

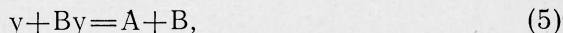
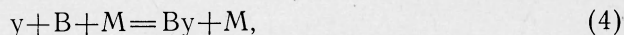
**ОБ УСЛОВИЯХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА  
ПРИ ПРОТЕКАНИИ РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ**

*В. В. Азатян, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов*  
(Москва)

В теории теплового взрыва [1—4] подробно рассмотрено протекание одностадийных реакций нулевого, первого и второго порядка простых автокаталитических реакций. Тепловой взрыв в системах со сложными химическими процессами практически не изучен. Наибольший интерес в этом отношении представляет рассмотрение широко распространенного класса разветвленно-цепных процессов. В таких реагирующих системах действуют два механизма самоускорения реакции — тепловой и цепной, совместное проявление которых приводит к специфическим закономерностям, как это следует из экспериментальных данных [5].

В настоящей работе на примере одной из возможных обобщенных кинетических схем рассматриваются критические условия теплового взрыва при протекании разветвленно-цепной реакции с гомогенным обрывом цепей. Рассматривается также влияние саморазогрева на процесс при отсутствии теплового взрыва.

Механизм реакции представляется следующей схемой:



Здесь  $A, B$  — исходные вещества;  $x, y$  — активные промежуточные продукты;  $By$  — промежуточный продукт (малоактивный радикал, приводящий к обрыву цепей),  $p$  — конечный продукт реакции,  $M$  — любая частица.

Согласно этому механизму, реакция описывается следующей системой кинетических уравнений:

$$\frac{d(x)}{dt} = k_1(A)(B) - k_2(x)(A) + 2k_3(y)(B),$$

$$\frac{d(y)}{dt} = k_1(A)(B) + k_2(x)(A) - k_4(y)(B)(M) - k_5(y)(By) - 2k_6(y)^2,$$

$$\frac{d(By)}{dt} = k_4(y)(B)(M) - k_5(y)(By),$$

$$\begin{aligned} \frac{d(A)}{dt} &= -k_1(A)(B) - k_2(x)(A) + k_5(y)(By) + k_4(y)^2, \\ \frac{d(B)}{dt} &= -k_1(A)(B) - k_3(y)(B) - k_4(y)(B)(M) + k_5(y)(By), \\ \frac{d(P)}{dt} &= k_1(A)(B) + k_2(x)(A), \\ \frac{d(M)}{dt} &= 0, \end{aligned} \quad (I)$$

где  $k_i$  — константы скорости соответствующих реакций.

Было принято, что реакции спонтанного зарождения и разветвления цепей (стадии (1) и (3) соответственно) эндотермичны, а реакции рекомбинации (4), (6) и реакция (5) экзотермичны. Экзотермичной принята также реакция продолжения цепей (2).

В работе [6] показано, что при рассмотрении теплового взрыва можно пользоваться уравнением теплового баланса вместо уравнения теплопроводности в частных производных (т. е. можно не рассматривать распределение температуры в реакционном сосуде). Максимальная ошибка в величине периода индукции при таком приближении не превышает 25% для рассмотренного в работе [6] случая.

В настоящей работе не учитываются градиенты температуры и концентрации активных центров цепей в реакционном объеме. Роль этих градиентов и величины погрешностей, связанных, в частности, с усреднением поля температур, будут рассмотрены отдельно.

На основании приведенной схемы, уравнение теплового баланса реагирующей системы запишется в виде:

$$\begin{aligned} C_v \rho \frac{dT}{dt} &= -Q_1 k_1(A)(B) + Q_2 k_2(x)(A) - Q_3 k_3(y)(B) + Q_4 k_4(y)(B)(M) + \\ &+ Q_5 k_5(By)(y) + Q_6 k_6(y)^2 - \alpha \frac{S}{V} (T - T_0), \end{aligned} \quad (II)$$

где  $Q_i$  — абсолютные значения тепловых эффектов соответствующих стадий;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $S$  и  $V$  — поверхность и объем реакционного сосуда;  $T_0$  — начальная температура, равная температуре стенок сосуда;  $\rho$  — плотность реагирующей смеси;  $C_v$  — теплоемкость.

