

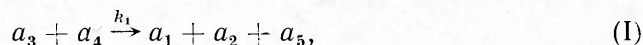
**ОСОБЕННОСТИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В СИСТЕМАХ
С РАЗВЕТВЛЕННЫМИ ЦЕПНЫМИ РЕАКЦИЯМИ**

В. Т. Гонтковская

(Черноголовка)

Тепловой взрыв в системах с разветвленно-цепными реакциями, как показано в [1, 2], обладает рядом особенностей: существование нескольких тепловых пределов воспламенения, наличие областей аномально высоких и аномально низких предвзрывных разогревов, зависимость критических условий не только от накопления тепла в системе, но и от концентрации активных центров, образованных за кинетический период индукции.

В настоящей работе исследуется протекание во времени неизотермических процессов на полуострове цепного воспламенения. Объект исследования — модельная схема, отражающая особенности разветвленных цепных реакций, изучение которой начато в [3]:



Здесь a_3, a_4 — исходные вещества; a_1, a_2 — активные центры; a_6 — промежуточный радикал; a_5 — конечный продукт реакции; M — любая частица (считалось, что эффективность M одинакова для всех компонентов смеси); $k_i = k_i^0 \exp(-E_i/RT)$; k_i^0, E_i — предэкспонент и энергия активации i -й реакции ($i=1 \div 7$). Реакция зарождения (I) и разветвления (III) эндотермические, остальные экзотермические. Для проверки и подтверждения замеченных особенностей и закономерностей рассматривается реакция фторирования водорода. Константы скоростей этой реакции и механизм, содержащий 77 элементарных стадий, взяты в [4]. Обе задачи решались численно на ЭВМ.

Предположим, что градиенты температуры и концентраций в реакционном объеме отсутствуют. Тогда схеме (I) — (VII) соответствует следующая система дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{n}_1 &= k_1 n_3 n_4 + 2k_3 n_2 n_4 - k_2 n_1 n_3, \\ \dot{n}_2 &= k_1 n_3 n_4 + k_2 n_1 n_3 - k_4 n_2 n_4 M - k_5 n_2 n_6 - 2k_6 n_2^2 - k_7 n_2, \\ \dot{n}_3 &= k_5 n_2 n_6 + k_6 n_2^2 - k_1 n_3 n_4 - k_2 n_1 n_3 + 0,5k_7 n_2, \\ \dot{n}_4 &= k_5 n_2 n_6 - k_1 n_3 n_4 - k_3 n_2 n_4 - k_4 n_2 n_4 M, \\ \dot{n}_5 &= k_1 n_3 n_4 + k_2 n_1 n_3, \\ \dot{n}_6 &= k_4 n_2 n_4 M - k_5 n_2 n_6, \end{aligned} \quad (1)$$

$$c\rho\dot{T} = \sum_{i=1}^7 Q_i \omega_i - \alpha \frac{S}{V} (T - T_0)$$

с начальными условиями

$$T(0) = T_0; \quad n_1^0 = n_2^0 = n_3^0 = n_6^0 = 0; \quad n_3^0 = n_4^0 = 0,5\rho.$$

Здесь ρ — плотность; c — удельная теплоемкость; α — коэффициент теплоотдачи; S, V — поверхность и объем реакционного сосуда; T — температура; ω_i, Q_i — скорость и тепловой эффект i -й реакции ($i=1 \div 7$); n_j — концентрация вещества a_j ($j=1 \div 6$). Предположим, что

$$1. |Q_1| = Q_2 = |Q_3| = Q_6; \quad Q_4 = Q_5 = Q_7;$$

$$2. E_2 = E_4 = E_5 = E_6 = E_7 = 0;$$

$$3. k_1^0 = k_2^0 = k_3^0 = k_5^0 = k_6^0;$$

4. Энергия, выделившаяся при рекомбинации активных центров a_{21} в значительной мере излучается.

Эти предположения позволяют свести к минимуму число кинетических параметров, не исказив при этом физическую картину явления. Полагалось $k_1^0 = 6 \cdot 10^{13}$ см³/(моль·с); $k_4^0 = 3,6 \cdot 10^{14}$ см⁶/(моль²·с); $k_7^0 = 8 \cdot 10^4$ л/с, $E_{21} = 35$ ккал; $|Q_1| = 20$ ккал; $Q_4 = 50$ ккал. Величины $T_0, \rho, \alpha S/V$ и E_3 варьировались.

