

4. Тепловое самовоспламенение

1. Изотермические и адиабатические реакции

Изотермическим - называется процесс, в результате которого температура системы остается постоянной. Скорость реакции падает по мере протекания реакции и расходования исходных веществ. Максимальная скорость соответствует начальному моменту времени.

Адиабатическим - называется такой процесс, в течении которого не происходит выделение тепла в окружающую среду. Даже при самом малом выделении тепла в результате зависимости от T (закон Аррениуса) скорость реакции начнет возрастать причем очень резко. И только тогда, когда реагент существенно израсходуется, скорость реакции начнет падать.

Чтобы учесть выгорание, введем величину "глубина химического превращения" — α (эта величина изменяется от 0 - в начале реакции до 1 - в конце, когда все израсходовано) - отношение количества прореагировавшего вещества к начальному количеству. Изменение скорости реакции в различных условиях приведено на рис. 4-1.

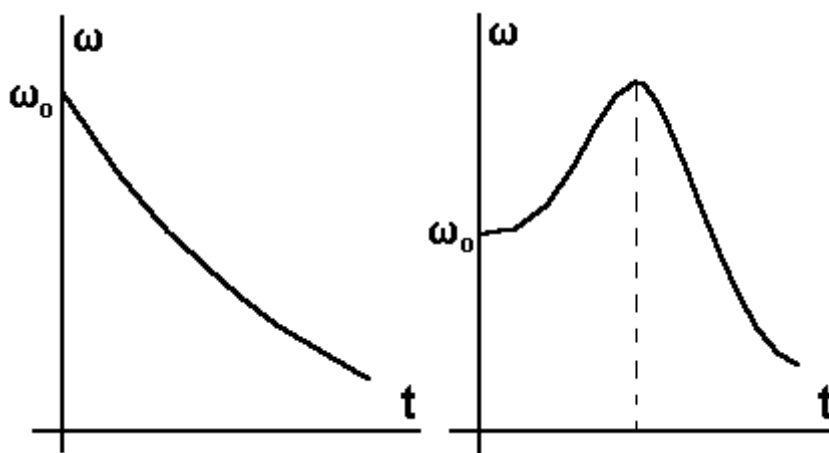


Рис. 4-1 Зависимость скорости реакции от времени для изотермических(левый график) и адиабатических (правый график) условий.

Условие перехода от роста скорости реакции к спаду есть $\frac{dw}{dt} = 0$

Скорость реакции есть функция от α и T

$$w = f(\alpha, T), \quad (4.1)$$

тогда

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\partial w}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{\partial w}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (4.2)$$

В адиабатических условиях

$$C_p \frac{dT}{dt} = q \frac{d\alpha}{dt}, \quad (4.3)$$

где q – тепловой эффект реакции при $\alpha=1$. Откуда

$$\frac{dw}{dt} = w \left(\frac{\partial w}{\partial \alpha} + \frac{q}{C_p} \frac{\partial w}{\partial T} \right). \quad (4.4)$$

Из условия $\frac{dw}{dt} = 0$ получаем

$$\frac{\partial w}{\partial \alpha} + \frac{q}{C_p} \frac{\partial w}{\partial T} = 0, \quad (4.5)$$

т.е. реакция самоускоряющаяся если

$$\frac{\partial w}{\partial \alpha} + \frac{q}{C_p} \frac{\partial w}{\partial T} > 0. \quad (4.6)$$

С учётом того, что $\frac{\partial w}{\partial \alpha} < 0$ всегда получим

$$\left| \frac{q}{C_p} \frac{\partial w}{\partial T} \right| > \left| \frac{\partial w}{\partial \alpha} \right| \quad (4.7)$$

Физически это означает, что увеличение скорости адиабатической химической реакции за счет повышения T должно превосходить уменьшение скорости за счет выгорания, т.е. одной адиабатичности ещё недостаточно для перехода к самовоспламенению.

2. Тепловое воспламенение по Н.Н. Семенову.

Под самовоспламенением понимают равновесный нагрев смеси до температуры, выше которой смесь самостоятельно, без дальнейшего внешнего нагрева, воспламеняется.

