

рис. 4, а). Способ расчета критических условий зависит от соотношения между конвективной и лучистой составляющей теплообмена. При $\kappa \rightarrow 0$ (велика роль конвективной теплопередачи) расчет критических условий является существенно нестационарной задачей; при $\kappa \rightarrow \infty$ (конвекция незначительна) предел воспламенения может быть найден методами стационарной теории теплового взрыва [5] (при $\beta \rightarrow 0$, $\chi_* = 4\beta\gamma/e$).

2. При наличии нестационарного теплообмена на предел воспламенения оказывает влияние теплоемкость системы (параметр ω). Однако это влияние противоположно для $s > 1$ и $s < 1$. При $s > 1$ (см. рис. 4, б) с увеличением ω значение κ_* возрастает. Связано это с тем, что повышение темпа нагрева образца приводит вследствие температурной зависимости скорости роста толщины образца к большим теплотерям. Для $s < 1$ (см. рис. 4, а), наоборот, увеличение поперечных размеров снижает теплотерии, вследствие чего предел самовоспламенения с ростом ω понижается.

3. Для плоской симметрии критические условия существуют как за счет конвекции, так и излучения. Здесь специфика поставленной задачи сводится лишь к учету возрастания теплоемкости системы, влияющей на величину индукционного периода. Пределы воспламенения находятся методами стационарной теории теплового взрыва [5] (при $\beta \rightarrow 0$ $\kappa_* = \gamma/e$).

Таким образом, при экзотермическом осаждении конденсированного продукта на подложку появляется ряд новых макрокинетических эффектов, исследование которых представляет интерес с позиций количественного описания режимов протекания практически важных реакций, а также решения обратных задач теории воспламенения. Допущения о термической безградиентности нагрева, используемые при анализе, не являются строгими, однако в реальных ситуациях ими, по-видимому, можно пользоваться. Оценим изменение критерия Bi при осаждении соединений типа Si_3N_4 , SiC на тонкую нить — подложку диаметром 10 мкм. В этом случае для десятикратного увеличения диаметра образца при $\alpha \approx 10^{-2}$ кал/(см² · с · град) значение $Bi \approx 10^{-2} \ll 1$, в результате чего первоначальное отсутствие распределения температуры по сечению образца нарушиться не может.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белый В. И., Васильева Л. Л., Гриценко В. А. и др. Нитрид кремния в электронике. — Новосибирск: Наука, 1982.
2. Хайкин Б. И., Блошенко В. Н., Мержанов А. Г. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
3. Лыков А. В. Тепломассообмен: Справочник. — М.: Энергия, 1978.
4. Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. — М.; Л.: Машгиз, 1957.
5. Кутателадзе С. С., Боришанский В. М. Справочник по теплопередаче. — Л.; М.: Госэнергоиздат, 1959.
6. Семенов Н. Н. Цепные реакции. — Л., 1934.
7. Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И. Докл. АН СССР, 1958, 120, 5, 1068.

Поступила в редакцию 29/I 1988,
после доработки — 15/VI 1988

УДК 543.226

ПРИЛОЖЕНИЕ МЕТОДА ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫХ МНОЖИТЕЛЕЙ К ОБРАБОТКЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ТЕПЛОВОМУ И ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОМУ ВЗРЫВУ

В. Т. Гонтковская, И. С. Гордополова, Н. И. Озерковская,
А. Н. Перегудов
(Черноголовка)

Процессы горения и взрыва в настоящее время широко используются для получения кинетической информации. В [1] показано, что, используя данные по пределам теплового взрыва, можно получать сведения о кинетике химической реакции и определять энергию активации E .

Для более полного решения обратной задачи необходимо непрерывное наблюдение за какой-либо величиной, характеризующей процесс. Так, в [2] разработан метод изучения кинетики тепловыделения брутто-одностадийных реакций, базирующийся на анализе кривых разогрев — время.