В системе (1) два малых параметра:

$$\varepsilon_1 = \exp(-E_1/RT_0) \quad \text{и} \quad \varepsilon_2 = \exp(-E_1/2RT_0).$$

Асимптотика по ним позволяет [5] упростить систему (1) и получить аналитические выражения для пределов цепного и теплового воспламенения [1, 2].

Если реакция протекает в изотермических условиях, пределы цепного воспламенения определяются из соотношения

$$\rho_{\text{пр}}^{\pm} = \frac{1}{k_4} \left[k_3 \pm \sqrt{k_3^2 - 4k_4k_7} \right].$$

Знак плюс соответствует верхнему, знак минус — нижнему изотермическому пределу. Критические условия теплового взрыва задаются равенством

$$\left(\frac{d}{\alpha} \right)_{\text{кр}} = \frac{\Delta T_{\text{max}}}{Q\rho^2} \frac{[2 + f(T_{\text{max}})]^2}{k_1(T_{\text{max}}) + [2k_3(T_{\text{max}}) + (2\mu - 1)k_4M + 2(\mu - 0,5)k_7]f(T_{\text{max}})},$$

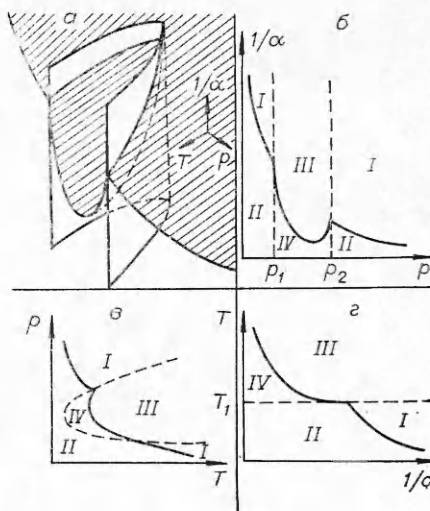
где ΔT_{max} — максимальный предвзрывной разогрев, который находится с помощью решения трансцендентного уравнения:

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{RT_0^2}{E_1} \frac{k_1(T_{\text{max}}) + [2k_3(T_{\text{max}}) + (2\mu - 1)k_4M + 2(\mu - 0,5)k_7]f(T_{\text{max}})}{k_1(T_{\text{max}}) + [2k_3(T_{\text{max}}) + (2\mu - 1)k_4M + 2(\mu - 0,5)k_7]f(T_{\text{max}}) + 2k_3(T_{\text{max}})f(T_{\text{max}})}.$$

Здесь $T_{\text{max}} = \Delta T_{\text{max}} + T_0$; $k_i(T_{\text{max}}) = k_i^0 \exp(-E_i/RT_{\text{max}})$; $f(T_{\text{max}}) = [k_3(T_{\text{max}}) - k_7]/(1 + 0,5k_7)$; $\mu = Q_4/Q$; $Q = Q_1 + Q_2 + Q_6$; $k_i(T_{\text{max}}) = \frac{\partial k_i}{\partial T} \Big|_{T=T_{\text{max}}}$. На рис. 1, а изображены пределы цепного и теплового воспламенения реакций (I) — (VII), а на рис. 1, б — г проекции этих пределов на координатные плоскости. Поскольку пределы цепного воспламенения не зависят от условий теплоотвода, полуостров цепного воспламенения представляет собой внутренность бесконечного параболического цилиндра, образующие которого параллельны оси $1/\alpha$.

Рис. 1. Цепные и тепловые пределы воспламенения.

а) полуостров воспламенения; б) $T_0 = \text{const}$, p_1 , p_2 — давление на пределе 1 и 2 соответственно; в) $1/\alpha = \text{const}$; г) $p = \text{const}$, T_1 — температура на цепном пределе. I — тепловое воспламенение (ТВ); II — воспламенения нет; III — тепловое и цепное воспламенение (ЦВ); IV — ЦВ. — — — цепные пределы; ————— тепловые пределы.



Поверхность теплового предела асимптотически приближается к плоскости $1/\alpha = 0$ при $p \rightarrow \infty$ и к плоскости $p = 0$ при $1/\alpha \rightarrow \infty$ и делит все пространство на две части. В верхней части ($1/\alpha > 1/\alpha_{кр}$) происходит тепловой взрыв, в нижней ($1/\alpha < 1/\alpha_{кр}$) — он отсутствует.

