

Все графики для радиуса канала  $r_0 = 0,8$  мм, толщины слоя топлива  $y_0 = 0,2$  мм и моментов времени  $t_1 = 0,37 \cdot 10^{-4}$  с,  $t_2 = 1,02 \cdot 10^{-4}$  с,  $t_3 = -1,3 \cdot 10^{-4}$  с. Расчеты проведены при следующих значениях определяющих параметров:  $Q = 3,58 \cdot 10^8$  Дж/кг,  $p_0 = 1$  атм,  $p_e = 100$  атм,  $\rho_1^0 = 1700$  кг/м<sup>3</sup>,  $\lambda_2 = 0,16$  Вт/(м · град),  $u_s = 4,18 \cdot 10^{-3}$  м/с,  $E = 2,3 \cdot 10^9$  Н/м,  $\nu = 0,25$ ,  $\varphi = 0,45$ ,  $\alpha = 0,1$ ,  $T_s = 550$  К,  $T_0 = 290$  К,  $c_2 = 1400$  Дж/(кг · град),  $c_{v1} = 713$  Дж/(кг · град),  $c_p = 1000$  Дж/(кг · град).

Таким образом, в работе предложена нестационарная модель распространения конвективного горения в сжимаемом твердом топливе, содержащем продольные каналы малого диаметра. Составлена система уравнений, позволяющая описать горение двухфазных деформируемых сред. Разработан метод расчета, основанный на схеме Лакса — Вендроффа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев, В. К. Боболов и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
2. А. Д. Марголин, В. М. Маргулис. ФГВ, 1969, 5, 1, 15.
3. А. Ф. Беляев, А. П. Коротков. ФГВ, 1969, 5, 1, 8.
4. Годан. Вопросы ракетной техники, 1970, 6, 36.
5. Ю. К. Краснов, В. М. Маргулис, А. Д. Марголин и др. ФГВ, 1970, 6, 3, 290.
6. В. П. Вилюнов, В. М. Ушаков, Э. Р. Шрагер. ФГВ, 1970, 6, 3, 311.
7. К. К. Куо, А. Г. Чен, Т. Р. Дэвис. РТК, 1978, 16, 6, 74.
8. М. Кумар, С. М. Ковачич, К. К. Куо. РТК, 1981, 19, 7, 78.
9. И. Н. Смирнов.— В кн.: Механика быстропротекающих процессов. Новосибирск, 1984.
10. Р. П. Шигматулин, П. Б. Вайнштейн, И. Ш. Ахатов. ФГВ, 1983, 19, 5, 93.
11. Б. С. Ермолаев, В. С. Поесянский.— В кн.: Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980.
12. Б. С. Ермолаев, А. А. Сулимов, В. А. Фотеенков и др. ФГВ, 1980, 16, 3, 24.
13. З. В. Кирсанова, О. П. Лейпунский. ФГВ, 1970, 6, 1, 72.
14. Л. П. Седов. Механика сплошной среды. М.: Наука, 1976.
15. А. А. Пльюшин. Механика сплошной среды. М.: Изд-во МГУ, 1978.
16. Я. Б. Зельдович.— В кн.: Теория горения порохов и взрывчатых веществ. М.: Наука, 1982.
17. Л. Г. Лойцянский. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1973.
18. М. Ф. Широков. Физические основы газодинамики. М.: Физматгиз, 1958.
19. Ю. В. Лапин. Турбулентный пограничный слой в сверхзвуковых потоках газа. М.: Наука, 1982.
20. И. П. Смирнов. ФГВ, 1982, 18, 5, 63.
21. У. Х. Дорренс. Гиперзвуковые течения вязкого газа. М.: Мир, 1966.
22. Р. Рихтмайер, К. Мортон. Разностные методы решения краевых задач. М.: Мир, 1972.
23. И. Н. Смирнов. ФГВ, 1985, 21, 5, 23.