Система кинетических уравнений (I) решалась совместно с уравнением теплового баланса (II) на ЭВМ при следующих начальных условиях:  $t=0$ ;  $T=T_0$ ;  $(M) = (A)_0 + (B)_0$ ;  $(x) = (y) = (By) = p = 0$ ;  $(A)_0 = (B)_0 = \rho/2$ . Концентрации и плотность газа ( $\rho$ ) выражены в моль/см<sup>3</sup>. Очевидно, что если  $\rho$  выразить в г/см<sup>3</sup>, то

$$(A)_0 = (B)_0 = \frac{\rho}{2} \left( \frac{\alpha_A^0}{M_A} + \frac{1 - \alpha_A^0}{M_B} \right),$$

где  $\alpha_A^0$  — начальная весовая доля компонента А, а  $M_A$  и  $M_B$  — молекулярные веса А и В.

Для рассмотрения в общем виде процессов, протекающих по приведенной схеме, уравнения целесообразно записать с использованием безразмерных величин. Делались следующие упрощения:

- 1)  $Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_6 = Q_0$ ;  $Q_4 = Q_5$ ;  $Q_4 + Q_c = Q_5 + Q_0 = Q$ ;
- 2)  $E_1 = E$ ;  $E_3 = \sigma \cdot E$ ;  $E_2 = E_4 = E_5 = E_6 = 0$ ;

Записав соотношения между энергиями активации отдельных стадий, исходим из того, что константы скорости рекомбинаций и реакций типа (4) зависят от температуры очень слабо и что энергия активации про-

должения цепей обычно значительно меньше энергии активации зарождения и разветвления.

$$3) k_1^0 = k_2^0 = k_3^0 = k_5^0 = k_6^0 = k,$$

где  $k_i^0$  — предэкспоненциальные множители констант скорости. Это приближение основано на том, что величины предэкспоненциальных множителей констант скорости бимолекулярных реакций активных центров в разветвленно-цепных процессах обычно мало отличаются между собой. Что же касается реакции спонтанного зарождения цепей (1), то в случае несложных молекул  $k_1^0$  несущественно отличается от предэкспоненциальных множителей реакций активных центров цепей. Кроме того, после периода индукции цепного воспламенения роль зарождения цепей незначительна.

$$k_4^0 = k_4.$$

$$4) Q_0/Q = \mu; \quad \frac{Q_4}{Q} = \frac{Q_3}{Q} = 1 - \mu.$$

Сделанные упрощения не нарушают общее соотношение между константами скорости и тепловыми эффектами отдельных стадий процесса, поэтому схема с принятыми значениями параметров качественно правильно отражает картину явления. Вместе с тем, уменьшение числа параметров позволяет рассматривать процессы в общем виде и изучить их наиболее характерные особенности.

Введем безразмерные величины:

$$\begin{aligned} n_1 = \theta &= \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0); & n_3 &= \frac{(x)}{\rho}; & n_3 &= \frac{(y)}{\rho}; \\ n_4 &= \frac{(A)}{\rho}; & n_5 &= \frac{(B)}{\rho}; & n_6 &= \frac{(P)}{\rho}; & n_7 &= \frac{(Bx)}{\rho}; \\ \tau &= ke^{-\frac{E}{RT_0}} \rho t; & \kappa &= \frac{Q\rho^2 E}{\alpha \frac{S}{V} RT_0} ke^{-\frac{E}{RT_0}}; \\ \gamma &= \frac{c}{Q} \cdot \frac{RT_0^2}{E}; & m &= e^{\frac{E}{RT_0}}; & n &= e^{\frac{(1-\sigma)E}{RT_0}}; \\ r &= \frac{k_4^0}{k} e^{\frac{E}{RT_0}}; & \beta &= \frac{RT_0}{E}. \end{aligned}$$

