

## НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМИ РЕАКЦИЯМИ В УСЛОВИЯХ ЛИНЕЙНОГО НАГРЕВА

В. Т. Гонгковская, В. А. Колпаков

(Черноголовка)

Изучение кинетики сложных химических реакций термографически и термогравиметрическими методами требует построения более общих схем обработки экспериментальных данных. Для решения этой проблемы необходим большой опыт по решению прямых задач, так как анализ решений прямой задачи дает полезную информацию о процессе и отвечает на ряд методических вопросов.

В работах [1, 2] исследовались особенности процессов, протекающих в условиях линейного нагрева по схемам



$$k_1 = k_1^0 \exp(-E_1/RT), \quad k_2 = k_2^0 \exp(-E_2/RT)$$

в предположении равенства тепловых эффектов обеих стадий  $Q_1 = Q_2$ . В [3] рассмотрены две последовательные реакции без учета теплообмена реакционного объема с окружающей средой.

В данной работе изучаются химические реакции, протекающие по трем различным схемам:

1) параллельное разложение двух веществ



2) разложение исходного вещества по схеме (1) при  $Q_1 \neq Q_2$ ;

3) превращение исходного вещества в конечный продукт в две последовательные стадии по схеме (2) при  $Q_1 \neq Q_2$ . Предполагается, что обе реакции экзотермические, градиенты температур и концентраций в объеме отсутствуют. Все три процесса описываются следующей системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$w \cdot d\eta_1/dT_c = f_1(\eta_1, \eta_2, T),$$

$$w \cdot d\eta_2/dT_c = f_2(\eta_1, \eta_2, T),$$

$$c\rho w \frac{dT}{dT_c} = \sum_{i=1}^2 Q_i W_i - \alpha \frac{S}{V} (T - T_c)$$

с начальными условиями

$$T = T_c = T_n, \quad \eta_1 = \eta_1^0, \quad \eta_2 = \eta_2^0.$$

Здесь  $T$  — температура;  $c$  — теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $W_i$  — скорость  $i$ -й реакции;  $S$  и  $V$  — поверхность и объем реакционного сосуда;  $T_n$  — начальная температура;  $T_c$  — температура среды, меняющаяся во времени  $t$  по линейному закону  $T_c = T_n + wt$ ;  $w$  — скорость нагрева.

Введем безразмерные переменные и параметры:  $\Theta_c = E(T_c - T_*)/RT$ ,  $\Theta = E(T - T_*)/RT_*$ ,  $\Theta_n = E(T_n - T_*)/RT_*$  — температура среды, образца и начальная температура соответственно;  $\Omega = c\rho \exp(E/RT_*)/Qk_0$  — скорость нагрева;  $\beta = RT_*/E$ ;  $\sigma_j = E_j/E$ ;  $k_j' = k_j^0 \exp[(1 - \sigma_j)/\beta]/k_0$ ;  $q_j = Q_j/Q$  ( $j = 1, 2$ );  $\gamma = c\rho RT_*^2/QE$ .

В качестве масштабной берется критическая температура теплового взрыва  $T_*$  реакции с параметрами

$$E = \max(E_1, E_2), k_0 = \begin{cases} k_1^0 & \text{при } E = E_1, \\ k_2^0 & \text{при } E = E_2, \end{cases} Q = \begin{cases} Q_1 & \text{при } E = E_1, \\ Q_2 & \text{при } E = E_2 \end{cases}$$

в статических условиях без учета выгорания. Определяется она из критерия Семенова [4]

$$Se = Qk_0EV \exp(-E/RT_*)/\alpha SRT_*^2 = 1/e.$$

Система уравнений в безразмерном виде:

$$\Omega \cdot d\eta_1/d\Theta_c = \gamma\varphi_1(\eta_1, \eta_2, \Theta),$$

$$\Omega \cdot d\eta_2/d\Theta_c = \gamma\varphi_2(\eta_1, \eta_2, \Theta),$$

$$\Omega \frac{d\Theta}{d\Theta_c} = \sum_{i=1}^2 q_i W_i - e(\Theta - \Theta_c).$$

