

В. Г. АБРАМОВ, Д. А. ВАГАНОВ, Н. Г. САМОЙЛЕНКО

О КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В СИСТЕМАХ С ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМИ РЕАКЦИЯМИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 V 1975)

Химические превращения исходных веществ в конечные, как правило, многостадийные, и в общем случае при анализе макрокинетических закономерностей процесса необходимо учитывать специфику и характеристики каждой стадии. В настоящей работе рассматривается критическое условие теплового взрыва реагирующей системы, в которой химическое превращение протекает в две последовательные несамоускоряющиеся экзотермические стадии. Предполагается, что градиенты температуры и концентраций в реагирующем объеме отсутствуют, а тепловые эффекты реакций достаточно велики, так что время установления теплового равновесия существенно меньше характерных времен химических реакций, и изменением концентрации реагентов за время установления теплового равновесия можно пренебречь.

Примем для определенности, что в начальный момент промежуточный продукт отсутствует. Тогда траектория процесса на диаграмме Семенова ⁽¹⁾ будет вначале практически совпадать с кривой тепловыделения, соответствующей первой стадии при начальной концентрации исходного вещества (рис. 1). Если эта кривая пересекает прямую теплоотвода, то устанавливается тепловое равновесие.

С образованием промежуточного продукта начинается тепловыделение второй стадии, в результате чего суммарная скорость тепловыделения может возрасти. Вызванный этим рост температуры происходит квазистационарно, т. е. в каждый момент времени скорости тепловыделения и теплоотвода практически равны между собой, и траектория процесса на диаграмме Семенова практически совпадает с прямой теплоотвода. При этом изменение состояния системы можно рассматривать как последовательный переход с одной кривой тепловыделения на другую, соответствующую другим значениям концентраций реагентов. Каждая из этих кривых представляет собой температурную зависимость суммарной скорости тепловыделения обеих стадий при некоторых фиксированных значениях концентраций. Подобная картина наблюдается и в системах с автокаталитическим механизмом реакции ⁽²⁾.

Квазистационарное развитие процесса продолжается до тех пор, пока кривые суммарного тепловыделения пересекают прямую теплоотвода. С прекращением роста суммарной скорости тепловыделения начинается также квазистационарный процесс охлаждения. Если же очередная кривая тепловыделения не пересекает, а касается прямой теплоотвода, то происходит тепловой взрыв.

Для нахождения критического условия теплового взрыва необходимо совместное рассмотрение алгебраического уравнения теплового баланса и дифференциальных уравнений химической кинетики. В безразмерных переменных эти уравнения имеют вид

$$c_1 e^{\theta} + q k c_2 e^{\theta} = \theta / \kappa, \\ dc_1 / d\tau = -c_1 e^{\theta}, \quad dc_2 / d\tau = c_1 e^{\theta} - k c_2 e^{\theta},$$

где

$$\kappa = \frac{E_1}{RT_0^2} \frac{Q_1}{\alpha S/V} k_1^0 e^{-E_1/RT_0}, \quad k = \frac{k_2^0 e^{-E_2/RT_0}}{k_1^0 e^{-E_1/RT_0}}, \quad \theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0),$$

$$\tau = tk_1^0 e^{-E_1/RT_0}, \quad \varepsilon = E_2/E_1, \quad q = Q_2/Q_1.$$

Здесь κ — критерий Семёнова, θ и τ — безразмерные разогрев и время, k — отношение констант скорости реакций при температуре окружающей среды, Q_i , k_i^0 и E_i — соответственно тепловой эффект, предэкспонент и энергия активации i -й стадии, q и ε — отношения тепловых эффектов и энергий активации реакций, T и T_0 — температура вещества и темпера-

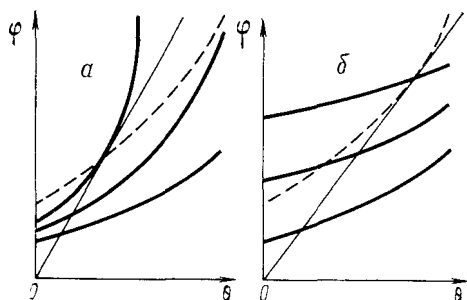


Рис. 1

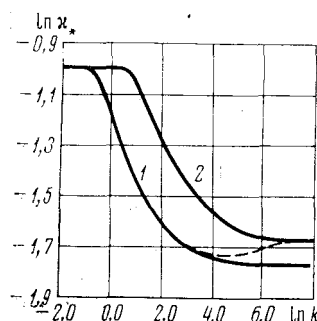


Рис. 2

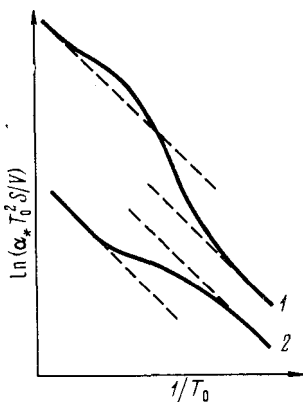


Рис. 3

Рис. 1. Диаграмма Семёнова. $a - E_2 > E_1$,
 $b - E_2 < E_1$

Рис. 2. Зависимость критического значения критерия Семёнова от отношения констант скоростей реакций. $Q_2 = Q_1$, $1 - E_2/E_1 = 2$, $2 - E_2/E_1 = 1/2$

Рис. 3. Зависимость критического значения коэффициента теплообмена от температуры. $1 - E_2 > E_1$, $2 - E_2 < E_1$

тура окружающей среды, α — коэффициент теплообмена с окружающей средой, S и V — теплоотдающая поверхность и реакционный объем, c_1 и c_2 — относительные концентрации исходного вещества и промежуточного продукта, в начальный момент $c_1 = 1$, $c_2 = 0$. Энергии активации реакций предполагаются достаточно большими, чтобы было применимо разложение экспоненты по Франк-Каменецкому⁽³⁾.