*Поступила в редакцию 22/II 1985*

#### КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГОРЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

*C. A. Вилкова, B. Г. Крупкин, A. Д. Марголин  
(Москва)*

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование критических условий горения — кислородного индекса и предельных размеров горения — тканей и пленок из волокнообразующих полимеров. Сущность метода кислородного индекса (КИ) заключается в определении концентрации кислорода в кислородно-азотной атмосфере, в которой образец горит до погасания в течение 3 мин или прогорает менее 50 мм. Определенная таким образом в объемных процентах концентрация кислорода принимается за кислородный индекс. Методом КИ в настоящей работе испытывались тонкие образцы стандартного размера 50 × 150 мм.

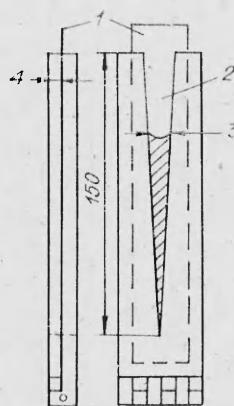


Рис. 1. Устройство для определения предельных размеров горения полимерных тканей и пленок.  
1 — исходный образец; 2 — сгоревшая часть образца; 3 — предельный размер горения  $d^*$ .

Для определения предельных размеров горения  $d^*$  пленку закрепляли в специальном устройстве между двумя металлическими рамками с V-образными вырезами (рис. 1). Устройство помещали в трубу, предназначенну для определения КИ. Образец поджигали в широкой части пламенем газовой горелки. За предельный размер горения полимерной пленки принимали расстояние между стенками устройства, при котором происходило погасание образца. Испытания проводили при содержании кислорода в атмосфере от 30 до 100%, давлении

1 атм и комнатной температуре. Каждое измерение повторялось от 5 до 15 раз. Экспериментальные точки на графиках отвечают среднему значению полученных величин. Во всех случаях ошибка опыта не превышала 5% и составляла, как правило, 1—2%.

Для получения полимерных пленок изготавливали холст из волокон, имеющий поверхность плотность 160—170 г/м<sup>2</sup>. Для создания сплошной структуры и повышения равномерности толщины холст прокатывали на каландре при температуре 70—140°C. Как правило, использовались пленки толщиной  $\delta = 100 \pm 200$  мкм.

Исследовались критические условия горения следующих волокон:

- 1) вискозное волокно (ВВ);
- 2) модифицированные вискозные волокна: а) огнезащищенное, модифицированное солью полиэтилениполиамина (ОЗВ-3) и б) огнезащищенное, модифицированное диамидометилфосфатом в присутствии мочевины (ОЗВ-4);
- 3) сополимерные волокна верел и канекалон (сополимеры акрилонитрила с полихлорвинилом);
- 4) полиакрилонитрильное волокно (ПАН, нитрон);
- 5) поливинилхлоридное волокно (ПВХ);
- 6) поликаапроламидное (капрон, ПЛ);
- 7) полизэфирное волокно (лавсан, ПЭФ).

При горении эти волокна ведут себя по-разному: вискозные волокна, нитрон, канекалон, верел и ПВХ коксятся, а лавсан и капрон плавятся. Во всех случаях по мере уменьшения содержания кислорода в газовой смеси предельный размер горения волокнообразующих полимеров увеличивается и стремится к бесконечности при приближении состава атмосферы к условиям кислородного индекса.

Влияние толщины пленки на предельные условия горения исследовалось на образцах ПВХ толщиной  $0,1 \pm 0,02$ ,  $0,15 \pm 0,02$  и  $0,35 \pm 0,02$  мм и лавсана с  $\delta = 0,10$  и  $0,05$  мм.

Для тонких пленок ПВХ ( $0,10$ — $0,15$  мм) при изменении концентрации кислорода в атмосфере от 50 до 100% толщина практически не влияет на предельные размеры горения и кислородный индекс, равный для этих пленок  $44,5 \pm 0,2$  (рис. 2). Предельные размеры горения пленок с  $\delta = 0,35$  мм несколько больше, чем для тонких пленок при высоком содержании кислорода в составе атмосферы (при  $Y > 60\%$ ). Однако эта разница практически пропадала при уменьшении  $Y$  до 40%. Кислородный индекс пленки ПВХ толщиной 0,35 мм также оказался равным 41,5.