Возможность изучения неизотермическими методами стадийных процессов рассматривается в [3—5], где предложен способ обработки экспериментальных данных неизотермического опыта, названный авторами методом экспоненциальных множителей (МЭМ). Он позволяет установить тип реакции, количество стадий, вид кинетической функции каждой стадии, рассчитать кинетические параметры. В [3—5] рассмотрено приложение МЭМ к термическому анализу.

В данной работе показано, как с помощью МЭМ решать обратную задачу, обрабатывая эксперимент по тепловому и электротепловому взрыву.

Простые реакции

Рассмотрим сущность данного метода. Предположим, что в эксперименте созданы такие условия, при которых температура в веществе успевает выравниваться и во всех точках реакционного объема практически одинакова. Тогда неизотермическое протекание брутто-одностадийной реакции описывается системой дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} c\rho\dot{T} - \dot{q} - \alpha S/V \cdot (T - T_0), \\ \dot{q} = QKf(q), \quad K = k_0 \exp(-E/RT), \\ T(0) = T_0, \quad q(0) = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь T — температура; c — теплоемкость исследуемого вещества; ρ — плотность; $\dot{q}$ — скорость тепловыделения; q — количество выделенного тепла; S и V — поверхность и объем реакционного сосуда; α — коэффициент теплоотдачи. При решении обратной задачи необходимо установить вид кинетической функции $f(q)$ и рассчитать кинетические параметры.

В опыте измеряют изменение во времени температуры вещества при постоянном значении температуры среды T_0 ($T = T(T_0, t)$). Зависимость $\dot{q}(T_0, t)$ получим, используя уравнение теплового баланса:

$$\dot{q}(T_0, t) = c\rho\dot{T} + \alpha S/V \cdot (T - T_0), \quad (2)$$

где $\alpha S/V$ — постоянная экспериментальной установки. Величины $c\rho$ и $\alpha \cdot S/V$ считаем известными.

Для определения E применяем метод экспоненциальных множителей. Умножаем $\dot{q}(T_0, t)$ в каждый момент времени на $\exp(\lambda/RT(t))$ (λ — нулевое приближение для E , которое может быть сколь угодно грубым). Если $\lambda > E$, произведение $\dot{q}(t) \cdot \exp(\lambda/RT)$ убывает с ростом T ; если $\lambda < E$, оно возрастает при увеличении T на начальном участке. Автоматическое варьирование λ позволяет определить энергию активации с любой, наперед заданной точностью.

Уравнение (1) дает возможность записать

$$Qk_0f(q) - \dot{q} \cdot \exp(E/RT). \quad (3)$$

Поскольку в правой части (3) все величины известны для любого значения времени t , выражение (3) дает $Qk_0f(q)$ как функцию времени. Из (2) находим

$$q(T_0, t) = \int_0^t \left[c\rho T + \alpha \frac{S}{V} (T - T_0) \right] dt.$$

Следовательно, есть зависимость $Qk_0f(q)$ от q . Имея полный набор кривых, характеризующих возможные реакции в твердых телах [6], выбираем из него ту, на которую похожа полученная зависимость. Подби-

По площади термической кривой определяем тепловой эффект реакции

$$Q = \int_0^{\infty} \left[c_p \dot{T} + \alpha \frac{S}{V} (T - T_0) \right] dt.$$

Если эксперимент проводится над тепловым пределом, взрыв происходит на малых глубинах превращения. Это соответствует протеканию реакции нулевого порядка. Метод экспоненциальных множителей в этом случае позволяет определить величины E и Qk_0 .

Если в веществе идет несколько реакций, необходимо установить стадийность процесса, определить тип взаимодействия стадий, вид кинетических реакций и рассчитать параметры. Эксперимент в этом случае необходимо проводить под пределом теплового взрыва (при температурах ниже критических). В противном случае (над пределом теплового взрыва) сведения о кинетике будут относиться лишь к начальным стадиям процесса и не дадут возможности решить задачу до конца.