В частном случае, когда энергии активации реакций близки между собой, $\varepsilon \approx 1$, нетрудно получить, что при $k \leq 1/q$ критическое значение критерия Семёнова $\kappa_* = 1/\varepsilon$, а при $k > 1/q$

$$\kappa_* = \frac{1}{(1+q-1/k)e} \left[\frac{qk^2}{k(1+q)-1} \right]^{1/(k-1)}.$$

При неравных энергиях активации нахождение критического условия теплового взрыва требует применения численных методов. Для некоторых значений параметров зависимости критического значения критерия Семёнова от отношения констант скоростей реакций, полученные при численном анализе, представлены на рис. 2.

Если константа скорости второй стадии достаточно мала по сравнению с первой, что при $E_2 > E_1$ соответствует низким, а при $E_2 < E_1$ — высоким температурам, то критическое условие теплового взрыва полностью определяется параметрами первой стадии и критическое значение критерия Семенова $\kappa_* = 1/e$.

Это критическое значение сохраняется вплоть до $k = (1/q)e^{1-\varepsilon}$, начиная с которого вторая стадия в момент достижения максимального предвзрывного разогрева полностью компенсирует уменьшение скорости тепловыделения первой стадии, вызванное выгоранием исходного вещества. Дальнейшее увеличение отношения констант скоростей реакций приводит к уменьшению критического значения критерия Семенова.

В случае, когда константа скорости второй стадии значительно превышает константу первой, уже при очень малой концентрации промежуточного продукта вторая стадия может идти со скоростью первой, а выгоранием исходного вещества за время выравнивания скоростей можно пренебречь. Достижимые при этом скорости тепловыделения равны скорости тепловыделения реакции, имеющей кинетические параметры первой стадии и суммарный тепловой эффект обеих стадий (пунктирная кривая на рис. 1).

Пусть прямая теплоотвода на диаграмме Семенова пересекает пунктирную кривую. В состоянии, соответствующем точке пересечения, наклон кривой суммарной скорости тепловыделения, вообще говоря, не совпадает с наклоном пунктирной кривой. Если наклон кривой суммарной скорости меньше наклона прямой теплоотвода, то система, квазистационарно достигнув максимума температуры, далее начнет квазистационарно охлаждаться. Если же наклон кривой тепловыделения больше наклона прямой, или прямая теплоотвода вовсе не пересекает пунктирную кривую, то квазистационарное развитие процесса продолжается до момента касания прямой теплоотвода некоторой очередной кривой суммарного тепловыделения и происходит тепловой взрыв.

При $E_2 < E_1$ наклон кривой суммарной скорости тепловыделения всегда меньше наклона пунктирной кривой, и критическое значение критерия Семенова определяется условием касания прямой теплоотвода с пунктирной кривой, т. е.

$$\kappa_* = \frac{1}{1+q} e^{-1}.$$

При $E_2 > E_1$ наклон кривой суммарной скорости тепловыделения больше наклона пунктирной кривой. Поэтому при критическом значении критерия Семенова в точке пересечения с пунктирной кривой прямая теплоотвода касается кривой суммарного тепловыделения, откуда следует

$$\kappa_* = \frac{1}{1+\varepsilon q} \exp\left(-\frac{1+q}{1+\varepsilon q}\right).$$

Полученные выражения справедливы при условии, что время установления теплового равновесия существенно меньше характерных времен реакций, т. е. превращение даже малых долей реагентов способно привести к значительным разогревам. Однако с увеличением k концентрация промежуточного продукта уменьшается, и для выполнения указанного условия требуются все большие тепловые эффекты второй стадии. При фиксированном тепловом эффекте характерное время второй стадии с увеличением k уменьшается и в пределе становится существенно меньше времени установления теплового равновесия. Поведение системы в этом предельном случае будет таким же, как если бы протекала одна реакция, имеющая кинетические параметры первой стадии и суммарный тепловой эффект. Критическое значение критерия Семенова при этом независимо от вели-

чины E_2 равно

$$\kappa_0 = \frac{1}{1+q} e^{-1}.$$

При $E_2 > E_1$ указанное изменение соотношения между характерными временами приводит к увеличению критического значения критерия Семенова. На рис. 2 это проиллюстрировано пунктирной кривой, полученной при решении нестационарных уравнений теплового баланса и химической кинетики для $\gamma = \frac{C}{Q_2} \frac{RT_0^2}{E_1} = 0,001$ (C — теплоемкость вещества).

В области, где характерное время второй стадии сравнимо с временем установления теплового равновесия, имеют место пульсирующие тепловые режимы, на существование которых указывалось в (3).

Из полученных результатов следует, что при наличии последовательных реакций критическое условие теплового взрыва в координатах $\ln(\alpha \cdot T_0^2 S/V) - 1/T_0$ представляет собой характерную зигзагообразную кривую (рис. 3), наклон которой в предельных случаях очень высоких и очень низких температур определяется энергией активации первой стадии. Соответствующие оценки показывают, что при разумных значениях параметров искривление критического условия происходит в сравнительно узком температурном интервале (десятки градусов).

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
19 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., Госхимиздат, 1934. ² А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий, ЖФХ, т. 34, 10, 2235 (1960). ³ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., «Наука», 1967.