Начальные условия:

$$\Theta = \Theta_c = \Theta_n, \eta_1 = \eta_1^0, \eta_2 = \eta_2^0.$$

Площадь общего термического эффекта при протекании реакции по всем трем схемам пропорциональна суммарному тепловому эффекту

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\Delta\Theta + \Omega/e) d\Theta_c = \Omega(q_1 + q_2)/\gamma e,$$

где  $\Delta\Theta = \Theta - \Theta_c$ . Квазистационарное запаздывание, как и в случае одной реакции, равно  $\Omega/e$ .

**Параллельное разложение двух веществ.** При протекании процесса по схеме (3)

$$\varphi_1(\eta_1, \eta_2, \Theta) = k_1' \exp[\sigma_1\Theta/(1 + \beta\Theta)](1 - \eta_1),$$

$$\varphi_2(\eta_1, \eta_2, \Theta) = k_2' \exp[\sigma_2\Theta/(1 + \beta\Theta)](1 - \eta_2).$$

Здесь  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — относительная концентрация веществ N и P соответственно;  $k_i^0$  — безразмерный предэкспонент. Концентрации M( $\eta_2$ ) и L( $\eta_3$ ) определяются из балансных соотношений  $\eta_1 + \eta_3 = 1$ ,  $\eta_2 + \eta_4 = 1$ ,  $\eta_1^0 = 0$ ,  $\eta_2^0 = 0$ . Если константы скоростей реакций равны ( $k_1 = k_2$ ), термограмма процесса не отличается от термограммы простой реакции (рис. 1, а). На термограмме имеется один пик температурного отклонения. В этом случае процесс интерпретируется как одна простая реакция с энергией активации  $E = E_1 = E_2$  и предэкспонентом  $k_0 = k_1^0 + k_2^0 = 2k_1^0 = 2k_2^0$ .

Пусть теперь  $k_1 > k_2$ . Будем предполагать, что  $k_1^0 = k_2^0$ ,  $E_1 < E_2$ . Разложение вещества M происходит с большей скоростью. В результате разделения во времени двух реакций на термограмме процесса появляются два пика температурного отклонения (рис. 1, б). Если скорость первой стадии много больше скорости второй, пики отклонения на термограмме разделены квазистационарным участком (рис. 1, в).

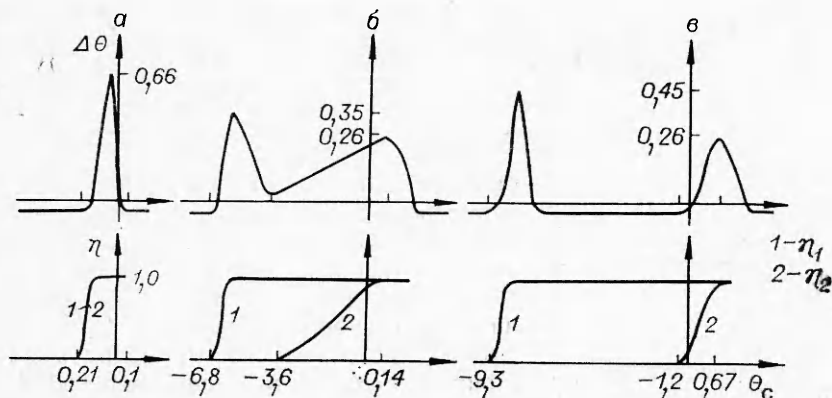


Рис. 1. Термограммы параллельного разложения двух веществ ( $\gamma=0,05$ ,  $\beta=0,03$ ,  $k_1^0=k_2^0$ ,  $Q_1=Q_2$ ,  $\Omega=0,1$ ).  $E_1/E_2$ : а) 1; б) 0,82; в) 0,7.

