

ТЕПЛОЕ САМОВОЗГОРАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Я. С. Киселев
(Омск)

Особенности самовозгорания дисперсных углеродных материалов представляют теоретическое и прикладное значение. Поверхность большинства промышленных углеродов неоднородна энергетически и кинетически. Критические условия самовозгорания таких материалов с учетом неоднородности поверхности в литературе не описаны.

Характерным представителем промышленных углеродов является сажа, многочисленные случаи самовозгорания которой зарегистрированы при хранении и транспортировке. Самовозгорание в технологических аппаратах нередко служит причиной взрыва сажегазовой смеси. В то же время сажа достаточно термостойка и дожигается с большим трудом. В настоящем сообщении показано, что эти противоречивые свойства обусловлены энергетической неоднородностью поверхности сажевых частиц.

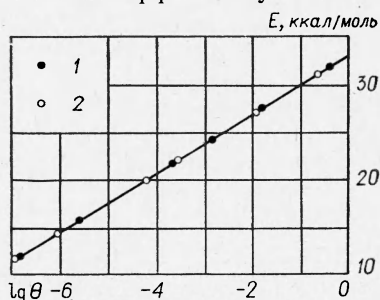
Неоднородность поверхности анализировали посредством дифференцированного окисления [1]. Кинетика окисления исходных саж исследовалась при температуре 200—300°С. В этом режиме реагируют преимущественно наиболее активные центры поверхности [1]. По температурной зависимости константы скорости реакции определяли энергию активации E_1 реакции окисления этих центров. Через расчетное число ударов N_s молекул кислорода об единицу поверхности в единицу времени и фактическое число соударений Z с активными центрами вычисляли эффективную долю поверхности θ_1 , которую они занимают.

После этого специальным приемом окисления высокоактивные центры выводили из последующей реакции и снова определяли энергию активации E_2 и долю поверхности θ_2 , которую занимают центры следующей ступени активности. Таким приемом анализировали всю поверхность. Следует отметить, что ступени активности условны, так как зависимость $E=f(\theta)$ непрерывна. Определяемые доли поверхности θ_i также не истинные, а лишь эффективные, поскольку для простоты расчетов стехиометрический фактор ρ принимали равным единице и пренебрегали влиянием на фактическую скорость реакции реагирования участков поверхности пониженной активности.

Экспериментальная зависимость $E_{эф} = f(\theta_{эф})$ для двух образцов сажи ПМ-100А (см. рисунок) описывается уравнением

$$E_{эф} = E_0 + RT_c \ln \theta_{эф}, \quad (1)$$

где $E_{эф}$ — переменное и E_0 — максимальное значение энергии активации реакции окисления; $\theta_{эф}$ — переменная доля поверхности; R — газовая постоянная; T_c — температура компенсации. При этом $E_0 = 33$ ккал/моль и $T_c = 673^\circ\text{К}$.



Распределение участков поверхности по энергиям активации реакции окисления сажи ПМ-100А, выработанной из антрацевого масла (1) и смеси термогайзоля с зеленым маслом (2).

Более строгий расчет показывает, что зависимость (1) сохраняется, если под θ понимать не эффективные, а истинные значения доли поверхности, характеризующиеся значением E . При этом T_c и E_0 , естественно, будут иными.

Покажем, что из (1) вытекает уравнение компенсационного эффекта. Согласно [1] при стерическом факторе $p=1$

$$\theta = \frac{Z}{N_s}, \quad (2)$$

где Z — предэкспонент в уравнении Аррениуса; N_s — расчетное число ударов молекул кислорода об единицу поверхности в единицу времени.

$$Z = k_0 c^\nu, \quad (3)$$

здесь k_0 — предэкспонент константы скорости реакции; c — концентрация (кислорода); ν — порядок реакции.

Подставляя (3) и (2) в (1), получим

$$E = RT_c \ln k_0 + [E_0 + RT_0 (\nu \ln c - \ln N_s)]. \quad (4)$$

Выражение в квадратных скобках уравнения (4) очень мало зависит от температуры, поэтому может быть принято постоянным. Тогда (4) преобразуется в уравнение компенсационного эффекта

$$E = RT_c \ln k_0 + \text{const.} \quad (5)$$

Таким образом, уравнение (5) в рассматриваемом случае является следствием энергетической неоднородности поверхности сажевых частиц, описываемой уравнением (1). Применительно к кинетике окисления углей и кокса зависимость (5) ранее была получена Вулисом [2].