I. $A \begin{cases} \xrightarrow{K_1} B \\ \xrightarrow{K_2} C \end{cases},$

II. $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C,$

III. $A \xrightarrow{K_1} B,$
 $C \xrightarrow{K_2} D.$

$$c_p \dot{T} = \sum_{i=1}^2 \dot{q}_i - \alpha \frac{S}{V} (T - T_0), \quad T(0) = T_0 \quad (4)$$
$$\dot{q}_i = Q_i K_i f_i(q_i), \quad q_i(0) = 0, \\ K_i = k_i^0 \exp(-E_i/RT), \quad i = 1, 2.$$
$$\dot{q} = \sum_{i=1}^2 Q_i K_{if_i} = c\rho T + \alpha \frac{S}{V} (T - T_0).$$

Это дает возможность найти E_1 , $Q_1 k_1^0$ и получить сигнал о сложности процесса по характеру зависимости $\dot{q} \cdot \exp(E_1/RT)$ от $q(t) = \int_0^t [c_p \dot{T} +$

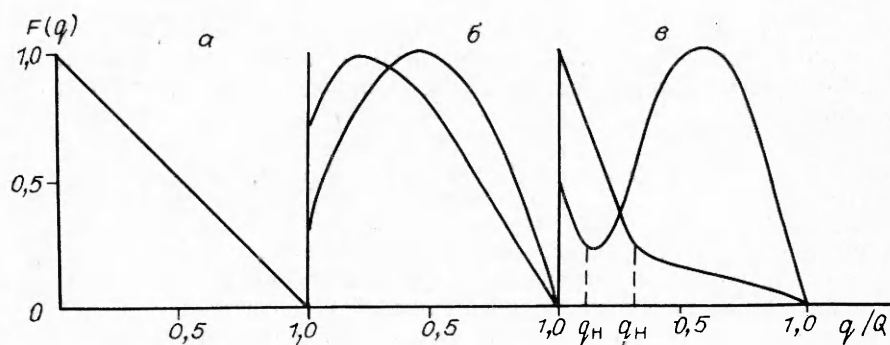


Рис. 1. Зависимость $F(q)$ для простой (а) и сложных (б, в) реакций.

$+ \alpha \frac{S}{V} (T - T_0) \Big] dt$. Суммарный тепловой эффект реакции можно найти по площади термического эффекта:

$$Q = \int_0^{\infty} \left[c\rho T + \alpha \frac{S}{V} (T - T_0) \right] dt.$$

На рис. 1 изображена зависимость $F(q)$. Через $F(q)$ обозначено нормированное значение функции $\dot{q} \cdot \exp(E_1/RT)$ ($F(q) = \dot{q} \cdot \exp(E_1/RT) / \max_{0 \leq t \leq t_R} \dot{q} \cdot \exp(E_1/RT)$, t_R — длительность эксперимента). Для простой реакции получается графическое изображение кинетического закона (см. рис. 1, а), для сложных реакций эта зависимость имеет вид, представленный на рис. 1, б, в. Если $\left. \frac{dF}{dq} \right|_{q=0} > 0$ (см. рис. 1, б), делается дополнительный эксперимент с другой начальной температурой с целью разделения стадий и получения фазового портрета с $\left. \frac{dF}{dq} \right|_{q=0} < 0$, по начальному участку которого ($0 < q < q_n$, см. рис. 1, в) определяется кинетический закон первой стадии f_1 , Q_1 , k_1^0 .

Чтобы облегчить дальнейшее решение задачи, полезно провести эксперимент при разных начальных температурах T_0 . Если площадь термического эффекта зависит от T_0 , можно утверждать, что процесс представляет собой разложение вещества по параллельным стадиям. Если нет, то это либо последовательные, либо независимые параллельные реакции.

Таким образом, первый этап обработки дает значения Q , E_1 , k_1^0 , Q_1 , ответ на вопрос о типе реакции и кинетический закон первой стадии f_1 .

Параллельные реакции. Если происходит разложение вещества по параллельным стадиям, дальнейшую обработку проводим следующим образом. Из схемы I ясно, что в зависимости от соотношения констант большая часть вещества превращается в В или в С.