В пересечении с цилиндром поверхность теплового предела имеет впадину. Внутренняя часть цилиндра над этой впадиной — полуостров цепнотеплового воспламенения. Внешняя по отношению к цилиндру часть пространства под поверхностью теплового предела — полуостров невоспламенения. Здесь нет ни цепной, ни тепловой вспышки. Из рисунка видно, что тепловые пределы не всегда совпадают с цепными, поэтому изучение химической кинетики в областях II, IV без рассмотрения уравнения сохранения энергии и теплохимии, в области I — без кинетики (как это делается в классических работах [6, 7]) не только правомерно, но и способствует более глубокому пониманию явлений цепного и теплового взрыва. В области III такое разделение невозможно.

Поскольку тепловой взрыв у первого цепного предела практически возможен лишь в адиабатических условиях [2], в данной работе процесс исследуется в центре полуострова и в окрестности второго цепного предела. В связи с этим в дальнейшем реакция (VII) не рассматривается, изучается схема (I) — (VI).

Обозначим через t_k величину, пропорциональную времени достижения максимума n_2 при изотермическом протекании реакции. Зависимость этих величин от давления представлена на рис. 2, 1, 2. При увеличении давления максимум концентрации активных центров растет и лишь в непосредственной близости от второго предела начинает убывать. Время его достижения убывает при приближении к цепному пределу.

Вблизи предела цепного воспламенения реакция имеет целый ряд особенностей. Концентрация активных центров в изотермических условиях, пройдя через максимум, быстро убывает, затем ее изменение некоторое время квазистационарно (рис. 3, а). Это объясняется тем, что скорость реакции гомогенного обрыва (IV) в этой области сравнима со скоростью разветвления (III) (рис. 4, а). Включение процесса регенерации активных центров (V) после достижения максимума активных центров приводит к резкому падению концентрации последних. Если

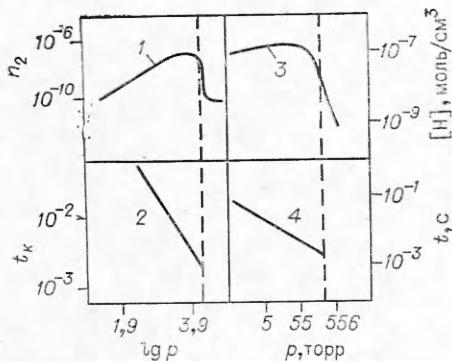


Рис. 2. Зависимость максимального значения концентрации активных центров и времени его достижения от исходного давления.

1 — $\max n_2$; 2 — t_k ; 3 — $\max [H] \cdot 10^{-6}$; 4 — t_H .

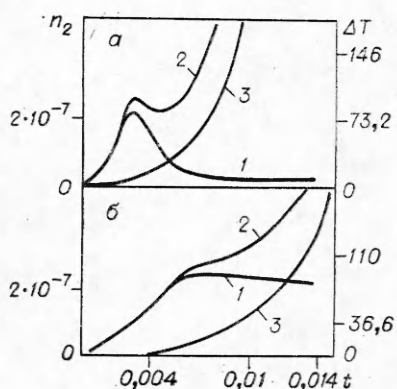


Рис. 3. Зависимость от времени концентрации активных центров (1, 2) и температуры (3) вблизи второго цепного предела (а) и в центре полуострова (б).

1 — изотермическое протекание реакции; 2 — неизо-
термическое протекание реакции; $d/\alpha > (d/\alpha)_{кр}$.

процесс неизо-термический, реакция разветвления (III) по мере накопления тепла в системе обгоняет реакцию (IV) (рис. 4, б), что приводит к новой цепной вспышке, сопровождающей тепловую. На кривой зависимости концентрации активных центров n_1, n_2 от времени имеется минимум (см. кривую 2 на рис. 3, а). В центре полуострова после достижения максимума активных центров в изотермическом случае процесс протекает квазистационарно (см. рис. 3, б, 4, в). Убывание концентрации активных центров очень медленное, так как, несмотря на значительную роль квадратичного обрыва, процесс ведет реакция разветвления (см. рис. 4, в). В неизо-термическом случае накопление тепла в системе приводит к цепнотепловой вспышке. Скорость реакции квадратичного обрыва (V) в этой области сравнима со скоростью реакции разветвления (III) и на порядок выше скоростей (IV), (V). Это подтверждает вывод о том, что при изучении процессов внутри полуострова цепного воспламенения необходимо учитывать реакции квадратичного обрыва [8].