Многочисленными экспериментами установлено, что у всех печных, канальных и термических саж имеется конечная доля поверхности θ_{\min} , которая энергетически однородна и поэтому окисляется при постоянном значении энергии активации E_{\min} . Размер доли зависит от способа получения сажи и последующего взаимодействия поверхности с реакционными газами. Обсуждение этого вопроса выходит за рамки статьи. Для последующего анализа нашей задачи важно лишь, что такая доля поверхности всегда существует.

На основании изложенного выше определим интегральную скорость реакции окисления:

$$V_s = N_s e^{-\frac{E_{\min}}{RT}} \theta_{\min} + \int_{\theta_{\min}}^1 N_s e^{-\frac{E_0 + RT_c \ln \theta}{RT}} ds. \quad (6)$$

После интегрирования и преобразования второго члена уравнения (6) имеем

$$V_s = N_s e^{-\frac{E_{\min}}{RT}} \theta_{\min} + N_s e^{-\frac{E_0}{RT}} \frac{T - T_c}{T - T_c} \left(1 - \theta_{\min}^{\frac{T - T_c}{T}} \right). \quad (7)$$

Анализ уравнения (7) дан в работе [1], где показано, что при температурах 100—300°С (ниже температуры компенсации более чем на 100°С) интегральная скорость реакции V_s определяется реагированием наиболее активных центров. При T_c в суммарную скорость реакции V_s сопоставимый вклад вносят все участки поверхности. Отсюда понятие температуры компенсации (при T_c недостаток активности компенсируется экстенсивностью). Дальнейшее повышение температуры приводит к тому, что V_s лимитируется реагированием основной поверхности с минимальной активностью и роль высокоактивных центров становится

пренебрежительно малой. Этим обусловлены особенности самовозгорания и дожига сажи. Самовозгорание вызывается главным образом реагированием высокоактивных центров, а трудность дожига — пониженной реакционной способностью основной части сажевой поверхности.

Для описания критических условий самовозгорания сажи воспользуемся известной [3] формулой

$$\frac{E}{RT_0^2} \frac{QZ}{c_p \rho} e^{-\frac{E}{RT}} \geq \frac{m}{\beta}, \quad (8)$$

где Q — тепловой эффект реакции; c_p — удельная теплоёмкость; ρ — плотность; m — темп охлаждения; β — отношение адиабатических темпов самонагрева при температурах T_b и T_0 . Как было показано [4], неравенство (8) легко преобразуется в известные формулы Тодеса [5], Гришина и Тодеса [6] и Франк-Каменецкого [7]. При этом $\beta \approx e$ и темп охлаждения является обратной величиной характеристического времени охлаждения, представленного в обобщенном виде.

Чтобы воспользоваться формулой (8) для описания критических условий самовозгорания углеродных саж с неоднородной поверхностью, очевидно, нужно найти выражение для производной по температуре от объемной скорости реакции ω и подставить его в (8). Напомним, что

$$\omega = V_s s_r \rho, \quad (9)$$

где ω — объемная скорость реакции, а s_r — удельная геометрическая (точнее, адсорбционная) поверхность дисперсного материала.

Найдем производную от V_s по температуре при T_0 :

$$\frac{dV_s}{dT_0} = \frac{d}{dT_0} \left[N_s e^{-\frac{E_{\min}}{RT}} \theta_{\min} + N_s e^{-\frac{E_0}{RT}} \frac{T(1 - \theta_{\min}^{\frac{T}{T_0}})}{T - T_c} \right]. \quad (10)$$