Образец лавсана с  $\delta = 0,10$  мм горел в устройстве только при 100%-ном содержании кислорода в составе атмосферы, при этом предельный размер горения  $d^* = 4,75 \pm 0,05$  мм. Для образцов лавсана с  $\delta = 0,05$  мм удалось получить зависимость  $d^* = f(Y)$  при  $40 < Y \leq 100\%$  (рис. 3, a), причем при  $Y = 100\%$   $d^* = 2,51 \pm 0,05$  мм, т. е. почти в 2 раза меньше, чем для более толстого образца. В обоих случаях кислородный индекс пленок составлял 25,5. Следует отметить, что лавсан

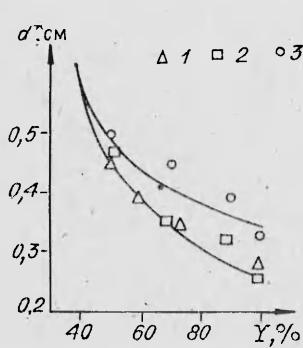


Рис. 2. Экспериментальная (точки) и расчетная (кривые) зависимость  $d^*$  пленок ПВХ от концентрации кислорода в атмосфере  $Y$ .  
 $\delta$ , мм: 1 — 0,1, 2 — 0,15, 3 — 0,35.

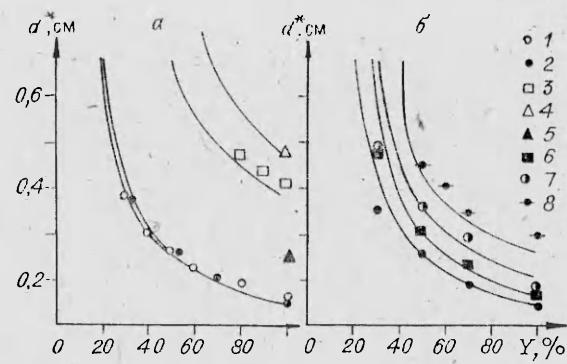


Рис. 3. Зависимость предельных размеров горения волокнообразующих полимеров от концентрации кислорода в атмосфере;  $\delta = 0,1$  мм.  
1 — вискозное волокно; 2 — нитрон; 3 — капрон; 4 — лавсан; 5 — лавсан ( $\delta = 0,05$  мм); 6 — канекалон; 7 — верел; 8 — ПВХ.

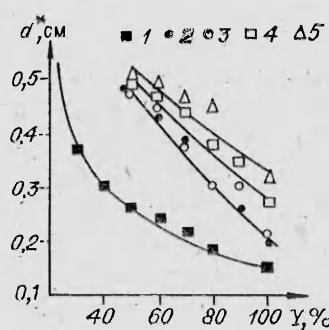


Рис. 4. Зависимость  $d^*(Y)$  для модифицированных вискозных волокон;  $\delta = 0,1$  мм.  
1 — вискозное волокно; 2' — ОЗВ-4; 3—5 — ОЗВ-3. КИ:  
2 — 35,5, 3 — 27,5, 4 — 32,7, 5 — 35,5.

при горении плавится и его расплав накапливается на передней кромке образца, что в значительной степени определяет результаты опытов.

У коксующихся волокнообразующих полимеров  $d^*$  увеличиваются в ряду: питрон, канекалон, верел, поливинилхлорид (рис. 3, б), аналогичным образом изменяются их КИ (ПАН и вискозное волокно) имеют практически равные значения  $d^*$  во всей области изменения  $Y$  (см. рис. 3, а).

В настоящей работе изучалось влияние модификаций на значения  $d^*$  для вискозных холстов типа ОЗВ-3. Для этого получены волокна, содержащие неодинаковое количество антипирена (фосфорнокислая соль полиэтиленполиамина) и имеющие поэтому различные КИ (рис. 4). При увеличении содержания антипирена величина  $d^*$  растет при всех  $Y$ .