В эксперименте по тепловому взрыву можно варьировать температуру окружающей среды T_0 либо менять условия теплоотвода (параметр $\alpha S/V$), приближаясь или удаляясь от теплового предела. Варьируя T_0 , можно изменить соотношение между константами и добиться того, чтобы разложение происходило по одной из стадий. При низких T_0 разложение будет происходить по реакции с меньшей энергией активации, при высоких — по реакции с большей величиной E . Полученная кривая дает возможность по фазовому портрету $\dot{q}(q) \cdot \exp(E_1/RT)$ так же, как для простой реакции, найти кинетическую функцию $f_1(q)$.

При одновременном разложении по двум стадиям для определения кинетических параметров и кинетической функции второй стадии необходимо иметь зависимость

$$\dot{q}_2(t) = q(t) - Q_1 K_1 f_1.$$

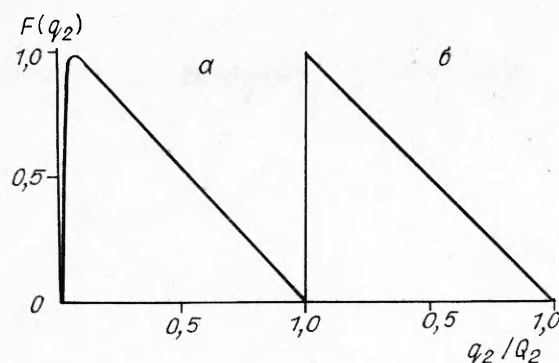


Рис. 2. Зависимость $F_2(q_2)$ для последовательных (а) и независимых параллельных реакций (б) $\left(F_2(q_2) = \right.$

$$= \dot{q}_2 \exp(E_2/RT) \Big|_{0 \leq t \leq t_K} \max \dot{q}_2 \exp(E_2/RT) \Big).$$

Несмотря на то, что вид функции $f_1(q)$ известен, неизвестна зависимость ее от времени. Для получения этой информации необходимо экспериментально найти кинетическую кривую $\eta(t)$. Это возможно при проведении термоаналитических экспериментов, когда, например, одновременно с термографическим проводится термогравиметрический эксперимент. В опытах по тепловому взрыву такой информации нет, поэтому определить кинетические параметры и функцию второй стадии при разложении вещества по параллельным реакциям не удастся.

Если реакции последовательные или независимые параллельные, дальнейшая обработка проводится следующим образом. После интегрирования уравнения $\dot{q}_1 = Q_1 k_1^0 \exp(-E_1/RT) f_1(q_1)$ определяем $q_1(t)$ и $\dot{q}_1(t)$. При известных параметрах первой стадии из уравнения теплового баланса находим $\dot{q}_2(t) = c\rho\dot{T} + \alpha \frac{S}{V} (T - T_0) - \dot{q}_1(t)$. Обработывая зависимость $\dot{q}_2(t)$ методом экспоненциальных множителей, определяем E_2 , $Q_2 k_2^0$, $f_2(q_2)$, $Q_2 = Q - Q_1$. Зависимость $\dot{q}_2 \exp(E_2/RT)$ от q_2 дает ответ на вопрос о типе взаимодействия стадий (схема II или III) (рис. 2).

Электротермографические методы и электротепловой взрыв

Метод экспоненциальных множителей может быть применен и к обработке результатов электротермографических экспериментов, которые используются для исследования кинетики гетерогенных и гетерогенно-каталитических реакций в системах металл — газ, а также для изучения кинетики взрывчатых веществ [7—9].

Электротермографические методы, благодаря своей безынерционности, дают возможность исследовать быстропротекающие процессы при высоких температурах. Их применение особенно перспективно в случае высоких давлений газообразных реагентов [7].