Рассмотрим особенности изменения температуры в ходе реакции. Начинает процесс эндотермическая реакция зарождения (I), поэтому $T(0)$ отрицательно и кривые зависимости температуры от времени вблизи $t=0$ имеют отрицательный минимум. При $d/\alpha < (d/\alpha)_{кр}$ максимум температуры достигается на малых глубинах превращения, над критическим значением $d/\alpha > (d/\alpha)_{кр}$ в момент достижения $\max T$ все вещество выгорает. Зафиксируем условия теплоотвода и диаметр сосуда, т. е. величину d/α и рассмотрим, что происходит с изменением исходного давления смеси (рис. 5). В рассмотренном диапазоне давлений трижды в точках p_1, p_2, p_3 пересекается тепловой предел (p_2 является одновременно и цепным пределом). В области низких давлений ($p \ll p_1$) с уменьшением p время достижения максимума температуры t_{\max} растет как $1/p$, сами максимумы убывают и достигаются на незначительной глубине превращения. На полуострове цепнотеплового воспламенения ($p_1 < p < p_2$) вблизи p_2 на кривой $t_{\max}(p)$ имеется минимум. Здесь наилучшие условия для тепловой вспышки. Критические диаметры малы, очень низки предвзрывные разогревы [2], коротки периоды индукции (см. рис. 5). При $p > p_2$ кривая зависимости $t_{\max}(p)$ имеет такой же вид, как в случае одной простой реакции, при пересечении с тепловым пределом ($p = p_3$) виден ярко выраженный максимум.

При $p_1 < p < p_2$ наблюдается две вспышки: сначала цепная, потом тепловая. После цепной вспышки в системе некоторое время идет накопление тепла, затем начинается тепловое воспламенение, которое сопровождается цепным (см. рис. 3, 4).

Возникает вопрос о том, как велик временной интервал между этими вспышками. В таблице даны кинетический и тепловой периоды индукции, разность между ними и их отношение для давлений в центре полуострова и вблизи второго предела. Тепловой период индукции оказывается при выбранных значениях параметров больше кинетического в 3 раза в центре полуострова и в 3,7 раза у предела. Поскольку цепная вспышка не зависит от условий теплоотвода, относительное рас-

