\rho_1 = 1,2$ кг · м⁻³, $\kappa_1 = 1,3 \cdot 10^{-5}$ м² · с⁻¹, $\kappa_2 = 0,58 \cdot 10^{-4}$ м² · с⁻¹, $\nu_1 = 1,7 \cdot 10^{-5}$ м² · с⁻¹, $\nu_2 = 10^{-4}$ м² · с⁻¹, $\alpha = 5$, $u_2 = \alpha u_1 = 0,5$ м · с⁻¹.

Будем предполагать, что характерное время релаксации процессов во фронте пламени определяется как: $\tau_f = \max \left(\frac{\kappa_1}{u_n^2}, k_s d_s^2, \frac{l_s^2}{4\kappa_2} \right)$, где

члены в круглых скобках отвечают соответственно стадии кондуктивного прогрева свежей смеси, времени диффузионного горения частицы и времени релаксации (в диффузионном приближении) мелкомасштабных неоднородностей горящей аэродисперсной системы. Оценки показывают, что в практически важном случае горения частиц аэрозоля в диффузионном режиме ($d_s \geq 10^{-4}$ м [1]) $\tau_f = l_s^2 / 4\kappa_2$.

Рассмотрим малое, периодическое вдоль оси y (с периодом L) возмущение поверхности фронта пламени, вызывающее возмущения векторов скорости фаз в плоскости x, y . Исследование устойчивости фронта пламени к выбранному типу возмущений проведем в приближении

$$l_s \ll l_f, \quad l_f \ll L, \quad \frac{1}{\text{Re}_1} = \frac{\nu_1}{u_1 L} \ll 1, \quad \frac{1}{\text{Re}_2} = \frac{\nu_2 |\omega|}{u_2^2} \ll 1, \quad (1)$$

где Re — число Рейнольдса, построенное по характерному масштабу неоднородностей, вносимых возмущением, и равному соответственно L и $u_2/|\omega|$. Первое из условий (1) оправдывает принятое в работе представление фаз в виде взаимопроникающих континуумов, второе отвечает приближению фронта пламени поверхностью газодинамического разрыва, остальные определяют асимптотическое приближение, когда эффектами переноса (вязкостью и теплопроводностью газа) в уравнениях движения среды можно пренебречь. Течение продуктов горения и свежей смеси, возникающее в результате возмущения вблизи фронта пламени, подчиняется линеаризованным уравнениям механики соответственно одно- и двухскоростного континуума в рамках феноменологического подхода [5]

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{w}'_i + (\vec{w}_i \nabla) \vec{w}'_i = - \frac{1}{\rho_i} \nabla p'_i + \gamma_i \frac{\vec{w}'_s - \vec{w}'_i}{\tau_s}, \quad i = 1, 2, \quad (2)$$

$$\text{div } \vec{w}'_i = 0, \quad i = 1, 2,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho'_s + (\vec{w} \nabla) \rho'_s + \rho_s \text{div } \vec{w}'_s = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{w}'_s + (\vec{w}_s \nabla) \vec{w}'_s = \frac{\vec{w}'_1 - \vec{w}'_s}{\tau_s},$$

где $\gamma_1 = \rho_s/\rho_1$; $\gamma_2 = 0$.

Уравнения движения газовой фазы в (2) отличаются от системы уравнений [3] наличием обменного члена взаимодействия фаз свежей смеси. Отметим, что вблизи нижнего концентрационного предела распространения пламени $\gamma_1 \ll 1$ (для тетралина $\gamma_1 = 0,032$), т. е. массовая доля конденсированной фазы в аэрозоле мала. Следуя методике [3], легко получить решение (2) для возмущений, пропорциональных $\exp(\omega t + iKy)$. Анализ показывает, что решение не имеет особенностей при $\gamma_1 = 0$, и в силу малости параметра γ_1 влиянием конденсированной фазы аэрозоля как на движение воздуха, так и в уравнениях баланса (граничные условия) будем в дальнейшем пренебрегать, т. е. $\gamma_1 \rightarrow 0$. Тогда решение для возмущенных параметров газовой фазы совпадает с решением [3]

$$\begin{aligned} u_1' &= -\frac{AK}{\rho_1(\omega + u_1K)} \exp(\omega t + iKy + Kx), \\ v_1' &= -\frac{iAK}{\rho_1(\omega + u_1K)} \exp(\omega t + iKy + Kx), \\ p_1' &= A \exp(\omega t + iKy + Kx), \quad p_2' = C \exp(\omega t + iKy - Kx), \\ v_2' &= \left[B \frac{\omega}{iKu_2} \exp\left(-\frac{\omega}{u_2}x\right) - C \frac{iK}{\rho_2(\omega - u_2K)} \exp(-Kx) \right] \exp(\omega t + iKy), \\ u_2' &= \left[B \exp\left(-\frac{\omega}{u_2}x\right) + C \frac{K}{\rho_2(\omega - u_2K)} \exp(-Kx) \right] \exp(\omega t + iKy), \end{aligned} \quad (3)$$

где A, B, C — произвольные константы.