При увеличении скорости нагрева  $\Omega$  возможен переход процесса в режимы с развитием больших саморазогревов в реагирующей системе, вплоть до возникновения теплового взрыва. Здесь так же, как и в случае простой реакции [5], можно выделить область существования нормальных и вырожденных режимов теплового взрыва по параметру  $\gamma$ .

При малых  $\gamma$  (область нормального теплового взрыва) каждая из реакций характеризуется своей критической скоростью нагрева:  $\Omega_{кр}^1$  — для первой реакции,  $\Omega_{кр}^2$  — для второй ( $\Omega_{кр}^1 < \Omega_{кр}^2$ ). При  $\Omega < \Omega_{кр}^1$  тепловое ускорение процесса компенсируется кинетическим торможением, т. е. падением скорости реакции, обусловленным выгоранием исходного продукта. Каждая из реакций характеризуется своим пиком температурного отклонения на термограмме (см. рис. 1, в).

При  $\Omega_{кр}^1 < \Omega < \Omega_{кр}^2$  первая реакция протекает во взрывном режиме, разогрев при протекании второй реакции незначителен. При  $\Omega > \Omega_{кр}^2$  пики отклонения на термограмме сливаются в один, обе реакции протекают одновременно во взрывном режиме. Время процесса резко сокращается. На рис. 2 представлена зависимость термических эффектов каждой реакции от скорости нагрева. Наглядно видно существование двух критических скоростей нагрева. Чем больше скорость первой реакции, т. е. меньше отношение  $E_1/E_2$ , тем меньше  $\Omega_{кр}^2$  (при  $\beta=0,03$ ,  $\gamma=0,05$ ,  $k_1^0=k_2^0$ :  $E_1/E_2=0,9, 0,85, 0,8$  и  $0,7$ , а  $\Omega_{кр}^2=0,29, 0,275, 0,24$  и  $0,19$  соответственно).

В области полного вырождения теплового взрыва, т. е. при больших  $\gamma$ , вид термограммы качественно не отличается от термограмм при малых  $\gamma$ . Если скорости реакций различны, на термограмме последовательно возникают два пика отклонения: сначала от реакции с меньшей энергией активации, затем от реакции с большей энергией активации. Количественно пики температурного отклонения в этом случае значительно ниже, чем при малых  $\gamma$ . В условиях полного вырождения при любых скоростях нагрева на термограмме два пика отклонения. Понятие критической скорости нагрева в этом случае теряет смысл. Увеличение  $\gamma$  может происходить за счет разбавления исходного вещества инертным.

Если тепловые эффекты реакций различны и  $Q_1 > Q_2$ , реакция  $M \rightarrow N$  проходит быстрее и раньше реакции  $L \rightarrow P$ , поскольку энергия активации последней больше. Чем выше тепловой эффект первой реакции, тем больше тепла выделяется в реагирующей системе и тем ниже температура среды, при которой начинается вторая реакция. Если отношение  $Q_1/Q_2$  достаточно велико, обе реакции протекают одновременно во взрывном режиме. Если отношение  $Q_1/Q_2$  таково, что на термограмме два пика, разделенных квазистационарным участком, существует кри-

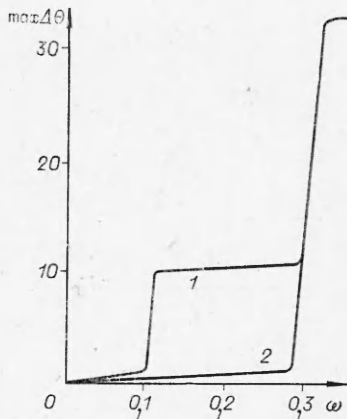


Рис. 2. Зависимость максимального разогрева от скорости нагрева ( $\gamma=0,05$ ,  $\beta=0,03$ ,  $E_1/E_2=0,7$ ,  $k_1^0=k_2^0, Q_1=Q_2$ ).