Сравнение двух различным образом модифицированных вискозных волокон (фосфорнокислой солью ПЭПА или диамидометилфосфатом) при одинаковых КИ показывает, что огнезащищенные волокна имеют значительно большие предельные размеры горения, чем исходное ВВ (см. рис. 4). Отметим, что КИ обоих модифицированных волокон практически не отличаются (35,5), а значение  $d^*$  для волокна ОЗТ-3 заметно больше, чем у ОЗТ-4. По-видимому, в данном случае предельный размер горения — более чувствительный показатель горючести, чем КИ. При визуальном наблюдении в процессе испытаний отмечено, что горение холста из ОЗВ-4 сопровождалось тлением, у материала из волокна ОЗВ-3 оно не наблюдалось.

### Обсуждение результатов

Основная причина существования пределов горения состоит в охлаждении зоны химической реакции, вызываемом различными факторами. Теория пределов горения полимеров развита в работах [1—4]. Там же получены расчетные формулы. Предполагается, что срыв горения происходит в результате теплоотвода из района передней кромки пламени.

Для приведенных в настоящей работе условий сжигания полимерных пленок существенны потери тепла конвекцией и кондуктивные (в теплоотводящие стенки устройства). Излучение в данной работе не учитывалось. Согласно [3, 4], для области устойчивого горения можно записать выражение

$$\left[ \frac{\rho^3 a \chi}{(\rho u)_0^3} \right]^{1/4} + 80 \left[ \frac{\rho \chi}{d^* (\rho u)_0} \right]^2 = 1. \quad (1)$$

Здесь первый член описывает конвективные, а второй кондуктивные потери;  $a = 1000 \text{ см}^2/\text{с}^2$  — ускорение свободного падения;  $\chi$  — коэффициент температуропроводности газа (в данном случае  $\chi \approx 0,7 \text{ см}^2/\text{с}$ );  $\rho$  — плотность газа;  $(\rho u)_0$  — скорость горения перемешанной стехиометрической газовой смеси продуктов разложения полимера с окислительной атмосферой (эквивалентной смеси). В [3] показано, что  $(\rho u)_0$  можно представить в виде формулы Зельдовича

$$(\rho u)_0 = Z \left( \frac{T_g}{T_g - T_s} \right)^{\frac{\omega}{2} + 1} \left( \frac{Y}{Y + v} \right)^{\frac{\omega}{2}} \exp \left( - \frac{E}{2RT_s} \right), \quad (2)$$

$Z$  — предэкспонент (константа, характеризующая интегральные свойства полимера);  $T_g$  — адиабатическая температура горения перемешанной стехиометрической смеси продуктов разложения полимера с окислительной атмосферой;  $v$ ;  $E$  — массовый стехиометрический коэффициент и эффективная энергия активации суммарной реакции горения;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\omega$  — суммарный порядок реакции горения. Следуя [3], в расчете принимали  $\omega = 1,5$  и  $E = 20000 \text{ кал/моль}$ .

Отметим, что  $T_g$ , в свою очередь, зависит от давления и состава атмосферы, начальной температуры и т. п. Эта температура определялась термодинамическим расчетом. В качестве исходных данных для расчета  $T_g$  эквивалентных смесей применяли энталпию образования полимеров в стандартных условиях  $\Delta H_f^0$ . Для верела и канекалона данных по их энталпиям образования в литературе найти не удалось, поэтому  $\Delta H_f^0$  для этих полимеров рассчитывались по аддитивной схеме (табл. 1).

В работе [4] показано, что для теоретического описания зависимости  $d^*(\delta)$  удобно ввести некоторую эффективную начальную температуру, которая рассчитывается по формуле

$$T'_0 = T_0 + (T_s - T_0) \exp(-2u\delta/\chi_t), \quad (3)$$

где  $T_0$  — истинная начальная температура;  $T_s$  — температура поверхности горения полимера;  $\chi_t$  — коэффициент температуропроводности полимера. Из (3) следует, что  $T'_0$  зависит от  $(\rho u)_0$  и  $\delta$ . В предельных случаях горения термически тонкого слоя полимера ( $u\delta/\chi_t \ll 1$ ) и термически толстого слоя ( $u\delta/\chi_t \gg 1$ )  $T'_0 = T_s$  или  $T'_0 = T_0$ . При этом критиче-