Пусть некоторый объем газа V заключен в сосуд, стенки которого поддерживаются при постоянной температуре T_0 . Предположим, что при возникновении химической реакции температура T горючей смеси внутри сосуда везде растёт одинаково. Весь объем горючей смеси реагирует одинаково во всех точках, т. к. концентрация реагирующих веществ в любой точке сосуда одна и та же. Запишем уравнение теплового баланса

$$\Delta U = Q_+ - Q_-, \quad (4.8)$$

где ΔU – изменение внутренней энергии системы, Q_+ – скорость тепловыделения за счёт химической реакции, Q_- – потери тепла за счёт теплообмена со стенками реактора.

Скорость тепловыделения связана со скоростью химической реакции

$$Q_+ = qV k_0 c^v e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.9)$$

где q – тепловой эффект реакции, V – объём реактора, v – порядок реакции.

Количество потерянного тепла можно представить как

$$Q_- = \alpha S(T - T_0), \quad (4.10)$$

где α – коэффициент отдачи тепла, S – общая площадь стенок реактора.

Рассмотрим графическое построение (диаграмму Семёнова).

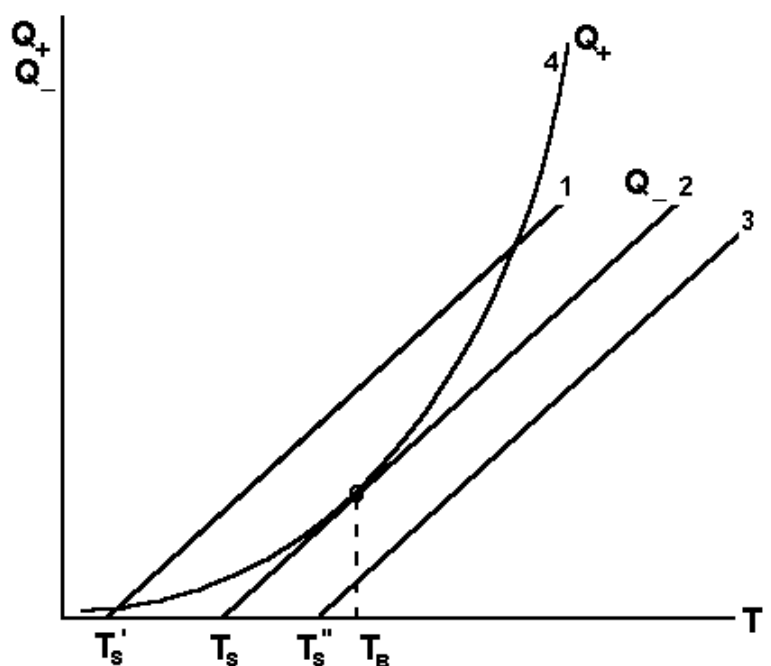


Рис. 4-2 Тепловой баланс при различной начальной температуре стенок реактора.

Нижняя точка пересечения прямой 1 с кривой 4 это устойчивая стационарная точка, при небольшом повышении температуры теплоотвод начнёт превышать теплоприход и система начнёт охлаждаться, при понижении температуры теплоприход становится больше теплоотвода и система нагревается. Верхняя точка пересечения – неустойчивая стационарная точка. При небольшом подъёме температуры система начнёт разогреваться (теплоприход больше теплоотвода). При понижении температуры система охлаждается. Но в состояние, описываемое верхней точкой, система может попасть только при сообщении дополнительного количества тепла, так что для исследования самовоспламенения эта точка значения не имеет.

При постоянном повышении температуры стенки T_s соответствующая прямая теплоотдачи перемещается вправо параллельно самой себе при $\alpha = \text{const}$. До тех пор пока прямая Q_- пересекает Q_+ разогрев системы стационарен. Выше температуры T_s теплоприход превышает теплоотвод: система прогрессивно разогревается, реагирует, происходит воспламенение. T_s является нижней границей температуры самовоспламенения.

При изменении условий теплоотдачи система ведёт себя так, как показано на рис.4-3. T_s – соответствует температуре самовоспламенения. Прямые 1, 2 и 3 соответствуют уменьшению коэффициента теплоотдачи или площади стенок реактора.