1 — максимум первого пика отклонения; 2 — максимум второго пика отклонения.

тическая скорость нагрева, выше которой на термограмме один пик температурного отклонения. Обе реакции протекают одновременно во взрывном режиме.

Рассмотрим случай  $Q_1 < Q_2$ . До определенного значения отношения  $Q_2/Q_1$  обе реакции протекают во времени раздельно. Причем стадия с меньшей энергией активации проходит раньше, но разогрев от нее меньше. При достаточно большом значении величины  $Q_2/Q_1$  обе реакции протекают одновременно во взрывном режиме. Если при малых скоростях нагрева реакции разделены во времени, то при достижении некоторой критической скорости нагрева  $\Omega_{кр}^2$  превращение  $L \rightarrow P$  начинает проходить во взрывном режиме, что характеризуется экспоненциальным ростом разогрева от нее. Реакция  $M \rightarrow N$ , как стадия с меньшей энергией активации, проходит раньше, пик отклонения от нее небольшой по величине. Когда скорость нагрева становится больше  $\Omega_{кр}^1 > \Omega_{кр}^2$ , обе реакции проходят одновременно во взрывном режиме. На термограмме имеется один пик отклонения, время процесса резко сокращается.

**Разложение вещества по двум параллельным процессам.** При разложении вещества по схеме (1)

$$\begin{aligned} \varphi_1(\eta_1, \eta_2, \Theta) &= k'_1 \exp[\sigma_1 \Theta / (1 + \beta \Theta)] (1 - \eta_1 - \eta_2), \\ \varphi_2(\eta_1, \eta_2, \Theta) &= k'_2 \exp[\sigma_2 \Theta / (1 + \beta \Theta)] (1 - \eta_1 - \eta_2). \end{aligned}$$

Здесь  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — относительная концентрация веществ N и L. Концентрация M, равная  $\eta$ , определяется из уравнения материального баланса  $\eta_1 + \eta_2 + \eta = 1$ ,  $\eta_1^0 = \eta_2^0 = 0$ .

В работе [1] показано, что термограммы разложения по одной или нескольким параллельным реакциям качественно не различаются. При малых скоростях нагрева процесс превращения независимо от соотношения скоростей элементарных стадий осуществляется реакцией с меньшей  $E$ . Для выделения стадии с большей энергией активации необходимы высокие скорости нагрева. При разбавлении исходного вещества инертным происходит выделение стадии с меньшей  $E$ . Авторы [1] отметили, что полезно ввести в рассмотрение эффективную энергию активации  $E_{эф} = \lambda_1 E_1 + \lambda_2 E_2$ . В качестве  $\lambda_j$  ( $j=1,2$ ) в [1] берется относительная скорость  $j$ -й реакции

$$\lambda_j = k'_j \exp[\sigma_j \Theta / (1 + \beta \Theta)] / \sum_{i=1}^2 k'_i \exp[\sigma_i \Theta / (1 + \beta \Theta)].$$

В случае неравенства тепловых эффектов стадий в качестве  $\lambda_j$  можно брать относительный тепловой вклад  $j$ -й реакции [6]

$$\lambda_j = q_j k'_j \exp[\sigma_j \Theta / (1 + \beta \Theta)] / \sum_{i=1}^2 q_i k'_i \exp[\sigma_i \Theta / (1 + \beta \Theta)].$$

Все эти выводы остаются в силе при неравенстве тепловых эффектов стадий. Чем больше тепловой эффект стадии с меньшей энергией активации теплового эффекта другой стадии, тем раньше начинается превращение исходного продукта по реакции с большей  $E$  (см. таблицу).