Таблица 1

Характеристика волокнообразующих полимеров

Полимер	Стехиометрическое брутто-уравнение	$\Delta H_f^0$ , ккал/моль	КИ ( $p=1 \text{ атм}$ )	$v$	$Z$ , см/с	Содержание Cl в 1 г смеси
Нитрон	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N} + 3,75 \text{ O}_2 \rightarrow$	+20 [5]	19,0	2,26	340	—
Канекалон	$\text{C}_5\text{H}_6\text{NCl} + 6,25 \text{ O}_2 \rightarrow$	-15 *	26,3	1,73	270	0,112
Верел	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl}_2 + 5,75 \text{ O}_2 \rightarrow$	-28 *	25,7	1,23	200	0,212
ПВХ	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + 2,5 \text{ O}_2 \rightarrow$	-30,4 [6]	41,5	1,28	180	0,25
ВВ	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 6\text{O}_2 \rightarrow$	-230 [5]	19,5	1,18	280	—
Капрон	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON} + 5,25 \text{ O}_2 \rightarrow$	-36,1 [5]	22,0	1,49	150	—
Лавсан	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4 + 10 \text{ O}_2 \rightarrow$	-133 [5]	25,5	1,67	125	—

\* Расчет по аддитивной схеме.

ские условия горения не зависят от толщины термически толстого и термически тонкого слоев полимера, но должны изменяться в области перехода от одного предельного случая к другому.

Проанализируем более подробно уравнение (1). В нормальных условиях ускорения свободного падения (в отсутствие перегрузок)  $a = \text{const}$ , и при постоянном давлении первое слагаемое изменяется только за счет скорости горения эквивалентной смеси. Эта скорость, согласно (2), растет по мере увеличения  $Y$ . Таким образом, при переходе к обогащенным кислородом смесям вклад конвективных потерь в критерий гашения уменьшается. В этих условиях становится существенным второй член, описывающий теплоотвод в стенки. Из (1) видно, что в тех случаях, когда конвективные потери несущественны, при увеличении  $(\rho a)_0 d^*$  пропорционально уменьшается. В отсутствие охлаждающих стеклок при  $d^* \rightarrow \infty$  второе слагаемое в (1) стремится к нулю, а первое описывает условия кислородного индекса. В общем случае соотношение (1) позволяет определить всю область изменения предельных размеров горения при изменении концентрации кислорода в атмосфере от кислородного индекса данного полимера до 100%.

Таким образом, причина существования предельных размеров горения заключается в потерях тепла из зоны горения в теплоотводящие стенки устройства, при этом определяющим размером является расстояние между стенками  $d^*$ .

Перейдем к обсуждению результатов по влиянию толщины образца на предельные условия горения. Прежде всего необходимо выяснить, какой области толщин — термически тонких или толстых — соответствуют исследуемые образцы. Обычно в условиях горения типичных полимеров на воздухе (при  $Y = 21\%$ ) термически тонкие соответствуют  $\delta < 1 \div 2 \text{ мм}$  [7]. В обогащенных кислородом средах, которые в основном исследовались в данной работе, термически тонким могут соответствовать значительно меньшие  $\delta$ . Опыты показали (см. рис. 2), что для ПВХ при  $Y < 50\%$  в диапазоне  $\delta = 0,10 \div 0,35 \text{ мм}$  величины  $d^*$  и КИ не зависят от толщины образца. По-видимому, в этой области параметров реализуется случай термически тонкого слоя. При большем содержании кислорода предельные размеры не зависят от толщины образца при  $\delta = 0,1 \div 0,15 \text{ мм}$  и увеличиваются при  $\delta = 0,35 \text{ мм}$ . Это свидетельствует, что термически тонкому слою здесь соответствуют  $\delta < 0,15 \text{ мм}$ .

Предельные условия горения термически тонкого слоя ПВХ рассчитывали по формулам (1) — (3), при этом  $T_0 \approx 650 \text{ К}$ . Используемые в расчетах значения  $T_g$  в зависимости от  $Y$  и  $T_0$  приведены в табл. 2.

