

В. В. Головки, А. К. Копейка, Е. А. Никитина

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

Особенности теплового взрыва с параллельными реакциями

Из уравнений теплового и материального баланса для параллельных реакций первого порядка, используя стационарный подход Н.Н.Семенова, были получены критические условия теплового взрыва и проведен их анализ. Показано, что в отличие от теплового взрыва систем с одной экзотермической реакцией, при параллельном протекании реакций, тепловой взрыв может реализовываться при меньших разогревах системы и больших скоростях теплоотвода. Полученные критические условия теплового взрыва хорошо описывают особенности газофазного воспламенения капель азидоэтанола.

В работе [1] было получено критическое условие теплового взрыва при параллельном протекании несамоускоряющихся экзотермических реакций в таком же виде, как и в классической стационарной теории Н.Н.Семенова, но с эффективными значениями кинетических констант реакций. В [2] рассмотрен тепловой взрыв гомогенной системы, когда параллельно реагируют два различных вещества. Вместе с тем, как показали результаты экспериментов по воспламенению капель азидоэтанола [3] и *n*-гептана [4], газофазное воспламенение горючего может осуществляться за счет тепловыделений параллельных реакций окисления и термического разложения молекул горючего, то есть когда одно и то же вещество реагирует по двум направлениям.

Цель настоящей работы — обобщение результатов теории теплового взрыва на случай одновременного протекания в системе двух параллельных реакций первого порядка с различными тепловыми эффектами и энергиями активации.

Как и в стационарной теории теплового взрыва будем считать, что градиенты температуры и концентрации в реагирующей системе отсутствуют.

Кинетическое уравнение для параллельных реакций первого порядка имеет вид:

$$\frac{d\eta}{dt} = (k_1 + k_2)(1 - \eta)$$

где η — глубина превращения вещества; k_1 и k_2 — константы скорости химических реакций.

Систему уравнений теплового и материального баланса представим в виде:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \left[1 + k_{21}(T_0)Q_{21} \exp\left(\frac{\Theta(E_{21}-1)}{1+\beta\Theta}\right) \right] \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right)(1-\eta) - \frac{\Theta}{\alpha} \quad (1)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \gamma \left[1 + k_{21}(T_0) \cdot \exp\left(\frac{\Theta(E_{21}-1)}{1+\beta\Theta}\right) \right] \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right)(1-\eta) \quad (2)$$

Здесь

$$\Theta = \frac{E_1}{RT_0^2}(T-T_0); \quad \tau = t \cdot \frac{k_1(T_0)}{\gamma}; \quad \gamma = \frac{c_p RT_0^2}{Q_1 E_1};$$

$$\beta = \frac{RT_0}{E_1}; \quad E_{21} = \frac{E_2}{E_1}; \quad Q_{21} = \frac{Q_2}{Q_1}; \quad k_{21}(T_0) = \frac{k_2(T_0)}{k_1(T_0)};$$

$$k_1(T) = k_{01} \cdot \exp(-E_1/RT); \quad k_2(T) = k_{02} \cdot \exp(-E_2/RT); \quad \alpha = \frac{Q_1 E_1 V}{\alpha \cdot S} \cdot \frac{k_1(T_0)}{RT_0^2}$$

В качестве масштабных величин при переходе к безразмерным параметрам выбраны характеристики первой реакции, имеющей больший тепловой эффект. Считая, что предвзрывной разогрев системы мал, то есть $\beta\Theta \ll 1$, пренебрегая выгоранием горючего за предвоспламенительный период и используя стационарный подход Н.Н.Семенова, из (1) можно получить критические условия воспламенения, отвечающие касанию прямой теплоотвода и кривой скорости тепловыделений параллельных реакций:

$$\Theta_{\text{сб}} = \frac{1 + k_{21}(T_0) \cdot Q_{21} \exp[\Theta(E_{21}-1)]}{1 + E_{21}k_{21}(T_0) \cdot Q_{21} \exp[\Theta(E_{21}-1)]} \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{сб}} = \frac{1}{[1 + E_{21}k_{21}(T_0)Q_{21} \exp[\Theta(E_{21}-1)]] \exp \Theta} \quad (4)$$

В предельном случае одной экзотермической реакции в системе приходим к условиям Н. Н. Семенова: $\Theta_{\text{сб}}^* = 1$ и $\alpha_{\text{сб}}^* = \frac{1}{\exp}$.

