

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ТЕПЛОЫДЕЛЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИМ ТЕРМОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. И. Розенбанд

(Москва)

В отличие от хорошо развитой тепловой теории воспламенения, изучающей явления на основе представлений о выделении и распространении тепла, тепло-диффузионная теория воспламенения описывает процессы, обусловленные не только переносом тепла, но и диффузией реагентов. В частности, одним из классов явлений, относящихся к этой модели, являются сравнительно малоисследованные процессы гетерогенного воспламенения, в которых экзотермическая химическая реакция, приводящая к зажиганию, идет на поверхности раздела окислителя и горючего.

Общепринятая система уравнений, описывающих гетерогенное воспламенение двух полубесконечных сред горючего и окислителя, представлена в работе [1]. Изучение процессов гетерогенного воспламенения, помимо научного, имеет определенный практический интерес (вопросы противопожарной безопасности, гибридные ракетные двигатели, термостабильность материалов, работающих в агрессивных средах и т. д.).

Исследование гетерогенного воспламенения затруднено отсутствием хорошо разработанных методов определения кинетики поверхностных реакций. В отличие от гомогенной кинетики сложность получения кинетических констант гетерогенной реакции обусловлена необходимостью выделения в эксперименте чисто кинетической области, так как полученные в нечетких условиях эксперимента результаты могут зависеть от диффузии и ряда других факторов [2].

В работе демонстрируется применение неизотермического термографического метода для определения скорости тепловыделения гетерогенной поверхностной реакции между жидким окислителем и конденсированным горючим. Поскольку поверхность реакции известна, для расчета кинетики тепловыделения используется обычный метод определения теплового потока из решения обратной теплофизической задачи по измеренной зависимости температуры поверхности раздела от времени [3, 4]. Способ является одним из примеров использования для изучения формальной кинетики неизотермических методов, детальный обзор которых приведен в работе [5].

Из теории теплопроводности [6] известно, что в случае контакта двух полубесконечных тел, имеющих одинаковую начальную температуру, при наличии на поверхности раздела источника тепла между потоками тепла в обе среды имеет место соотношение

$$\frac{q_o}{q_r} = -\sqrt{\frac{(\lambda\rho C)_o}{(\lambda\rho C)_r}} = K_\varepsilon, \quad (1)$$

где ρ — плотность; C — удельная теплоемкость; λ — коэффициент теплопроводности; K_ε — отношение тепловых активностей двух сред, o — индекс окислителя, r — индекс горючего. Зная тепловой поток в горючее q_r , можно на начальной стадии процесса, когда роль выгорания и конвективного массопереноса незначительна, определить суммарный тепловой поток q , характеризующий скорость тепловыделения гетерогенной реакции

$$q = q_r(1 + K_\varepsilon). \quad (2)$$

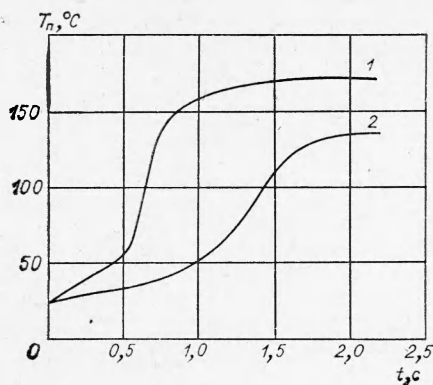


Рис. 1.

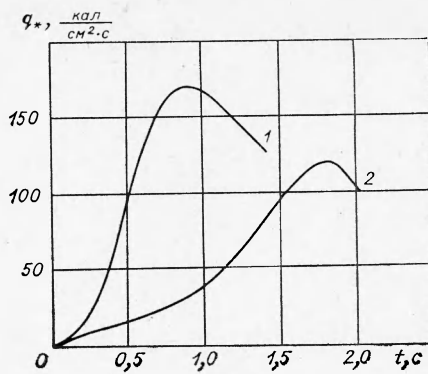


Рис. 2.

В качестве окислителя в экспериментах использовалась концентрированная красная дымящаяся кислота (концентрация 98,4%). Таблетка горючего диаметром 10 мм с запрессованной на поверхности терморпарой хромель — копель, прокатанной до толщины ≈ 30 мк, вставлялась в кварцевый стакан так, чтобы открытой оставалась только торцевая поверхность образца с терморпарой. Сверху в стакан наливалась азотная кислота (4—5 мл), и изменение температуры поверхности со временем регистрировалось на шлейфовом осциллографе Н-105.