Если концентрация одного из веществ N или L в конце процесса меньше некоторой величины (например, 0,1), будем считать, что

эта реакция практически не идет. Для каждого значения  $E_1/E_2$  можно указать границы изменения  $k_2^0/k_1^0$ , в которых идут реакции. Положение границ зависит от  $\gamma$ . Под нижней кривой (рис. 3) располагается область I, в которой идет только первая реакция, т. е. все вещество M превращается в N, в области III — только вторая, т. е. M превращается в L, а в области II идут обе реакции. Чем больше тепловой эффект стадии с меньшей  $E$ , тем в большей части плоскости  $E_1/E_2$ ,  $k_2^0/k_1^0$  идет вторая реакция (см. рис. 3).

Таким образом, увеличение теплового эффекта стадии с меньшей  $E$  стимулирует превращение по реакции с большей  $E$ . Существенно уменьшается критическая скорость нагрева  $\Omega_{кр}$ . Так,  $\Omega_{кр} = 0,23, 0,02$  и  $< 0,01$  при  $Q_1/Q_2 = 1, 10$  и  $100$  соответственно ( $E_1/E_2 = 0,8, \beta = 0,03, \gamma = 0,03, k_1^0 = k_2^0$ ). Увеличение теплового эффекта стадии с большей энергией активации практически не влияет на развитие процесса, не изменяет критическую скорость нагрева.

**Последовательные реакции.** При протекании процесса по схеме (2)

$$\varphi_1(\eta_1, \eta_2, \Theta) = k_1' \exp[\sigma_1 \Theta / (1 + \beta \Theta)] \eta_1,$$

$$\varphi_2(\eta_1, \eta_2, \Theta) = k_1' \exp[\sigma_1 \Theta / (1 + \beta \Theta)] \eta_1 - k_2' \exp[\sigma_2 \Theta / (1 + \beta \Theta)] \eta_2.$$

Здесь  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — относительная концентрация веществ M и N; концентрация L, равная  $\eta$ , определяется из условия материального баланса  $\eta_1 + \eta_2 + \eta = 1, \eta_1^0 = 1, \eta_2^0 = 0$ .

Если константы скоростей обеих стадий равны или скорость первой стадии меньше скорости второй, на термограмме для любого набора параметров один пик температурного отклонения. При  $k_1 \ll k_2$  процесс протекает квазистационарно в одну стадию  $M \rightarrow L$  с константами скоростей первой стадии и с суммарным тепловым эффектом.

На рис. 4 даны границы применимости метода квазистационарных концентраций в зависимости от отношения энергий активации и предэкспоненциальных множителей стадий. При фиксированных  $\gamma, \beta, \Omega$  под кривой применим метод квазистационарных концентраций. В том случае, когда тепловой эффект первой стадии больше, область применимости метода квазистационарных концентраций сужается. Если процесс лимитируется второй стадией, т. е.  $k_1 \gg k_2$ , то при  $Q_1 = Q_2$  и  $Q_1 < Q_2$  существуют две критические скорости нагрева  $\Omega_{кр}^1$  и  $\Omega_{кр}^2$ . При равенстве тепловых эффектов  $\Omega_{кр}^1 < \Omega_{кр}^2$ , если

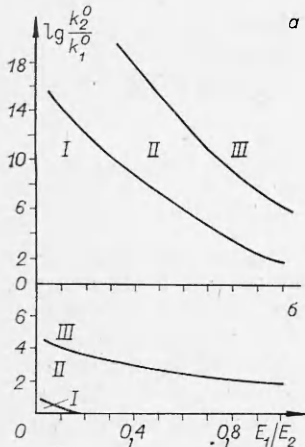


Рис. 3. Область одновременного протекания обеих реакций при  $\beta = 0,03, \gamma = 0,05, E_1/E_2 = 0,8, \Omega = 2$ .  
а)  $Q_1 = Q_2$ ; б)  $Q_1/Q_2 = 100$ .

$E_1/E_2$	$Q_1/Q_2$	max $\eta_1$	max $\eta_2$
0,8	10	0,83	0,17
	100	0,62	0,38
	1000	0,52	0,48
0,6	10	0,96	0,04
	100	0,69	0,31
	1000	0,54	0,46

Примечание.  $\beta = 0,03, \gamma = 0,05, k_1^0 = k_2^0, \Omega = 2$ .