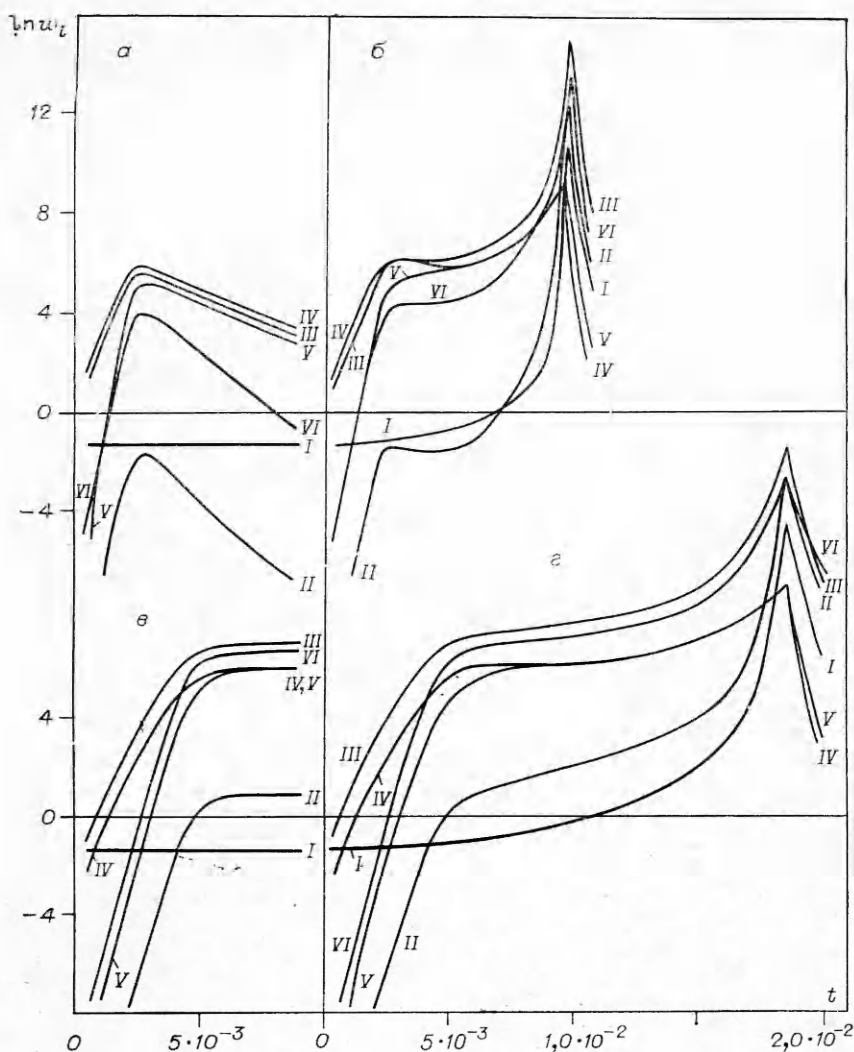


Рис. 4. Зависимость от времени скоростей элементарных стадий в изотермическом (а, в) и неизотермическом случае (б, з).
а, б) вблизи предела; в, з) в центре полуострова.

стояние между обеими вспышками увеличивается по мере приближения к тепловому пределу.

Систему уравнений, описывающую процесс фторирования водорода, ввиду ее громоздкости приводить не будем. Отметим только, что она содержит 15 кинетических уравнений и уравнение теплового баланса. Варьировались давление смеси и диаметр сосуда.

На рис. 2 представлена зависимость максимума концентрации атомарного водорода $[H]$ и времени достижения этого максимума t_{II} от исходного давления смеси в сосуде, диаметр которого равен 0,1 см

p	t_k	t_{max}	$t_{max} - t_k$	t_{max}/t_k
В центре полуострова	$0,66 \cdot 10^{-2}$	$0,20 \cdot 10^{-1}$	$0,13 \cdot 10^{-1}$	3
У предела	$0,27 \cdot 10^{-2}$	$0,10 \cdot 10^{-1}$	$0,73 \cdot 10^{-2}$	3,7

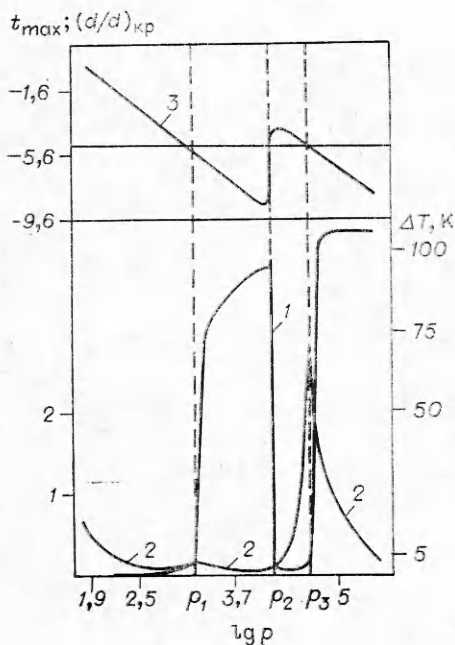


Рис. 5. Зависимость от давления максимума температуры (1), времени его достижения (2) и критического значения d/α (3). (Горизонтальная прямая линия, пересекающая кривую 3 в верхней части рисунка, соответствует значению a/α , при котором рассчитывались кривые 1, 2.)

ρ_1, ρ_2, ρ_3 — тепловые пределы при выбранном значении d/α .

(кривые 3, 4). Начальная температура смеси равна 500 К. В этих условиях фактически идет изотермическая реакция (разогрев в центре сосуда не превышает 0,05 К). На рис. 6 изображена зависимость концентрации атомарного водорода $[H]$ от времени при различных диаметрах сосуда у предела цепного воспламенения. Видно, что процесс у второго предела при неизотермическом протекании реакции существенно нестационарный.

Время возникновения первого максимума концентрации активных центров несколько больше по сравнению с изотермическим случаем и не меняется с изменением диаметра сосуда. Сам максимум несколько выше, чем в изотермике. Разогрев в момент его достижения при любом диаметре — около 55 К. Второй максимум, появление которого связано с тепловым ускорением реакций, при $d \ll d_{кр}$ оказывается значительно меньше первого, растет с увеличением диаметра и отодвигается вправо по времени пока $d < d_{кр}$. При $d > d_{кр}$ время возникновения второго максимума убывает с ростом диаметра, сами максимумы становятся выше. Разность времен между цепной и тепловой вспышкой приблизительно равна 0,04 с. Тепловой период индукции больше чем в 5 раз превышает кинетический.