Для анализа критических условий теплового взрыва в системе с параллельными реакциями удобно представить (3) и (4) в приближенной форме:

$$\Theta_{\text{эд}} = \frac{1+F}{1+E_{21}F} \quad (5)$$

$$\alpha_{\text{эд}} = \frac{1}{\exp \Theta_{\text{эд}}} \cdot \frac{1}{1+E_{21}F} \quad (6)$$

Где F — относительная скорость тепловыделений реакций:

$$F = k_{21}Q_{21} = k_{021}Q_{21} \exp \left[\frac{E_1}{RT_0} (1-E_{21}) \right] \quad (7)$$

Как видно из (5), в зависимости от отношения энергий активации химических реакций E_{21} , предвзрывной разогрев системы $\Theta_{\text{кр}}$ формально может быть как больше единицы, так и меньше. Однако из (7) следует, что E_{21} должно быть больше 1, в противном случае скорость теплоотвода ($\alpha_{\text{кр}} < 1$) будет превышать скорость тепловыделений, переводя реагирующую смесь на стационарный режим. Таким образом, при тепловом взрыве с параллельными реакциями должно выполняться условие $E_{21} > 1$, и следовательно, предвзрывные разогревы $\Theta_{\text{кр}} \leq 1$. Условие равенства скоростей тепловыделения параллельных реакций $F=1$ позволяет оценить предельные параметры $\Theta_{\text{кр}}$ и $\alpha_{\text{кр}}$ в зависимости от величины E_{21} :

$$\Theta_{\text{эд}} = \frac{2}{1+E_{21}} \quad (8)$$

$$\alpha_{\text{эд}} = \frac{1}{\exp \Theta_{\text{эд}}} \cdot \frac{1}{1+E_{21}} \quad (9)$$

Если вторая реакция не приводит к воспламенению и в области высоких температур среды ее скорость превышает скорость первой, то в уравнениях (1) и (2) можно пренебречь первыми слагаемыми и теплоотводом $\frac{\Theta}{\alpha}$. Тогда

адиабатический разогрев системы будет определяться как $\Theta_{\text{эд}} = \frac{Q_{21}}{\gamma'} \eta$, то есть в Q_{21} раз отличается от величины, определенной Н.Н.Семеновым для теплового взрыва системы с одной экзотермической реакцией. При параллельных реакциях расходование вещества с малым тепловыделением, даже при $\eta \rightarrow 1$, приводит к тому, что в области быстрого ее протекания явление теплового взрыва может вырождаться. Вырождение теплового взрыва, со-

гласно [5], происходит при $\gamma=0,1\div 0,2$. Из уравнения (2) параметр γ' определяется соотношением:

$$\gamma' = \gamma \left[1 + k_{21}(T_0) \exp \left(\frac{\Theta(E_{21} - 1)}{1 + \beta\Theta} \right) \right]$$

или принимая во внимание сделанные выше допущения:

$$\gamma' = \gamma \left[1 + \frac{F}{Q_{21}} \right]$$

Очевидно, что вырождение теплового взрыва в системе с параллельными реакциями будет наблюдаться при $\gamma' > \gamma$. Следовательно, наличие второй экзотермической реакции в системе приводит к расширению переходной области, разделяющей режимы стационарного протекания процесса с небольшим разогревом и теплового взрыва.

Таким образом, в отличие от теплового взрыва систем с одной экзотермической реакцией, при параллельном протекании реакций, тепловой взрыв может реализоваться при меньших разогревах системы ($\Theta_{\text{вз}} < \Theta_{\text{вз}}^*$) и больших скоростях теплоотвода ($\alpha_{\text{вз}} < \alpha_{\text{вз}}^*$). Полученные критические условия теплового взрыва (3) и (4) имеют смысл, когда существует пересечение кривых скоростей тепловыделений двух реакций, в противном случае, тепловой взрыв лимитируется тепловыделением одной реакции с меньшей энергией активации и большим тепловым эффектом.