Решение для возмущенных параметров конденсированной фазы описывается выражениями

$$\begin{aligned} u_s' &= \frac{u_1'}{1 + \omega\tau_s + Ku_1\tau_s}, \\ v_s' &= \frac{v_1'}{1 + \omega\tau_s + Ku_1\tau_s}. \end{aligned} \quad (4)$$

В соответствии с выбранным типом возмущений форма поверхности фронта пламени представляется в виде

$$x_f = F \exp(\omega t + iKy), \quad (5)$$

где F — произвольная константа.

На рис. 1 приводится схема «линий тока» конденсированной (штриховые линии) и газовой (сплошные линии) фаз вблизи искривленного фронта пламени. Искривление и ускоренное движение фронта вызывают изменение направления и величины скорости движения воздуха. В свою очередь, воздух увлекает частицы горючего, которые в силу инерционности отстают от ускоренно движущейся газовой фазы. Это приводит к различию в скоростях поступления горючего и окислителя во фронт пламени (фазодинамический эффект), что ведет к изменению температуры горения и нормальной скорости горения аэрозвеси, которое влияет на дальнейшее ускорение и искривление фронта. Отмеченная взаимосвязь процессов в горящем аэрозоле определяет возможность существования специфического для дисперсных систем механизма разрушения плоского фронта пламени наряду с известной из теории гомогенного горения гидродинамической неустойчивостью пламени.

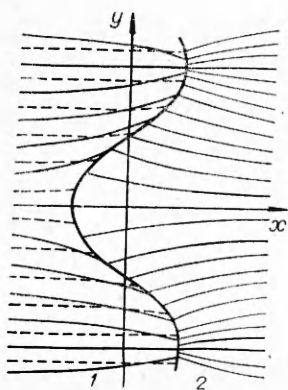


Рис. 1. Поле течения фаз вблизи искривленного фронта пламени.

1 — свежая смесь; 2 — продукты горения.

Установим количественную связь между инкрементами роста и волновыми векторами периодических возмущений плоского фронта пламени. В решения (3), (4) и уравнение искривленной поверхности фронта (5) входят четыре неопределенные константы A, B, C, F , величину которых можно найти из граничных условий [3]: двух условий неразрывности движения фронта пламени относительно свежей смеси и продуктов горения и двух условий сохранения компонентов импульса произвольного элемента фронта пламени. Ввиду указанного влияния возмущений фронта пламени на нормальную скорость горения ($u'_n \neq 0$) граничные условия на фронте пламени, использованные в [3], следует модифицировать аналогично работе [6], учитывающей влияние коротковолновых возмущений на нормальную скорость распространения пламени

$$\begin{aligned} u'_1 - \frac{\partial}{\partial t} x_f &= u'_{nz} \\ u'_2 - \frac{\partial}{\partial t} x_f &= (\alpha u'_n)', \\ v'_2 + u_2 \frac{\partial}{\partial y} x_f &= v'_1 + u_1 \frac{\partial}{\partial y} x_f, \\ \rho'_2 + [\rho_2 (\alpha u'_n)^2]' &= \rho'_1 + (\rho_1 u'^2_n)', \end{aligned} \quad (6)$$

где приращение (штрих) берется по правилу взятия производной.

Для использования граничных условий (6) необходимо определить вид зависимости флуктуаций ρ'_2 и u'_n от порождающих их флуктуаций параметров свежей смеси: $\rho'_1, \rho'_s, v'_s - v'_1, u'_s - u'_1$. Из (3), (4) следует $\frac{d}{dt} \rho'_1 = \frac{d}{dt} \rho'_s = 0$, следовательно, $\rho'_s = \rho'_1 = 0$, т. е. в линейном приближении концентрация фаз аэрозоля не изменяется. Из симметрии плоского фронта пламени к отражению в плоскости (x, z) следует, что искомая зависимость нечувствительна к изменению знака аргумента ($v'_s - v'_1$), т. е. в линейном приближении она отсутствует. Таким образом, флуктуации u'_n и ρ'_2 пропорциональны $(u'_s - u'_1)$

$$u'_n = A_n (u'_s - u'_1), \quad (7)$$

$$\frac{\rho'_2}{\rho_2} = - \frac{\alpha - 1}{\alpha u'_1} (u'_s - u'_1), \quad (8)$$

где A_n — коэффициент, определяемый конкретными особенностями механизма распространения пламени по газозвеси.