Для определения  $Z$  в уравнении (2), описывающем скорость горения эквивалентной смеси для каждого вида полимера, использовалась одна экспериментальная точка. Затем строилась вся кривая зависимости  $d^*(Y)$ . Соответствующее значение КИ для каждого полимера получалось естественным путем, как координата вертикальной асимптоты, около ко-

Таблица 2  
Адиабатическая температура горения полимеров (К)

Полимер	$T_0, \text{К}$	Y, %				
		20	40	60	80	100
ПВХ	300	2280	2635	2810	2905	2965
	500	2350	2680	2840	2945	3000
	700	2430	2730	2880	2970	3030
ВВ	650	2290	2645	2820	2940	3030
Лавсан	650	2440	2810	2975	3060	3120
Капрон	650	—	2610	2800	2880	2940
Верел	650	2360	2760	2940	3040	3090
Канекалон	650	2400	2790	2960	3060	3120
Нитрон	650	2440	2860	3035	3120	3190

торой  $d^* \rightarrow \infty$ . Результаты приведены на рисунках. Кривая для образцов ПВХ с  $\delta = 0,35$  мм рассчитана с учетом перехода толщины слоя от термически тонкого  $Y < 50\%$  к термически толстому ( $Y > 50\%$ ). Расчетные кривые удовлетворительно описывают опытные данные (см. рис. 2).

На рис. 3, б представлены опытные и расчетные зависимости  $d^*(Y)$  коксующихся при горении полимеров. Эти полимеры отличаются содержанием хлора в составе (см. табл. 1). По мере увеличения содержания хлора в эквивалентной смеси наблюдается увеличение КИ и  $d^*$  и понижение  $T_g$ . При расчете зависимости предельных размеров горения и КИ этих полимеров от концентрации кислорода вновь использовалось значение  $T_0 = 650$  К. Исходные данные для расчета приведены в табл. 1 и 2. По-видимому, именно уменьшением адиабатической температуры горения эквивалентной смеси при увеличении содержания в ней хлора можно объяснить наблюданное понижение горючести в этом ряду полимеров.

Отметим, что в отличие от КИ методика предельных размеров горения позволяет количественно: во-первых, оценивать относительную горючесть ряда полимеров при любом  $Y$  и, во-вторых, оценивать зависимость горючести данного полимера от содержания кислорода. В частности, из данных, представленных на рис. 3, следует, что в кислороде полимерные материалы горят в 3—4 раза лучше, чем в условиях, близких к их КИ (на воздухе). Физически это означает, что для гашения этих материалов в кислороде надо обеспечить потери тепла в 3—4 раза больше, чем па воздухе.

Расчет критических условий горения вискозного волокна, нитрона, капрона и лавсана представлен на рис. 3, а. Корреляция  $d^*$  и КИ характерна и для этого ряда полимеров, однако изменение предельных размеров плавящихся при горении ПА и ПЭФ по сравнению с аналогичной характеристикой коксующихся полимеров ПАН и ВВ не пропорционально изменению КИ. В данном случае величина  $d^*$  изменяется сильнее. По-видимому, образующийся при горении расплав накапливается на горящей поверхности и его эффективная толщина увеличивается, что приводит к росту  $d^*$ .

В заключение отметим, что с помощью полученных в настоящей работе значений  $Z$  в законе горения (2) для волокнообразующих полимеров, следуя идеям, изложенным в работах [3, 4], можно предсказать зависимость кислородного индекса этих полимеров от различных параметров (давления, вида инертного газа в составе атмосферы, толщины образца, начальной температуры и т. п.).

Таким образом, в работе проведено экспериментальное исследование критических условий горения ряда различных волокнообразующих полимеров, включая модифицированные волокна. Как для плавящихся при горении, так и коксующихся полимеров получена корреляция данных в оценках горючести по методу КИ и по предельным размерам горения. В ряде случаев второй из них оказывается более чувствительным. Экспериментальные результаты по определению  $d^*$  хорошо воспроизводятся. Во всех случаях ошибка опыта не превышала 5%. Метод определения горючести по предельным размерам горения можно рекомендовать при разработке рецептур пониженной горючести тонких слоев полимеров. Полученные данные по обоим методам удовлетворительно согласуются с теорией. Зависимость  $d^* - f(Y)$  позволяет количественно оценивать горючесть полимеров в зависимости от содержания кислорода в составе атмосферы. Показано, что увеличение содержания хлора в составе полимеров приводит к снижению горючести полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин. Устройство для определения горючести твердых материалов. Кл G01N25/50. Авт. свидет. № 587378 (СССР). БИ, 1978, 1.
2. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин. ФГВ, 1978, 14, 2, 56.
3. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин. Докл. АН СССР, 1981, 257, 6, 1369.
4. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин. Хим. физика, 1982, 7, 994.