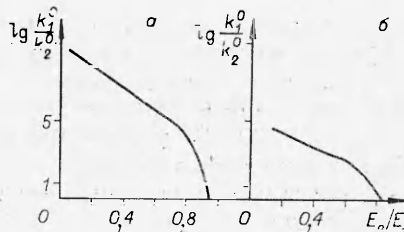


Рис. 4. Граница применения метода квазистационарных концентраций ( $\beta = 0,03, \gamma = 0,05, \Omega = 0,1$ ).  
а)  $Q_1 = Q_2$ ; б)  $Q_1/Q_2 = 10$ .

же  $Q_1 < Q_2$ , то  $\Omega_{кр}^1 > \Omega_{кр}^2$ . При скоростях нагрева, меньших, чем большая из этих скоростей, на термограмме имеется два пика температурного отклонения. В случае  $Q_1 > Q_2$  существует одна критическая скорость нагрева  $\Omega_{кр}$ , при  $\Omega < \Omega_{кр}$  — два пика отклонения.

На основании изложенного выше можно сделать следующие выводы.

1. Если идет сложная реакция, константы скоростей стадий которой равны между собой ( $E_1 = E_2, k_1^0 = k_2^0$ ), на термограмме наблюдается один термический эффект. Процесс можно рассматривать как простую реакцию с  $E = E_1 = E_2$  и суммарным тепловым эффектом. Предэкспоненциальный множитель этой реакции  $k^0 = k_1^0 = k_2^0$  при разложении вещества по параллельным реакциям или в случае последовательных стадий и  $k^0 = k_1^0 + k_2^0$  при независимом протекании параллельных реакций.

2. Если на термограмме два термических эффекта, разделенных квазистационарным участком, то это либо реакция, протекающая в две последовательные стадии, либо две независимые параллельные реакции, скорости которых заметно отличаются и  $\Omega < \min(\Omega_{кр}^1, \Omega_{кр}^2)$ .

3. Разбавление исходного вещества инертным позволяет выявить существование нескольких стадий, если идут последовательные реакции или независимые параллельные.

4. При исследовании параллельных реакций в условиях линейного нагрева полезно ввести в рассмотрение эффективную энергию активации.

Поступила в редакцию 22/VI 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Гонтковская, Н. Н. Озерковская и др. ФГВ, 1978, 14, 6, 92.
2. В. Т. Гонтковская, Н. Н. Озерковская и др. ФГВ, 1980, 16, 1, 63.
3. K. Heide, G. Kluge et al.— In: Thermal Analysis (proceedings fourth ICTA, Budapest, 1974). V. 1, 1975.
4. Н. Н. Семенов. УФН, 1940, 23, 3, 251.
5. V. V. Barzykin, V. T. Gontkovskaya et al.— In: Thermal Analysis (proceedings fourth ICTA, Budapest, 1974). V. 1, 1975.
6. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. Докл. АН СССР, 1975, 224, 1, 416.

УДК 541.128.3+538.69+662.311.1

### ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СОСТАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ДОБАВКИ

А. И. Лесникович, С. В. Левчик, В. Г. Гуслев

(Минск)

Изложены результаты опытов, поставленных для выяснения возможности воздействия магнитного поля на скорость горения смесевых систем, содержащих ферромагнитные добавки — регуляторы скорости горения. Такая возможность представляется реальной, так как с помощью достаточно сильного ( $\sim 1000$  Э) магнитного поля можно изменить время пребывания ферромагнитной добавки в зоне влияния ее на горение, но она не очевидна, поскольку химическая агрессивность среды и высокие температуры в волне горения приводят к быстрой потере добавкой ферромагнитных свойств.

Исследовалось горение образцов — трубок из оргстекла высотой 20 и внутренним диаметром 8 мм, наполненных под давлением составом на основе перхлората аммония (85%, смесь в равных пропорциях двух си-