Выражение для коэффициента пропорциональности в (8) получено в предположении о сходстве теплофизических свойств воздуха и продуктов горения, причем плотность последних полагалась обратно пропорциональной температуре горения, линейно зависящей от относительного содержания горючего в потоке свежей смеси во фронт пламени. Отметим, что соотношения (7) и (8) отражают основные проявления фазодинамического эффекта при возмущении плоского стационарного фронта пламени — соответственно изменение нормальной скорости горения и изменение плотности продуктов горения (температуры горения). Из (8) с учетом (3), (4) следует, что периодическое возмущение фронта пламени приводит к уменьшению плотности (увеличению температуры) продуктов горения для выпуклых (по отношению к продуктам реакции) участков фронта пламени и увеличению плотности (уменьшению температуры) продуктов горения для вогнутых участков.

Подставляя решения (3) и (4) в условия (6) с учетом (7), (8) и соотношений $\rho_1/\rho_2 = u_2/u_1 = \alpha$, вытекающих из постановки задачи ($\gamma_1 \rightarrow 0$), получим систему однородных алгебраических уравнений относительно неопределенных коэффициентов A, B, C, F . Для того чтобы существовало нетривиальное решение этой системы, необходимо приравнять нулю ее

определитель. Это приведет к следующему уравнению для отыскания инкрементов возмущений:

$$\begin{aligned} & \tilde{\omega}^3 [A_n(\alpha - 1) - 2] + \tilde{\omega}^2 [-(\alpha + 1) + (\alpha^2 - 3\alpha - 2)\tilde{K}] + \\ & + (\alpha - 1)(2\alpha + 1)A_n\tilde{K} + \tilde{\omega}[-2\alpha\tilde{K} + \alpha(2\alpha - 4)\tilde{K}^2 + \\ & + 3\alpha(\alpha - 1)A_n\tilde{K}^2] + \alpha(\alpha - 1)(1 + \tilde{K} + A_n\tilde{K})\tilde{K}^2 = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

где введены безразмерные величины $\tilde{\omega} = \omega\tau_s$ и $\tilde{K} = Ku_n\tau_s$.

Уравнение (9) отличается от уравнения для инкрементов возмущений фронта пламени в гомогенных системах [3]. Это связано с проявлением фазодинамического эффекта в аэродисперсных системах, т. е. отличием от нуля правых частей соотношений (7) и (8). Если в предельном переходе $u'_s - u'_1 \rightarrow 0$, что в соответствии с (4) означает $\tilde{K}, \tilde{\omega} \rightarrow 0$, оставить в уравнении (9) главные по порядку слагаемые, то с точностью до обозначений получим характеристическое уравнение работы [3]

$$(\alpha + 1)\tilde{\omega}^2 + 2\alpha\tilde{K}\tilde{\omega} + \alpha(1 - \alpha)\tilde{K}^2 = 0. \quad (10)$$

Условие $A_n \rightarrow 0$, при котором обращается в нуль правая часть (7) и исчезает влияние возмущения фронта пламени на нормальную скорость горения, недостаточно для предельного перехода (9) в (10). Это связано с дестабилизирующим воздействием на движение пламени в аэрозолях флуктуаций коэффициента расширения продуктов горения, возникающих при искривлении фронта пламени. Из (9) следует, что необходимым условием развития возмущений фронта пламени в аэрозоле (как и в гомогенных системах (10)) является различие плотностей продуктов горения и свежей смеси: $\alpha > 1$.