В уравнение теплового баланса, описывающего данный процесс, кроме члена, определяющего конвективный теплообмен, входит слагаемое, характеризующее теплотерии за счет излучения $\varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4)$ (ε — степень черноты металла). Коэффициент $\varepsilon\sigma$ находится из условий теплового равновесия в инертной среде. Математическая постановка задачи имеет вид

$$c\rho \frac{r}{2} \dot{T} = Q\dot{\delta} + W_s - \varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4) - \alpha_K(T - T_0),$$

$$\dot{\delta} = \frac{k_0}{\delta^n} \exp(-E/RT) \quad (n = 1, 2),$$

$$T(0) = T_0, \quad \delta(0) = 0,$$

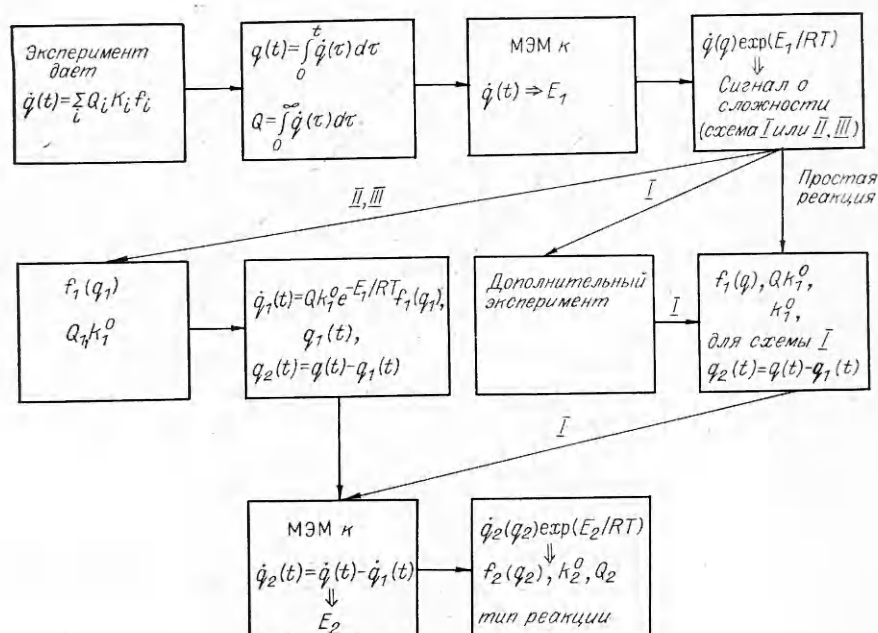


Рис. 3. Графическая схема последовательности операций при обработке результатов по электротепловому взрыву.

где α_k — коэффициент конвективной теплоотдачи; δ — толщина слоя продукта; r — радиус проволоочки; W_s — электрическая мощность. Заранее предполагается, что взаимодействие носит диффузионно-контролируемый характер.

В эксперименте с металлическими проволоочками измеряется температура $T(t)$ и W_s . Дифференцированием экспериментальной кривой $T(t)$ по времени определяются T и

$$Q = \int_0^{\infty} \left[c\rho \frac{r}{2} \dot{T} + \alpha_k (T - T_0) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) - W_s \right] dt.$$

Под интегралом стоят известные функции времени. Теперь можно найти

$$\delta(t) = \int_0^t \dot{\delta}(t) dt.$$

Чтобы определить энергию активации, применяем МЭМ к выражению

$$\dot{\delta}(t) = \frac{1}{Q} \left[c\rho \frac{r}{2} \dot{T} - W_s + \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) + \alpha_k (T - T_0) \right].$$

Поскольку $f(\delta) = 1/\delta^n$ и $f(\delta) \rightarrow 0$ при $\delta \rightarrow 0$, функция $\dot{\delta}(t) \cdot \exp(\lambda/RT)$ при любом значении λ будет убывающей. Следовательно, кривую $\dot{\delta}(t)$ надо умножить на $\delta^n(t)$, где $n = 1$ или 2 , и применять МЭМ к кривой $\dot{\delta}(t) \cdot \delta^n(t)$. Дальнейшая обработка проводится как для простой реакции.

В работах [8, 9] предлагается электротермографический метод, основанный на программированном нагреве электрическим током инертных металлических лент, на которые наносится тонким слоем реагирующее вещество. В [9] описывается дифференциальная схема измерений, в результате которой не нужно знать условий теплообмена калориметрической ячейки с окружающей средой и не требуется вычислений производных, благодаря чему значительно уменьшается погрешность определения кинетических параметров. Схема решения обратной задачи в данном случае изображена на рис. 3; рассматриваются одно- и двухстадийные реакции.