С использованием этих величин приведенная система уравнений (I) и уравнение (II) переписутся в виде:

$$\begin{aligned} \gamma \frac{dn_1}{d\tau} &= \gamma \frac{d\theta}{d\tau} = -\mu e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} n_4 n_5 + \mu m n_2 n_4 - \mu n e^{\frac{\sigma\theta}{1+\beta\sigma\theta}} n_3 n_5 + (1 - \mu) r n_3 n_5 n_3 + \\ &+ (1 - \mu) m n_3 n_7 + \mu m n_3^2 - \theta/\kappa; \\ \frac{dn_2}{d\tau} &= e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} n_4 n_5 - m n_2 n_4 + 2n e^{\frac{\sigma\theta}{1+\beta\sigma\theta}} n_3 n_5; \\ \frac{dn_3}{d\tau} &= e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} n_4 n_5 + m n_2 n_4 - r n_3 n_5 n_3 - m n_3 n_7 - 2m n_3^2; \\ \frac{dn_4}{d\tau} &= -e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} n_4 n_5 - m n_2 n_4 + m n_3 n_7 + m n_3^2; \\ \frac{dn_5}{d\tau} &= -e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} n_4 n_5 - n e^{\frac{\sigma\theta}{1+\beta\sigma\theta}} n_3 n_5 - r n_3 n_5 n_7 + m n_3 n_7; \\ \frac{dn_6}{d\tau} &= e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} n_4 n_5 + m n_2 n_4; \end{aligned}$$

$$\frac{dn_7}{d\tau} = rn_3n_5n_8 - mn_3n_7;$$

$$\frac{dn_8}{d\tau} = 0.$$

Численное интегрирование этой системы уравнений проводилось по неявной разностной схеме, описанной в работах [7, 8]. Расчеты проводились при значениях безразмерных параметров:

$$\gamma = 2 \cdot 10^{-3}; \beta = 3 \cdot 10^{-2}; r = 3,805 \cdot 10^4;$$

$$n = 4,47 \cdot 10^6; m = 3,164 \cdot 10^9.$$

Величина  $\kappa$  варьировалась от 0 до  $0,200 \cdot 10^{-2}$ . Этим значениям безразмерных параметров соответствуют следующие значения исходных величин:  $k = 0,6 \cdot 10^{14}$  см<sup>3</sup>/моль·с;  $k_4 = 0,36 \cdot 10^{15}$  см<sup>6</sup>/моль<sup>2</sup>·с,  $T_0 = 800^\circ$  К;  $\rho = 2 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>;  $E = 35,0$  ккал/моль;  $E_3 = 15,0$  ккал/моль;  $Q_0 = 20,0$  ккал/моль;  $Q_4 = Q_5 = 50,0$  ккал/моль. Принималось, что энергия, выделившаяся при рекомбинации активных центров  $u$  в значительной мере излучается. Приведенные значения близки к реальным значениям соответствующих параметров обычных реакций активных центров цепей<sup>1</sup>. В расчетах варьировался только параметр  $\kappa$ . Это означает, что параметры цепной реакции, а также начальные температуры и концентрации компонентов в различных вариантах счета оставались неизменными. Изменялись только условия теплоотдачи. Изотермическому течению реакции соответствует надкритическая область, т. е. имеет место цепное самовоспламенение. Действительно, принятым начальным условиям соответствует положительное значение фактора разветвления цепей:

$$\varphi = 2k_3(B) - 2k_4(B)(M) > 0.$$

На рис. 1—4 приведены зависимости безразмерной концентрации активных центров цепей  $(x)/\rho$  и температуры  $Q$  от  $\tau$ , показывающие

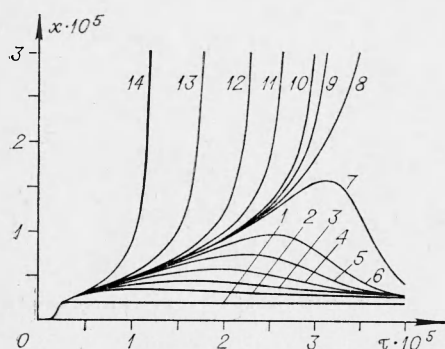


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации активных центров  $(x)$  от  $\tau$  при следующих значениях  $\kappa$ :

$$\begin{aligned} 1 - 0; \quad 2 - 0,1 \cdot 10^{-2}; \quad 3 - 0,120 \cdot 10^{-2}; \quad 4 - \\ 0,130 \cdot 10^{-2}; \quad 5 - 0,135 \cdot 10^{-2}; \quad 6 - 0,137 \cdot 10^{-2}; \quad 7 - \\ 0,1380 \cdot 10^{-2}; \quad 8 - 0,1381 \cdot 10^{-2}; \quad 9 - 0,1382 \cdot 10^{-2}; \\ 10 - 0,1383; \quad 11 - 0,1390 \cdot 10^{-2}; \quad 12 - 0,141 \cdot 10^{-2}; \\ 13 - 0,150 \cdot 10^{-2}; \quad 14 - 0,200 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