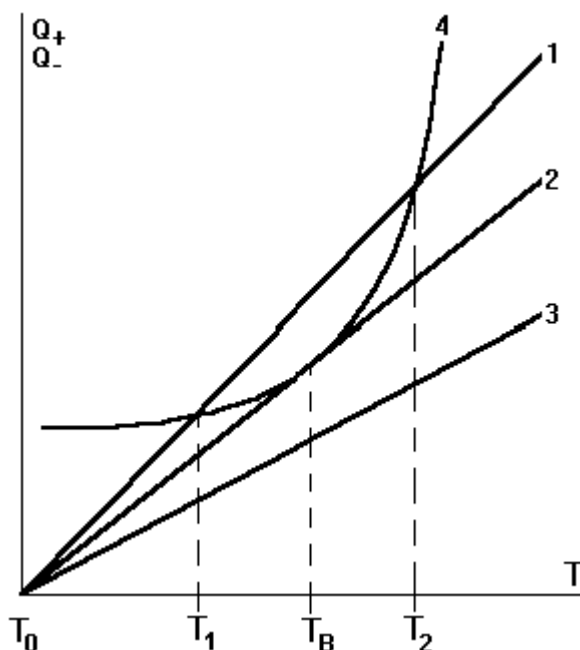


Рис. 4-3 Тепловой баланс при различных условиях теплоотдачи

Условия теплового баланса могут меняться и при изменении концентраций или давления (влияющего на скорость химической реакции). Эта ситуация изображена на рис 4-4.

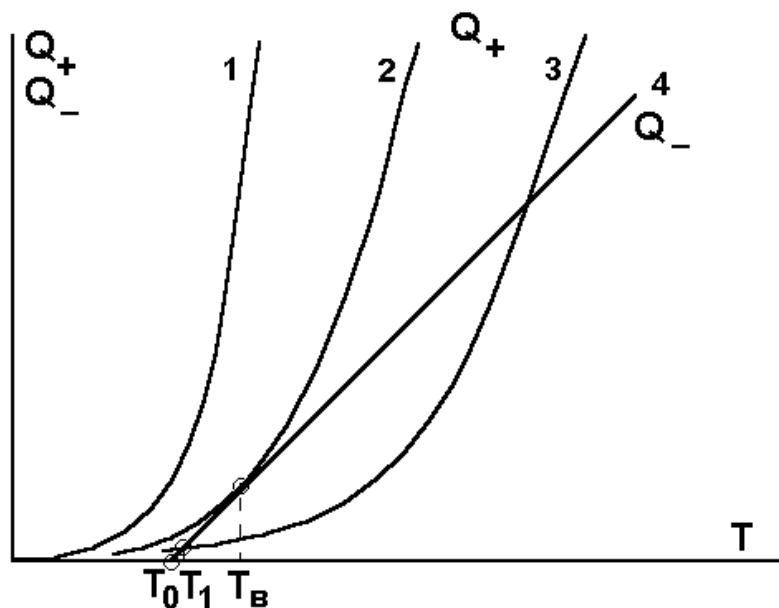


Рис. 4-4 Тепловой баланс при различных давлениях или концентрациях реагента

Кривые 1, 2, 3 соответствуют скорости тепловыделения для трех различных случаев ($P_1 > P_2 > P_3$).

3. Температура самовоспламенения и предвзрывной разогрев

Критической температурой – температурой самовоспламенения будет такая температура, когда кривая теплоприхода касается прямой теплоотвода. Математически это выразится в равенстве функций и их производных

$$\left. \begin{aligned} qVk_0c^\nu e^{-\frac{E}{RT}} &= \alpha S(T - T_0) \\ qVk_0c^\nu e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{RT^2} &= \alpha S \end{aligned} \right\} \quad (4.11)$$

Разделим первое уравнение системы на второе получим квадратное уравнение

$$\frac{RT_s^2}{E} = T_s - T_0, \quad (4.12)$$

или

$$T_s^2 - \frac{E}{R}T_s - \frac{E}{R}T_0 = 0. \quad (4.13)$$

Решениями этого уравнения будут

$$T_s = \frac{E}{2R} \pm \sqrt{\frac{E^2}{4R^2} - \frac{E}{R}T_0}, \quad (4.14)$$

иначе

$$T_s = \frac{E}{2R} - \frac{E}{2R} \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}} \quad (4.15)$$

Выбираем для искомого решения знак минус, т.к. плюс приводит к слишком высоким (практически недостижимым) температурам. Обычно $E \gg T_0$, разлагая подкоренное выражение в ряд по $\frac{T_0}{E}$ получим

$$T_s = \frac{E}{2R} - \frac{E}{2R} \left(1 - \frac{2RT_0}{E} - \frac{2R^2T_0^2}{E^2} - \dots \right), \quad (4.16)$$

откуда

$$T_s \approx T_0 + \frac{RT_0^2}{E}, \quad (4.17)$$

или

$$\Delta T = T_s - T_0 = \frac{RT_0^2}{E}. \quad (4.18)$$

ΔT - предвзрывной разогрев. Оценим этот разогрев: $E = 2,1 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$,

$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, $T_0 = 700\text{К}$, тогда $\Delta T = \frac{8,314 \cdot 700^2}{2,1 \cdot 10^5} \approx 20\text{К}$. При таком малом по-

вышении температуры и изменение концентрации веществ будет незначительным, что даёт право пренебречь им. после повышения температуры на эту величину происходит дальнейший разогрев системы за счёт нарушения равновесия между теплоприходом и теплоотводом.