Представление фронта пламени в виде поверхности газодинамического разрыва накладывает ограничение на величину инкрементов возмущений. Действительно, флуктуации нормальной скорости должны приводить к флуктуациям толщины фронта пламени, определяемой выражением $\alpha u_n \tau_f$. В рассматриваемом приближении скорость изменения толщины фронта пламени должна быть намного меньше скорости роста амплитуды возмущений

$$\left| \frac{\partial}{\partial t} (\alpha u_n \tau_f) \right| \ll \left| \frac{\partial}{\partial t} x_f \right|,$$

откуда с учетом (4)–(7) получим оценку

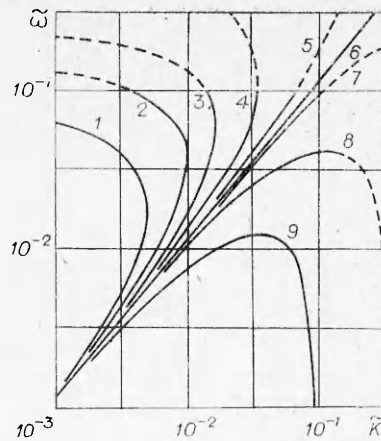
$$\alpha/2 \cdot |\tilde{\omega}| \tau_f \ll 1. \quad (11)$$

Для достаточно крупных частиц тетралина ($d_s \geq 10^{-4}$ м) система условий (1) и (11) сводится к виду

$$\tilde{K} \ll 2\pi/\alpha \cdot \tau_s/\tau_f \approx 1, \quad |\tilde{\omega}| \ll 2/\alpha \cdot \tau_s/\tau_f \approx 0,5. \quad (12)$$

Семейство действительных решений (9), отвечающих различным значениям A_n , и решение (10) для $\alpha = 5$ приводятся на рис. 2 (нисходящая ветвь действительной составляющей комплексно-сопряженных корней (9), берущая начало в точке обращения в нуль производной $\frac{d\tilde{K}}{d\tilde{\omega}}$, не показана). Штриховыми линиями обозначены ветви решений (9), анализ которых некорректен в силу приближения (12): необходимые неравенства выполнялись при различии сравниваемых величин не менее чем в 5 раз. В рамках теплового механизма распространения пикнепредельного пламени наиболее вероятны, по-видимому, положительные значения коэффициента A_n , которым отвечает увеличение (уменьшение) нормальной скорости горения для выпуклых (вогнутых) участков фронта пламени, коррелирующее с флуктуациями температуры горения. Вместе с тем отметим возможность отрицательных значений параметра: при жесткой координатной связи передней границы пламени с решеткой частиц движение (дрейф) последних увлекает за собой пламя, что в со-

Рис. 2. Зависимость инкрементов возмущения $\tilde{\omega}$ от волновых чисел \tilde{K} .
 A_n : 1—20, 2—10, 3—5, 4—2, 5—0, 7—-1, 8—
 -3, 9—-10; 6—решение уравнения (10).



ответствии с (7) приводит к $A_n = -1$. Из рис. 2 видно, что при $A_n \geq 0$ фазодинамический эффект дестабилизирует горение аэродисперсной системы по отношению к соответствующей гомогенной (см. рис. 2, 6), при $A_n < 0$ — стабилизирует. Существенная дестабилизация фронта пламени наступает в случае

$$A_n > A_n^* \approx 2, \quad (13)$$

когда появляется многозначная зависимость инкрементов возмущения от волнового числа (см. рис. 2, 1—3): берущая начало при $\tilde{\omega} = 0, \tilde{K} = 0$ «гидродинамическая» ветвь решений (9) переходит в «фазодинамическую» ветвь, которая при достаточно высокой величине A_n имеет конечное положительное значение инкремента плоского ($\tilde{K} = 0$) фронта пламени, равное $\tilde{\omega}(0) = (\alpha + 1)/[A_n(\alpha - 1) - 2]$. В частности, $\tilde{\omega}(0) = 0,07$ при $A_n = 20, \alpha = 5$.

Отметим, что характер зависимостей 1—4 на рис. 2 не является основанием для установления границы устойчивых искривлений фронта пламени. Исследование быстроразворачивающихся возмущений (в нарушение условия (11)), как и уточнение величины A_n^* , входящей в критерий (13), возможно в следующих приближениях теории, учитывающих конечную ширину фронта.

Таким образом, картина потери устойчивости фронта пламени в аэрозвеси существенно зависит от величины A_n . Оценим этот параметр для аэрозоля тетралина. Возможность экспериментального определения A_n содержится в опытах по горению аэрозоля в вертикальной трубе, где относительная скорость фаз $u_s - u_1$ перед распространяющимся снизу вверх фронтом пламени возникает вследствие гравитационного оседания частиц. Анализ подобных экспериментов с монодисперсным аэрозолем тетралина ($d_s = 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-4}$ м) привел автора работы [4] к предположению о том, что характеристики нижнепредельного пламени в аэрозоле (концентрационный предел распространения, околопредельная скорость) зависят только от соотношения горючего и окислителя, поступающих в зону горения. В рамках этой гипотезы возмущение относительной доли горючего во фронте пламени можно по аналогии с (8) записать в виде $\frac{\rho_s'}{\rho_1} = \frac{u_s' - u_1'}{u_n} \frac{\rho_s}{\rho_1}$. Отсюда получаем выражение для флуктуации нормальной скорости распространения пламени

$$u_n' = \frac{d}{d\rho_s}(u_n) \rho_s' = \frac{\rho_s}{u_n} \frac{d}{d\rho_s}(u_n) (u_s' - u_1'). \quad (14)$$