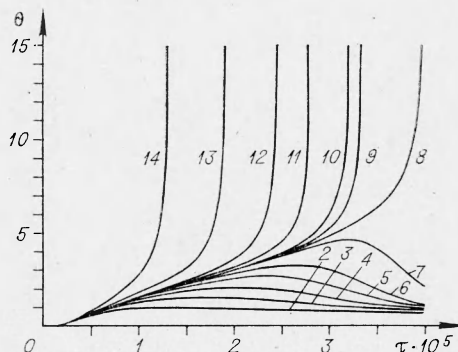


Рис. 2. Зависимость безразмерной температуры от  $\tau$ . (Номера кривых соответствуют значениям  $\kappa$ , приведенным на рис. 1).

<sup>1</sup> Очевидно, что тепловой эффект эндотермической реакции (3) должен быть меньше ее энергии активации. Поскольку, однако, в настоящей работе изучается не элементарная реакция (3), а сложный процесс в целом и тепловой баланс реагирующей системы, то при сделанных упрощениях, позволяющих уменьшить число параметров, такое превышение  $Q_3$  над  $E_3$  не является принципиальным.

развитие процесса во времени. Рассмотрение этих кривых приводит к следующим выводам.

1. В зависимости от параметра  $\kappa$  процесс может состоять из одной или двух вспышек, точнее — из одной или двух стадий прогрессирующего самоускорения. В ходе развития первой из них температура не повышается и кинетика процесса не зависит от параметра  $\kappa$ . Это — цепное самовоспламенение.

Вторая стадия, также протекающая с прогрессирующим самоускорением, осуществляется только при сравнительно больших  $\kappa$ . При этом достигаются очень большие значения как  $(x)$ ,  $(y)$  и  $\theta$ , так и скоростей их роста. Реакция протекает до конца за очень короткое время. Это — тепловой взрыв (рис. 4 и кривые 8—14 на рис. 1—3).

При малых  $\kappa$  после цепного воспламенения на определенных стадиях начавшегося горения имеет место относительно небольшое нарастание величины  $\theta$  с последующим ее спадом. При этих  $\kappa$  рост константы скорости разветвления цепей ( $k_3$ ), обусловленный саморазогревом, не в состоянии компенсировать уменьшение фактора разветвления цепей, обусловленное небольшим расходом исходных веществ. Из сопоставления рис. 2 и 3, что при малых  $\kappa$  концентрации исходных веществ к моменту уменьшения  $\theta$ , действительно, успевают уменьшаться незначительно. Это — случай цепного воспламенения с саморазогревом, который, однако, не приводит к тепловому взрыву.

Отметим, что малая скорость падения концентрации активных центров цепей (в приведенном на рис. 1 масштабе) после достижения максимума в изотермическом случае и при самых малых  $\kappa$  следует объяснить очень редким разветвлением цепей.

2. Возникновение теплового взрыва при протекании разветвленно-цепной реакции выражено достаточно четко и, в частности, происходит в весьма узком интервале значений  $\kappa$ , т. е. существуют критические условия теплового взрыва, которые в данном случае будем характеризовать значением параметра  $\kappa$ , разделяющим два описанных выше режима ( $\kappa_{кр}$ ). Тепловой взрыв наступает при  $\kappa \geq \kappa_{кр}$ . Значение  $\kappa_{кр}$  можно найти по графику зависимости максимальных значений  $\theta$ ,  $x$  и  $y$ , достигаемых в ходе процесса, от величины  $\kappa$  (рис. 5).