На рис. 7 представлено изменение максимума разогрева в центре сосуда (а), глубины превращения в момент достижения этого максимума (б) и времени достижения максимума разогрева (в) от диаметра сосуда при различных давлениях для реакции фторирования водорода. Там же даны тепловые пределы этой реакции.

Все особенности, замеченные при изучении модельной схемы, имеют место также и при протекании такого сложного процесса, как фторирование водорода. Можно предположить, что эти особенности присущи всем разветвленно-цепным процессам. На основании изложенного выше сделаем следующие выводы.

1. Кроме полуострова цепного воспламенения существует полуостров цепнотеплового воспламенения.

2. На полуострове цепнотеплового воспламенения отмечаются две вспышки: цепная и тепловая. Первая цепная вспышка возникает при низких температурах. Накопление тепла в си-

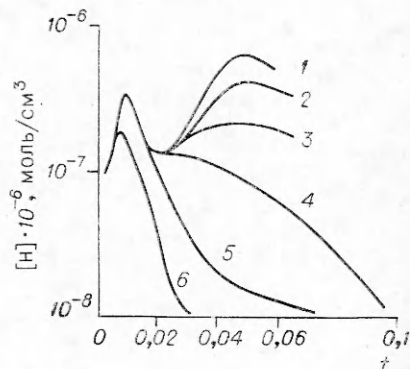
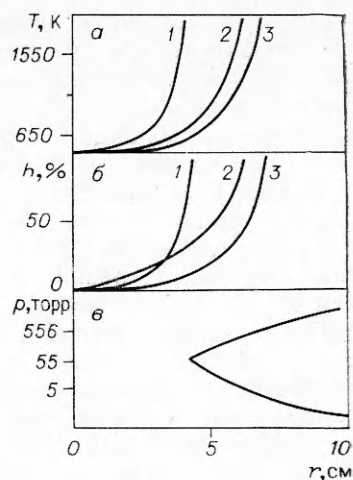


Рис. 6. Зависимость от времени концентрации атомарного водорода для реакции $H_2 + F_2$ при диаметрах сосуда, см: 10 (1), 4 (2), 3,5 (3), 3 (4), 2 (5), 0,1 (6).

Рис. 7. Зависимость T , η и p от диаметра сосуда для реакции фторирования водорода при p , атм:
1 — 55,67, 2 — 5,567, 3 — 556,7.



стеме инициирует сплошь разветвленную цепную реакцию, которая сопровождается второй вспышкой — тепловым взрывом.

3. Чем ближе к пределу цепнотеплового воспламенения, тем быстрее протекает реакция.

4. Отношение теплового периода индукции к кинетическому увеличивается по мере приближения к цепнотепловому пределу.

5. Кривые зависимости концентрации активных центров от времени в неизотермическом случае в окрестности предела имеют минимум. Это объясняется тем, что в ходе процесса меняется соотношение между скоростями реакций обрыва и разветвления.

6. Внутри полуострова цепного воспламенения велика роль реакций квадратичного обрыва.

Поступила в редакцию
10/VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 231, 4, 915.
2. В. Т. Гонтковская, А. А. Овчинников, А. Н. Перегудов. Кинетика и катализ, 1978, 19, 4, 840.
3. В. В. Азатян, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 2, 163.
4. Г. А. Капралова, В. А. Катрановский и др. Кинетика и катализ, 1976, 17, 5, 1140.
5. В. Т. Гонтковская. ФГВ, 1974, 10, 3, 376.
6. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. ОНТИ, 1934.
7. Н. Н. Семенов. УФН, 1940, 23, 251.
8. В. В. Азатян, Е. И. Динабург и др. ФГВ, 1976, 12, 2, 375.

ОЦЕНКА СКОРОСТИ ДЕСТРУКЦИИ И МЕХАНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ МОЩНОМ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИИ В ПОЛИМЕРАХ

В. А. Копотев, И. В. Немчинов

(Москва)

При воздействии на полимеры мощных потоков излучения различных длин волн, мощных потоков быстрых частиц (электронов, ионов и квазинейтральной плазмы) полимер может быстро нагреваться до достаточно высоких температур и подвергаться интенсивной термической деструкции. В результате происходит образование газа, вспенивание полимера и его взрывообразное расширение. Подобные же процессы при интенсивном «испарении» полимера могут иметь место и при подводе к нему энергии механизмом обычной теплопроводности из горячей плазмы, находящейся в контакте с полимером и образованной, например, при оптическом и электрическом разряде.