Известно, что с азотнокислыми окислителями хорошо реагируют горючие с аминными, гидразинными группами и напряженными циклами (азиридиновые и диазиридиновые). Поэтому в качестве горючих были выбраны вещества, приведенные в таблице. Оказалось, что на поверхности раздела горючее — окислитель идет достаточно сильная экзотермическая реакция. Типичные зависимости температуры поверхности от времени $T_n(t)$ приведены на рис. 1 для парафенилендиамина $C_6H_4(NH_2)_2$ при контакте с чистой кислотой HNO_3 (1) и кислотой, разбавленной водой до 80% (2). Вначале $T_n(t)$ быстро растет, а затем принимает стационарное значение. Воспламенения, как такового, сопровождаемого вспышкой, не наблюдается. Стационарный участок объясняется переходом процесса в диффузионную область вследствие затрудненного подвода окислителя к поверхности из-за образования продуктов реакции. Существенного влияния пористости на зависимость $T_n(t)$ не обнаружено. Так, например, изменение плотности таблетки парафенилендиамина в пределах 0,9—1,3 г/см³ не сказывалось заметно на виде кривой $T_n(t)$, из чего можно сделать вывод о том, что реакция в основном идет на торцевой поверхности таблетки.

Аппроксимация зависимости $T_n(t)$ степенным рядом по методу наименьших квадратов и определение $q_r(t)$ из решения обратной теплофизической задачи [3] проводились на ЭВМ с точностью $\approx 2\%$. На рис. 2 приведены зависимости $q_* = q / (V(\lambda\rho C)_r + V(\lambda\rho C)_o)$ от времени, рассчитанные для кривых $T_n(t)$, приведенных на рис. 1.

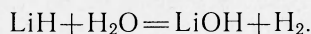
Вещество	Формула	$T_{max}, ^\circ C$	$t_{max}, ^\circ C$
Бензоин	$C_6H_5CHOHCOC_6H_5$	140	1,0
Паратолуидин	$CH_3C_6H_4NH_2$	102	1,0
Триодифениламин	$C_{12}H_9NS$	116	1,4
Параанизидин	$NH_2C_6H_4OCH_3$	126	0,8
Парафенилендиамин	$C_6H_4(NH_2)_2$	170	1,3
Ортофенилендиамин	$C_6H_4(NH_2)_2$	155	1,4
Парааминофенол	$NH_2C_6H_4OH$	125	8,0
Бензоилгидразин	$C_6H_5CONHNH_2$	106	1,4

Если скорость тепловыделения гетерогенной химической реакции описывается законом Аррениуса:

$$q = Qk_0(C_0)^n \exp(-E/RT_n), \quad (3)$$

где E — энергия активации; k_0 — предэкспонент; Q — тепловой эффект реакции; C_0 — объемная концентрация окислителя; n — порядок реакции по окислителю, то, откладывая зависимость $\ln q$ от $1/T_n$, можно из опытов с различной концентрацией окислителя определить эффективные кинетические константы реакции.

Однако отсутствие данных о теплофизических свойствах используемых в экспериментах горючих, а также имеющиеся литературные данные, указывающие на то, что скорость реакции окисления азотнокислыми окислителями не описывается одной константой, не позволяют количественно определить скорость тепловыделения и получить значения эффективных кинетических параметров. Поэтому для иллюстрации применения неизотермического термографического метода исследования взаимодействие гидрида лития LiH с водой:



Таблетки LiH плотностью 0,76 г/см³ с запрессованными в поверхность хромель-копелевыми термопарами, вставленные в сборки из асбоцемента так, что открытой оставалась только торцевая поверхность таблетки, опускались в сосуд с водой. Поскольку идущая на поверхности реакция слабозкотермична, сигнал термопары увеличивался термопарным усилителем с высокоомным входом. Исследования по влиянию концентрации воды на скорость тепловыделения проводились как с водой, так и с раствором этилового спирта в воде, так как LiH очень слабо реагирует с C₂H₅OH [7] (в опытах с чистым спиртом заметные разогревы не обнаружены).