После дифференцирования и преобразования (10) имеем

$$\begin{aligned} \frac{dV_s}{dT_0} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_0}}}{T_0 - T_c} \left(1 - \theta_{\min}^{\frac{T_0 - T_c}{T_0}} \right) \left(T_0 \frac{dN_s}{dT_0} + \frac{N_s E_0}{RT_0} - \frac{N_s T_c}{T_0 - T_c} \right) - \\ - \frac{N_s T_c}{T_0} \theta_{\min}^{\frac{T_0 - T_c}{T_c}} \ln \theta_{\min} + \theta_{\min} e^{-\frac{E_{\min}}{RT_0}} \left(\frac{dN_s}{dT_0} + \frac{N_s E_{\min}}{RT_0^2} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Подставляя (11) и (9) в (8), получаем окончательную расчетную формулу

$$\begin{aligned} \frac{QS_r}{c_p} \left\{ e^{-\frac{E_0}{RT_0}} \left[\left(1 - \theta_{\min}^{\frac{T_0 - T_c}{T_0}} \right) \left(T_0 \frac{dN_s}{dT_0} + \frac{N_s E_0}{RT_0} - \frac{N_s T_c}{T_0 - T_c} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{N_s T_c}{T_0} \theta_{\min}^{\frac{T_0 - T_c}{T_c}} \ln \theta_{\min} \right] + \theta_{\min} e^{-\frac{E_{\min}}{RT_0}} \left(\frac{dN_s}{dT_0} + \frac{N_s E_{\min}}{RT_0^2} \right) \right\} \geq \frac{m}{e}. \end{aligned} \quad (12)$$

С помощью (12) можно вычислить критические условия самовозгорания любых печных, канальных и термических саж. В качестве примера на ЭВМ рассчитали критические температуры теплового самовозгорания газовых канальных саж для навесок в форме цилиндра с $d = h$ и линейными размерами 30, 50, 100 и 200 мм. В расчетах приняли

$E_{\min} = 20$ ккал/моль; $\theta_{\min} = 3,02 \cdot 10^{-4}$; $T_c = 700^\circ \text{K}$; $E_0 = 41,3$ ккал/моль; $Q = 73,2$ ккал/моль. Экспериментальные $E_{\min} = 20 \div 22$ ккал/моль, темпы охлаждения навесок соответственно: 130; 50; 1,2 и 0,37 час⁻¹.

Сравнительные данные представлены в таблице.

Ввиду сложности выражения (12) найдем упрощенные формулы. При анализе интегральной скорости реакции было показано, что при

Критические температуры самовозгорания навесок газовой канальной сажи ДГ-100

Размер навески, мм	По формуле (12), °C	Эксперимент, °C	Размер навески, мм	По формуле (12), °C	Эксперимент, °C
30	330	325—350	100	250	235—260
50	295	300—310	200	210	196—225

температурах ниже T_c фактическая скорость реакции определяется реактиванием наиболее активных центров поверхности. Поэтому V_s при низких температурах с достаточной для практических целей точностью можно описать уравнением

$$\bar{V}_s = N_s e^{-\frac{E_{\min}}{RT}} \theta_{\text{эф}},$$

а критические условия самовозгорания — неравенством

$$\frac{Q_{\text{г}} N_s \theta_{\text{эф}}}{c_p} \cdot \frac{E_{\min}}{RT_0^2} e^{-\frac{E_{\min}}{RT_0}} \geq \frac{m}{e}. \quad (13)$$

Если $\frac{Q_{\text{г}} N_s \theta_{\text{эф}}}{c_p}$ обозначить константой C , то (13) преобразуется в неравенство

$$\frac{E}{RT_0^2} C e^{-\frac{E}{RT_0}} \geq \frac{m}{e},$$

которое удовлетворительно описывает критические условия самовозгорания в атмосфере воздуха не только сажи [8], но и других дисперсных органических материалов [3, 4].

Поступила в редакцию
25/IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Киселев. Производство и свойства углеродных саж. Тр. ВНИИСП, вып. 1. Омск, 1972, стр. 113.
2. Л. А. Вулис. ЖТФ, 1946, 16, 1.
3. Н. П. Сапрыгин, Я. С. Киселев. Критические условия теплового самовозгорания сухого молока в распылительных сушилках. М., Цинтипичеппром, 1966.
4. Я. С. Киселев. Канд. дисс. Омск, 1968.
5. Т. А. Конторова, О. М. Тодес. ЖФХ, 1933, 4, 1.
6. А. М. Гришин, О. М. Тодес. Докл. АН СССР, 1933, 151, 2.
7. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
8. Я. С. Киселев, А. С. Абрамов. Производство и свойства углеродных саж. Тр. ВНИИСП, вып. 1. Омск, 1972, стр. 233.