Проведем сравнение полученных результатов с экспериментальными данными по газофазному воспламенению капель азидоэтанола (АЭ). В [3] было показано, что при температурах среды 470÷560К воспламенение капли лимитируется скоростью тепловыделений газофазной реакции окисления

паров АЭ с константой скорости реакции $k_1 = 7,1 \cdot 10^5 \exp(-14500/RT) \frac{1}{c}$ и тепловым эффектом $Q_1 = 2200 \text{ кал/г}$. В диапазоне температур среды 560-620К скорость тепловыделений определяется кинетикой параллельных реакций газофазного окисления и термического разложения молекул АЭ с константой скорости $k_2 = 8 \cdot 10^{13} \exp(-37800/RT) \frac{1}{c}$ и $Q_2 = 500 \text{ кал/г}$. При температурах среды выше 630К тепловое воспламенение вырождалось.

Используя выражения (3) и (4), а также экспериментально полученные значения кинетических констант реакций, были рассчитаны параметры воспламенения Θ , α , F , γ' , γ при различных температурах среды. Из зависимости $\Theta_{\text{кр}} = f(\ln F)$ видно (рис.1), что по мере увеличения температуры среды растет

скорость тепловыделений второй реакции, и уменьшаются критические разогревы системы. При этом Θ стремится к адиабатическому разогреву вто-

рой реакции, не приводящей к воспламенению, $\Theta_{\text{ад}} = \frac{Q_{21}}{\gamma'} = 0,4$.

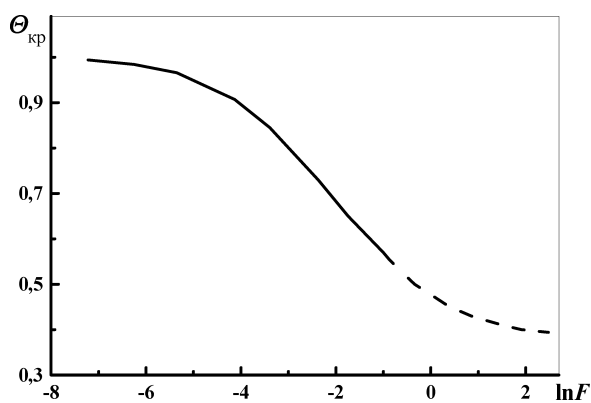


Рис. 1. Зависимость $\Theta_{\text{кр}}$ от $\ln F$ при различных температурах среды, (пунктир) — вырождение теплового взрыва.

Предельный разогрев системы, при котором еще может наблюдаться тепловой взрыв, можно оценить по формуле (8), $\Theta_{\text{кр}} = 0,56$. Полученное значение соответствует температуре среды 630K и хорошо согласуется с экспериментом.

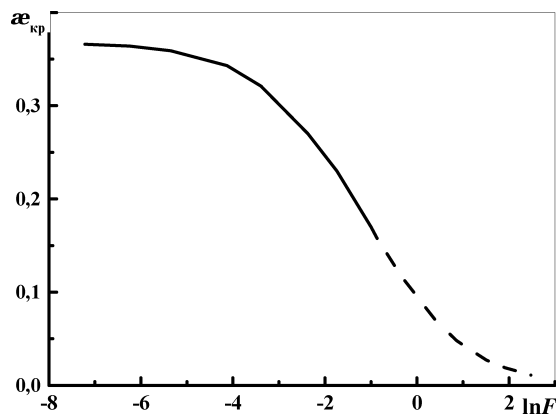


Рис. 2. Зависимость $\text{æ}_{\text{кр}}$ от $\ln F$ при различных температурах среды.