На рис. 3 приведена зависимость разогрева поверхности $\Delta T_n(t)$ для реакции LiH с H₂O (1) и раствором этилового спирта в воде (2—10%, 3—20%, 4—30%). Видно, что добавление спирта приводит к существенному уменьшению разогрева, обусловленного поверхностной химической реакцией. Рассчитанные по этим кривым зависимости поверхностной скорости тепловыделения от температуры $q(T_n)$ приведены на рис. 4. При расчете q теплофизические параметры водного раствора этилового спирта брались по данным [8], а для LiH — по данным [7] ($\lambda = 1,8 \cdot 10^{-2}$ кал/(см·с·град), $C_p = 0,9$ кал/г·град). Оказалось, что q вначале быстро растет с T_n , а затем следует замедление роста и даже

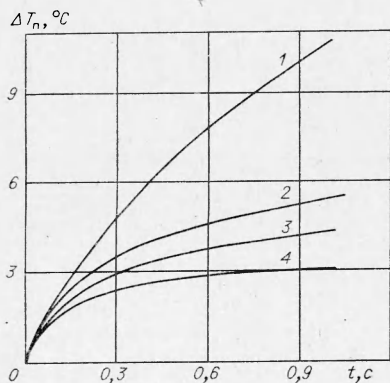


Рис. 3.

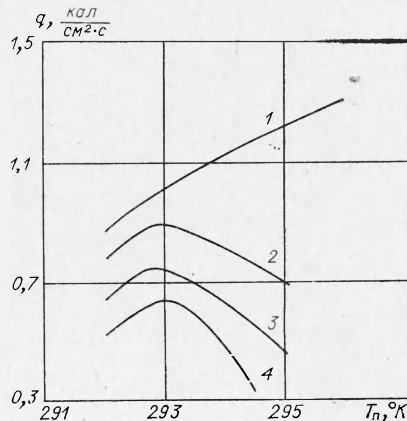


Рис. 4.

уменьшение величины q (при реакции LiH с водным раствором C_2H_5OH). Такой ход зависимости $q(T_n)$ объясняется уменьшением скорости реакции при переходе в диффузионную область из-за затрудненного подвода окислителя к поверхности. Как и следовало ожидать, на начальной стадии процесса (в кинетической области) кривые идут параллельно. Построением в этой области зависимости логарифма отношения скорости тепловыделения от логарифма отношения C_0 при одинаковой температуре поверхности по углу наклона получена прямая и установлено, что $n=1$, т. е. реакция имеет первый порядок. На рис. 5 приведена зависимость $\lg q$ от $1/T_n$ для реакции LiH с H_2O . Кривая хорошо спрямляется в начале реакции, а затем ее наклон уменьшается. Такой ход зависимости характерен при переходе процесса из кинетической области в диффузионную, когда эффективная энергия активации уменьшается и может быть даже равна нулю (скорость реакции перестает определяться температурой). $E_{эф}=26$ ккал/моль, а значение Qk_0 , рассчитанное по E , равно $3,4 \cdot 10^{20}$ кал·см/моль·с. Если считать, что LiH реагирует с H_2O стехиометрически (стехиометрическая теплота реакции 32,7 ккал/моль [9]), то $k_0 \approx 10^{16}$ см/с.

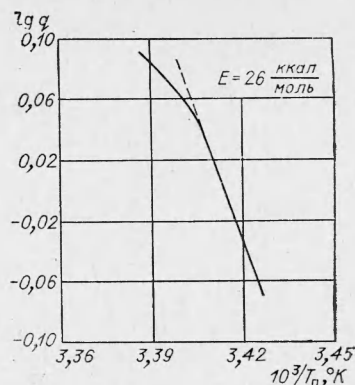


Рис. 5.

Таким образом, скорость тепловыделения гетерогенной реакции гидрида лития с водой в кинетической области описывается уравнением:

$$q = 3,4 \cdot 10^{20} C_0 \cdot \exp\left(-\frac{26000}{RT}\right) \text{ кал/см}^2 \cdot \text{с},$$

Приведенный пример иллюстрирует схему расчета эффективных кинетических констант гетерогенной реакции по кривой скорости тепловыделения, полученной неизотермическим термографическим методом. К преимуществам данного метода относится то, что при относительной простоте расчета вся кинетическая информация получается из одной температурной кривой.

В заключение автор благодарит Е. А. Макарову за помощь в получении экспериментальных результатов.

Поступила в редакцию
14/1.1974

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Anderson, S. Brown, L. J. Shannon. AIAA J., 1964, 2, 1.
2. Б. Дельмон. Кинетика гетерогенных реакций. М., «Мир», 1972.
3. В. И. Розенбанд, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1968, 4, 2.
4. А. М. Гришин. Докл. АН СССР, 1972, 205, 1.
5. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1.
6. Г. Карслоу, Д. Егер. Теплопроводность твердых тел. М., «Наука», 1964.
7. Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович. Гидрид лития. М., Изд-во стандартов, 1972.
8. В. Н. Варгафтик. Теплофизические свойства газов и жидкостей. М., «Наука», 1972.
9. Справочник химика, т. 2. М.—Л., Гос. науч.-технич. изд. хим. лит., 1962.