Определение  $\kappa_{кр}$  с достаточной точностью как абсциссу резкого возрастания  $\theta$ ,  $x$  и  $y$  не представляет трудностей. Согласно рис. 5, в данном случае  $\kappa_{кр} = (1,3805 \pm 0,0005) \cdot 10^{-3}$ . При более строгом рассмотрении величину  $\kappa_{кр}$  можно определить как абсциссу точки перегиба на кривой зависи-

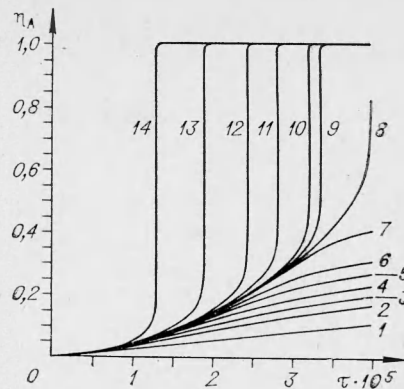


Рис. 3. Зависимость относительного выгорания ( $\eta$ ) от  $\tau$ . (Номера кривых соответствуют значениям  $\kappa$ , приведенным на рис. 1.)

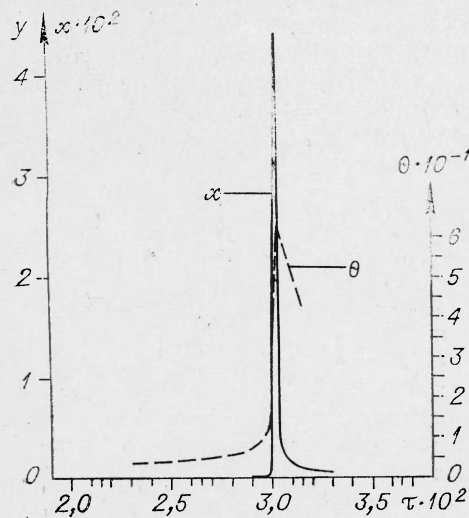


Рис. 4. Зависимость  $x$  и  $\theta$  от  $\tau$  при  $\kappa = 0,141 \cdot 10^{-2}$ .

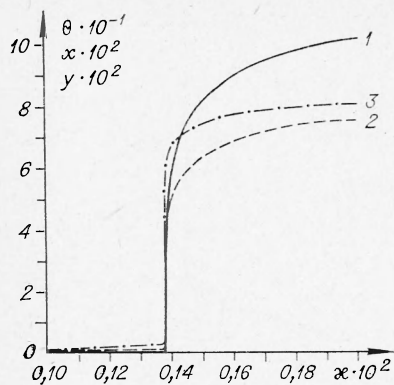


Рис. 5. Изменение максимальных величин ( $x$ ) (1), ( $y$ ) (2) и  $\theta$  (3) от  $\kappa$ .

цепи цепного воспламенения роль зарождения цепей с ее большой энергией активации становится незначительной. Закономерности процесса определяются остальными стадиями, энергии активации которых невелики, поскольку они протекают при участии свободных атомов и радикалов. Благодаря этому реакция со значительной скоростью протекает (и реагирующая смесь в заметной мере нагревается) также в отсутствие теплового взрыва. Несмотря на то, что в этих условиях тепловой взрыв не имеет места, скорость реакции, а также глубина превращения могут быть существенно больше, чем в случае изотермического течения реакции.

Наличие значительного влияния саморазогрева на процесс, несмотря на небольшую энергию активации лимитирующей стадии, следует объяснить увеличением разветвляемости цепей с ростом температуры. В результате саморазогрева при  $\kappa < \kappa_{кр}$  происходит увеличение концентраций активных центров цепей и сокращение времени реакции, как это видно на рис. 1—3.

Поскольку  $E_1=0$ ,  $E_2=15$  ккал/моль и  $k_2^0 = k_3^0$ , то при небольших саморазогревах ( $x < y$ ). При рассматриваемых концентрациях исходных веществ расходование ( $y$ ) по реакциям (4) и (5) не может изменить это соотношение. Поэтому в схеме реакции, описывающей процесс при  $\kappa \leq \kappa_{кр}$ , не учитывается квадратичная рекомбинация активных центров ( $x$ ). В условии теплового взрыва в результате сильного повышения температуры различие между  $k_2$  и  $k_3$  становится настолько небольшим, что не может компенсировать расходование ( $y$ ) по реакциям (4)—(6). Поэтому, при  $\kappa \geq \kappa_{кр}$  максимальная концентрация ( $y$ ) оказывается несколько меньше, чем  $(x)_{max}$  (см. рис. 5).