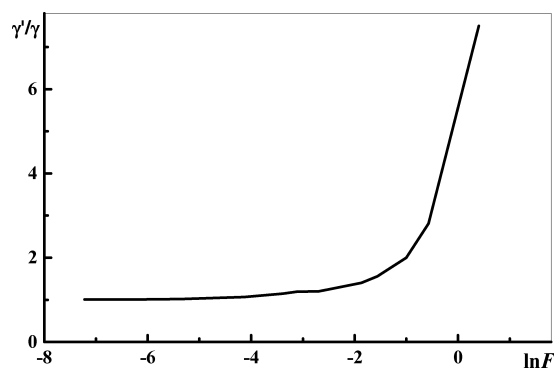


Рис. 3. Зависимость γ'/γ от $\ln F$

При температурах среды 470К+560К значение $\Theta_{кр}$ близко к 1, $\alpha_{\epsilon 0} \approx \frac{1}{\exp}$ (рис.1 и 2) и воспламенение капли лимитируется реакцией газофазного окисления паров АЭ, что наблюдалось и экспериментах. С увеличением температуры среды выше 560К становится заметным вклад в тепловыделение второй экзотермической реакции и тепловой взрыв паров АЭ лимитируется уже скоростью тепловыделений параллельных реакций. В этом случае тепловой взрыв может реализоваться при больших скоростях теплоотвода, чем для одной реакции, и как следствие, уменьшается $\alpha_{кр}$ (рис.2).

Дальнейшее повышение температуры среды в большей степени интенсифицирует скорость слабоэкзотермической реакции и в области температур выше 630К тепловое воспламенение должно вырождаться. Из рис.3 видно,

что $\frac{\gamma'}{\gamma}$ резко возрастает при $F=0,25$, что соответствует температуре среды 630К, начиная с которой в экспериментах наблюдалось вырождение теплового воспламенения капли АЭ.

Таким образом, в отличие от теплового взрыва гомогенных систем с одной экзотермической реакцией, при параллельном протекании реакций тепловой взрыв происходит при меньших разогревах системы и в условиях больших скоростей теплоотвода. Полученные критические условия теплового взрыва хорошо описывают особенности газофазного воспламенения капли АЭ.

Литература

1. Абрамов В.Г., Ваганов Д.А., Самойленко Н.Г. Тепловой взрыв реагирующих систем с параллельными реакциями // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т.13, №1. — С.48-55.

2. Абрамов В.Г., Ваганов Д.А., Самойленко Н.Г. О критическом условии теплового взрыва при параллельном протекании реакций с сильно различающимися тепловыми эффектами // Физика горения и взрыва. — 1978. — Т.14, №1. — С.124-128.
3. Golovko V.V., Kopeyka A.K., Nikitina E.A. The Ignition of Ethanol Azide Individual Drops // 32nd International Annual Conference of Fraunhofer Institut Chemische Technologie. — Karlsruhe, Germany, (July 3-July 6), 2001.
4. Григорьев Ю.М. Испарение и воспламенение н-гептана в окислительной среде // Сборник "Горение и взрыв". — М.: Наука, 1972. — С.221-226.
5. Барзыкин В.В., Мержанов А.Г. и др. К нестационарной теории теплового взрыва // ПМТФ. — 1964. — №3. — С.118-125.

В. В. Головки, О. К. Копійка, Е. А. Нікітіна

Особенности теплового взрыва с параллельными реакциями

АНОТАЦІЯ

З рівнянь теплового і матеріального балансу для паралельних реакцій першого порядку, використовуючи стаціонарний підхід М.М.Семенова, були отримані критичні умови теплового вибуху та проведений їх аналіз. Показано, що на відміну від теплового вибуху систем з одною екзотермічною реакцією, при паралельному протіканні реакцій, тепловий вибух може реалізовуватися при менших розігрівах системи і більших швидкостях тепловідводу. Отримані критичні умови теплового вибуху добре описують особливості газофазного спалахування капель азидоетанолу.

Golovko V. V., Kopeyka A. K., Nikitina E. A.

The features of thermal explosion with simultaneous reactions

SUMMARY

The critical conditions of thermal explosion were obtained and their analysis is conducted from the equations thermal and material balance for simultaneous reactions of the first order, by using the Semenov's stationary approach. It was shown, that as against thermal explosion of systems with one exothermic reaction, at availability simultaneous reactions, the thermal explosion can be realized at smaller heating of system and higher rate of a heat loss. The obtained critical conditions of thermal explosion well described features of gas — phase ignition of ethanol azide drops.