Сравнивая (7) и (14), получим $A_n = \frac{\rho_s}{u_n} \cdot \frac{d}{d\rho_s}(u_n)$. По данным [1, 4], резкое увеличение нормальной скорости пламени в аэрозоле на величину $\Delta u_n = 0,4$ м/с (с 0,1 до 0,5 м/с) происходило при относительном изменении пороговой концентрации $\Delta \rho_s / \rho_s = 0,3$. Отсюда получим оценку $A_n = \frac{\rho_s}{u_n} \cdot \frac{\Delta u_n}{\Delta \rho_s} \approx 10$. В соответствии с критерием (13) $A_n > A_n^*$, следовательно, неустойчивость горения нижнепредельных аэрозолей тетралина возможно связать с фазодинамическим эффектом при рассеянии свежей

смеси на искривленных и (или) ускоренно движущихся участках фронта пламени.

В заключение авторы выражают благодарность Г. М. Махвиладзе за участие в обсуждении результатов работы.

Поступила в редакцию 4/III 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Burgoyne, L. Cohen. Proc. Roy. Soc., 1954, A 225, 375.
2. К. К. Ионушас, Н. М. Проничева, О. М. Тодес и др. ФГВ, 1979, 15, 5, 53.
3. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1944, 14, 6, 240.
4. J. H. Burgoyne. Proc. (2-nd) Symp. Chem. Process Hazards Special. Reference to Plant Design. Manchester. P. 1, 1963.
5. Р. И. Нигматулин. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
6. G. H. Markstein. J. Aeron. Sci., 1951, 18, 3, 199.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА САЖИ ИЗ ПЛАМЕНИ МЕТАНА

П. А. Теснер, Е. Я. Гаврилов, М. Г. Осипова, И. С. Рафалькес
(Москва)

Образование сажи при горении и термическом разложении углеводородов — процесс сложный и мало исследованный. Литература, посвященная этому вопросу, содержится в обзорах [1—3]. Настоящая работа проведена с целью получить дополнительную информацию о процессе образования сажи при горении метана путем исследования изотопного состава углерода.

Изотопный состав углерода принято выражать [4] в виде значений $\delta^{13}\text{C}$, показывающих отклонение отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ исследуемого образца от международного стандарта в процентах или в частях на тысячу — ‰.

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{^{13}\text{C}_1/^{12}\text{C}_1}{^{13}\text{C}_0/^{12}\text{C}_0} - 1 \right] 1000\text{‰},$$

где индекс 1 относится к исследуемому образцу, а 0 — к стандарту. Величина $^{13}\text{C}_0/^{12}\text{C}_0$ для международного стандарта PDB составляет 0,0112372. Отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}$ показывают, что образец по сравнению со стандартом обогащен изотопом ^{12}C .

Соединения с различным изотопным составом одного и того же элемента несколько различаются по физическим и химическим свойствам, поэтому в ряде процессов (диффузия, кристаллизация, растворение и пр.), а также при химических реакциях происходит некоторое разделение изотопов. Поскольку молекулы с легкими изотопами, как правило, при химических реакциях реагируют с большими скоростями, чем молекулы с тяжелыми изотопами, это вызывает так называемый кинетический изотопный эффект, который при малой степени превращения обуславливает обогащение продукта легким изотопом [5]. Изотопный кинетический эффект при гетерогенном термическом разложении метана с образованием пироуглерода исследовался в работах [6, 7]. При этом обнаружено, что пироуглерод по сравнению с углеродом метана облегчается. Для метана $\delta^{13}\text{C} = -46\text{‰}$, а для пироуглерода, образовавшегося на саже, $\delta^{13}\text{C} = -55 \div 66\text{‰}$.

Методика

Методика исследования заключалась в получении сажи из метана в диффузионном факеле [1, 8] и при сжигании смеси метан — кислород на плоской горелке [9]. Сажу отбирали при помощи холодной осадительной поверхности, которую вводили в пламя на разном расстоянии от