4. Критические условия самовоспламенения. Период индукции.

Подстановка (4.17) в первое уравнение системы (4.11) даёт

$$qVk_0c^\nu e^{-\frac{E}{RT_0\left(1+\frac{RT_0}{E}\right)}} = \alpha S \frac{RT_0^2}{E}. \quad (4.19)$$

Т.к. $\frac{RT_0}{E} \ll 1$, то этой величиной пренебрегаем и, учитывая, что $c^\nu \sim p^\nu$ получим

$$qVk_0p^\nu e^{-\frac{E}{RT_0}} = \alpha S \frac{RT_0^2}{E}, \quad (4.20)$$

логарифмируя получим

$$\ln \frac{p^\nu}{T_0^2} = \frac{E}{RT_0} - \ln \frac{qVk_0E}{\alpha SR}. \quad (4.21)$$

Полученное соотношение носит название критерия Семёнова и даёт связь между критическими параметрами - температурой, давлением и концентрацией веществ. Зависимость самовоспламенения от внешних параметров приведена на рис. 4-5 – 4-7.



Рис. 4-5. Связь температуры воспламенения с давлением при постоянном составе смеси



Рис. 4-6 Зависимость температуры самовоспламенения от состава смеси при постоянном давлении.

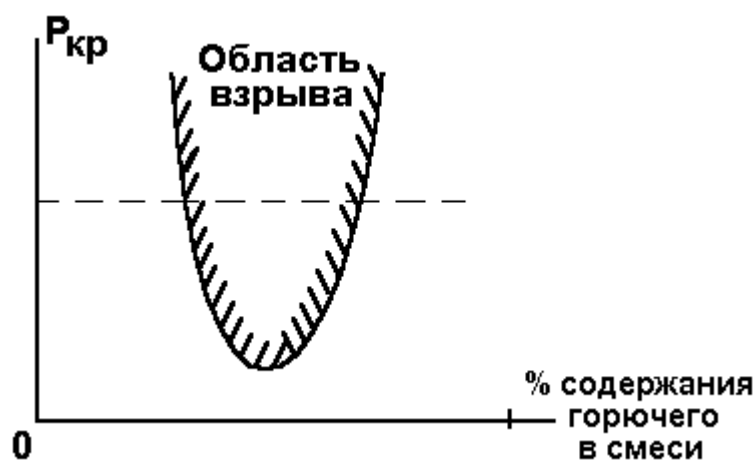


Рис. 4-7 Зависимость критического давления от состава смеси при постоянной температуре стенок реактора.

С температурой самовоспламенения T_s всегда связана величина t_i - индукционный период или задержка воспламенения, поскольку переход от T_0 к T_s всегда связан с некоторым временем развития реакций и накопления тепла. Три вида кривых изменения T смеси от времени (рис. 4-8) и определение времени индукции как времени, соответствующего точке перегиба. Нижняя кривая соответствует случаю стационарного разогрева до T_1 . Пунктирная линия отражает более реальный случай, когда учитывается расход горючего. Верхняя кривая соответствует самовоспламенению.