Очевидно, что в результате существенно изменения соотношения констант скорости отдельных стадий, вызванного большими изменениями температуры при тепловом взрыве, может изменяться совокупность основных стадий, описывающих процесс. Поскольку, однако, в настоящей работе рассматриваются условия возникновения теплового взрыва, а также течение реакции, когда нет теплового взрыва, то приведенный механизм остается неизменным во всем интервале

$$0 \leq \kappa \leq \kappa_{кр}$$

мости  $\theta$  (а также кривых зависимости  $x$  и  $y$ ) от  $\kappa$ .

3. Как видно из рис. 3 и 5, величина предвзрывного разогрева, т. е. наибольшее значение максимального разогрева при  $\kappa < \kappa_{кр}$ , приблизительно равна 4,6 (в единицах  $\theta$ ). Отсюда, учитывая значения  $E$  и  $T_0$ , получаем  $\Delta T \approx 390^\circ$ .

Следует отметить, что в реакциях, рассмотренных в теории теплового взрыва ранее, предвзрывной разогрев равен единице. Таким образом, в разветвленно-цепных реакциях имеют место значительно более высокие предвзрывные разогревы. Это можно объяснить тем, что после периода индукции

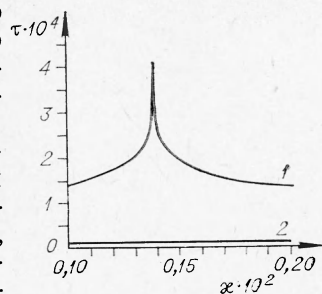


Рис. 6. Зависимость времени достижения максимальной температуры и периода индукции теплового взрыва от  $\kappa$  (1). (Величина периода индукции цепного воспламенения представлена прямой 2.)

Как видно из рис. 1—4 и 6, период индукции цепного воспламенения значительно меньше периода индукции теплового взрыва и времени достижения максимальной температуры во всем рассмотренном интервале значений  $\kappa$ . При  $\kappa = \kappa_{кр}$  к моменту наступления теплового взрыва глубина превращения  $\eta_{(кр)} \approx 0,4 \div 0,6$  (кривая на рис. 2), что близко к соответствующему значению этого параметра в случае простого автокатализа.

Поступила в редакцию  
16/XI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. УФН, 1940, 23, 251, 433.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
3. P. Gray, P. R. Lee. Oxidation and combustion rev. Amsterdam Els. fabl. comp., 1968, 2.
4. А. Г. Мерджанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. хим., 1966, 35, 656.
5. А. С. Соклик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960.
6. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская и др. ПМТФ, 1964, 6, 3.
7. А. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская, Н. И. Озерновская. Изв. АН СССР, серия хим., 1972, 9, 1920.
8. А. И. Вольберт. Математический сборник, вып. 4, 1972, стр. 578.

УДК 662.612

### СТАДИЙНОЕ ГОРЕНИЕ НЕЛЕТУЧИХ ЛЕГКОДИСПЕРГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

*Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев,  
Т. М. Мартемьянова  
(Москва)*

Горение нелетучих конденсированных веществ — сложный стадийный процесс, в котором химические реакции протекают в неподвижном приповерхностном слое конденсированной фазы (к-фазы,) в к-фазе, находящейся в дискретном состоянии (в движущихся диспергированных частицах или в пене), и в газовой фазе [1—4]. Реакции в газе, образовавшемся в результате разложения к-фазы, в свою очередь, могут протекать стадийно, о чем, например, свидетельствует возникновение двойных пламен в газовых смесях, содержащих  $\text{NO}_2$  [5], а также образование во многих случаях факела пламени, находящегося на большом расстоянии от основной зоны горения и не влияющего на скорость горения.

Влияние стадийности превращения исходного вещества уже давно обсуждается в литературе. Выдвинут ряд качественных соображений о ведущей (определяющей скорость горения) реакции и о смене ведущей реакции при изменении внешних параметров [3, 4, 6]. В работе [7] рассмотрены режимы стадийного горения, связанные с протеканием в газе последовательных реакций.

Один из возможных режимов горения нелетучих конденсированных веществ — двухстадийный — впервые описан Я. Б. Зельдовичем в [8]. На первой стадии происходит эндотермическая или слабозкотер-