5. H. Ohe, K. Matsuura. Text. Res. J., 1977, 47, 3, 212.  
 6. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М.: Советская энциклопедия, 1977.  
 7. K. Akita, T. Hirano, T. Koshida. J. Fac. Eng., Univ. Tokyo, Ser. A, 1977, 15, 70.

Поступила в редакцию 24/VI 1985,  
 после доработки — 3/IX 1985

## ОБРАЗОВАНИЕ ПИРОУГЛЕРОДА ИЗ МЕТАНА И АЦЕТИЛЕНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1350—1500°С

Э. Ф. Арефьева, П. А. Теснер

(Москва)

Образование сажи при горении и термическом разложении углеводородов имеет большое техническое и экологическое значение. Этому вопросу посвящено много работ и специальных обзоров [1, 2], однако степень его изученности совершенно недостаточна.

Образование пироуглерода при термическом разложении углеводородов на поверхности имеет самостоятельное значение и тесно связано с образованием сажи, так как является аналогом роста сажевых частиц. При этом, поскольку масса зародышей сажевых частиц ничтожна, именно рост частиц определяет возникновение из молекул газовой фазы основной массы твердого углерода в виде сажи.

Формальная кинетика образования пироуглерода для ряда индивидуальных углеводородов достаточно исследована [3, 4]. Показано, что образование пироуглерода по отношению к концентрации углеводорода подчиняется кинетике первого порядка. Кинетические константы для метана и ацетилена, которые при высоких температурах являются основными углеводородами, существующими в газовой фазе, выражаются следующими уравнениями:

метан ( $T = 650 \div 1300^\circ\text{C}$ )

$$k = 8,0 \cdot 10^{-3} \exp(-272000/RT) \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}), \quad (1)$$

ацетилен ( $T = 550 \div 1100^\circ\text{C}$ )

$$k = 8,17 \cdot 10^{-7} \exp(-138000/RT) \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}). \quad (2)$$

Настоящая работа выполнена для выяснения применимости приведенных выше уравнений для более высоких температур в условиях, приближающихся к сажеобразованию, но еще в отсутствие сажевых частиц. Для этого исследована кинетика образования пироуглерода из метана и ацетилена при  $T = 1350 \div 1500^\circ\text{C}$ .

Опыты проводили в условиях потока при атмосферном давлении. Для уменьшения влияния газофазных реакций применяли реакционные трубы диаметром 1 мм в виде двухканальных соломок из окиси алюминия для термопар. Температуру контролировали при помощи термопары ПР 30/6, установленной спаружи реакционной трубы в зоне  $T = \text{const}$  длиной 40 мм. Предварительными измерениями показано, что разница показаний термопар, установленных внутри и спаружи трубы, составляет  $7 \div 10^\circ$ , что учтено при оценке температуры реакции.

Опыты проводили со смесями углеводород — аргон и углеводород — водород. Расход смеси в основных опытах  $1200 \text{ см}^3/\text{мин}$  (для одного канала соломки). При этом давление перед реакционной трубкой составляло  $0,12 \div 0,12 \text{ МПа}$ ; к концу опыта оно достигало  $0,17 \div 0,18 \text{ МПа}$ . Продолжительность опытов с метаном  $90 \div 660 \text{ мин}$ , с ацетиленом —  $40 \div 440 \text{ мин}$ .

Метан практически не содержал других углеводородов и очистке не подвергался. Ацетилен очищали от паров ацетона и сернистых соединений пропусканием через активированный уголь и гранулированную ще-