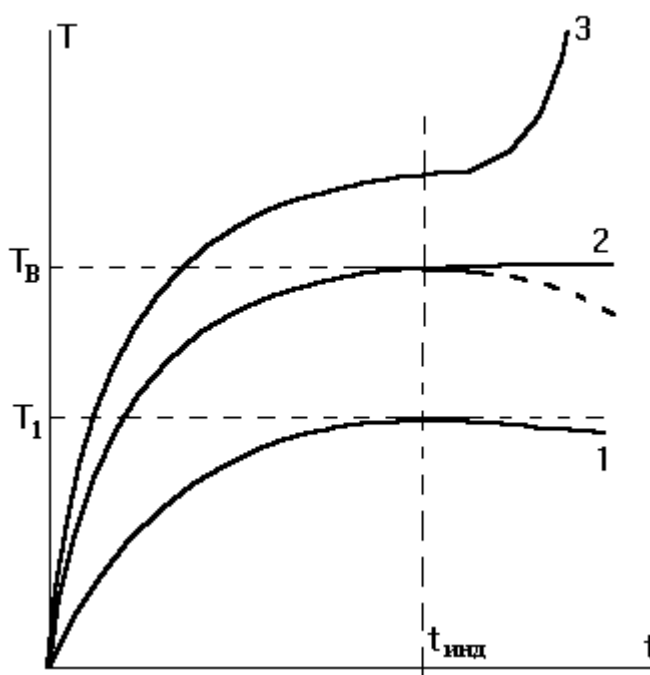


Рис. 4-8 Возрастание температуры реагирующей смеси со временем.

5. Стационарная теория.

Д.А. Франк-Каменецкий рассмотрел вопрос о самовоспламенении в предположении, что теплоотвод осуществляется только теплопроводностью и с учётом распределения тепла внутри реактора. Предполагается, также, что за время установления стационарного

состояния изменение концентрации реагирующих веществ невелико, Так, что можно воспользоваться только уравнением теплопроводности, пренебрегая изменением концентрации веществ.

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + q k_0 c^\nu e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4.22)$$

здесь λ – коэффициент теплопроводности, ρ – плотность вещества. С учётом стационарности процесса воспламенения получим

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{q}{\lambda} k_0 c^\nu e^{-\frac{E}{RT}} = 0. \quad (4.23)$$

Для решения этого уравнения Франк-Каменецким было предложено следующее преобразование: Если задана температура стенок и перегрев внутри реактора мал т.е.

$$\vartheta = T - T_0 \ll T_0$$

то величина $e^{-\frac{E}{RT}}$ может быть преобразована следующим образом

$$e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E}{R(T_0 + \vartheta)}} = e^{-\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\vartheta}{T_0}}}. \quad (4.24)$$

Т.к. $\frac{\vartheta}{T_0} \ll 1$ то

$$e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E}{RT_0} \left(1 - \frac{\vartheta}{T_0} \right)} \approx e^{-\frac{E}{RT_0}} \cdot e^{\frac{E}{RT_0} \vartheta}. \quad (4.25)$$

Уравнение (4.23) примет вид

$$\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right) = -\frac{q}{\lambda} k_0 c^\nu e^{-\frac{E}{RT_0}} e^{\frac{E}{RT_0} \vartheta}. \quad (4.26)$$

Введём безразмерные переменные $\theta = \frac{E}{RT_0} \vartheta, \xi = \frac{x}{r}$, где r – размер реактора и получим¹

$$\Delta \theta = -\frac{q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 k_0 c^\nu e^{\frac{E}{RT_0}} e^\theta. \quad (4.27)$$

Обозначая

$$\delta = \frac{q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 k_0 c^\nu e^{\frac{E}{RT_0}} \quad (4.28)$$

получим

¹Символом Δ обозначен оператор Лапласа $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

$$\Delta\theta = -\delta e^\theta. \quad (4.29)$$

решения этого уравнения возможны только до определённого значения параметра $\delta = \delta_k$, при $\delta > \delta_k$ устойчивые стационарные решения невозможны, температура прогрессивно нарастает и происходит самовоспламенение. Наиболее просто решается задача для бесконечного плоского реактора. Уравнение (4.29) принимает вид

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} = -\delta e^\theta. \quad (4.30)$$

Общий интеграл этого уравнения имеет вид

$$e^\theta = \frac{a}{ch^2\left(b \pm \sqrt{\frac{a\delta}{2}}\xi\right)}, \quad (4.31)$$

зависящий от двух произвольных констант. При начальных условиях $\theta = 0, \xi = 1$ константы равны $b = 0, a = ch^2\sqrt{\frac{a\delta}{2}}$ т.е. a определяется из трансцендентного уравнения.

Критическое значение $\delta_k = 0,88$. Соответствующий критический разогрев составит $1,2 \frac{RT_0^2}{E}$.

Для реакторов иной формы критические значения δ получены численными расчётами:

Для цилиндрического реактора $\delta_k = 2,0$ разогрев $1,37 \frac{RT_0^2}{E}$,

Для шара $\delta_k = 3,32$ и $1,6 \frac{RT_0^2}{E}$ соответственно.