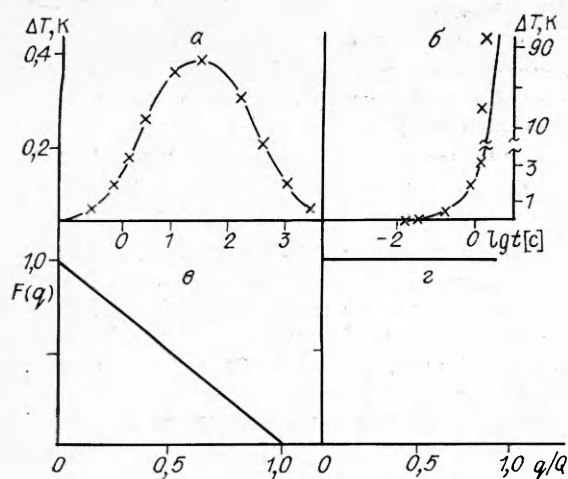


Рис. 4. Зависимость температуры от времени для реакции первого порядка (а, б) и кинетический закон (в, г), полученный при решении обратной задачи.

а, в) $T_0 < T_0^{кр}$; б, г) $T_0 > T_0^{кр}$; крестики — температура, рассчитанная по параметрам, полученным из решения обратной задачи.

Обработывая результаты экспериментов по электро-тепловому взрыву [10] так же, как и для теплового взрыва, можно определить кинетические параметры только первой стадии.

Примеры. Проиллюстрируем применение метода экспоненциальных множителей на примерах.

1. Рассмотрим протекание одностадийной реакции с параметрами: $E = 47\,000$ кал/г, $k_1^0 = 6 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}$, $Q = 650$ кал/г, $c = 0,18$ кал/(г · град), $\rho = 3,95 \text{ г/см}^3$, $\alpha S/V = 0,2$ кал/(см³ · с · град). В эксперименте снимается зависимость $T(t)$. Обработка эксперимента при $T_0 = 480 \text{ К} > T_0^{кр}$ (над пределом теплового взрыва) дает $E = 47\,031$ кал/г (0,07 %), $k_1^0 = 6,12 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}$ (4,8 %) $Q = 649,6$ кал/г (0,06 %) (в скобках указана ошибка, с которой найден параметр при решении обратной задачи). Поскольку взрыв происходит на малых глубинах превращения, получаем реакцию нулевого порядка (рис. 4, г), т. е. кинетическая функция не определяется. Если $T_0 = 450 \text{ К} < T_0^{кр}$, обрабатывая эксперименталь-

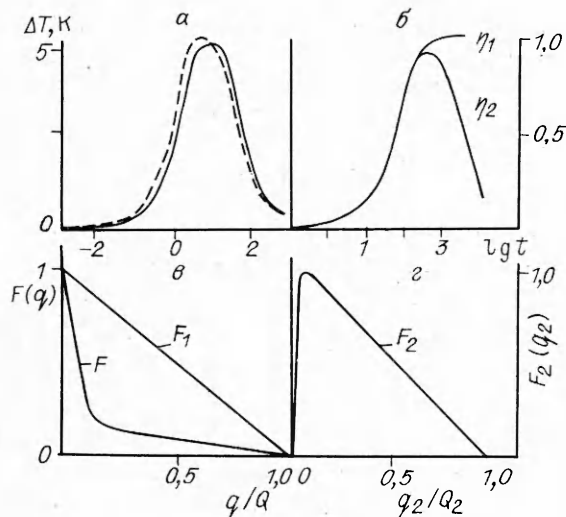


Рис. 5. Зависимость от времени температуры (а), глубины превращения обеих стадий (б) и кинетические законы первой и второй стадии (в, г), полученные при решении обратной задачи.

Штриховая кривая — температура, рассчитанная с параметрами, полученными из решения обратной задачи.

$$F = \dot{q} \exp(E_1/RT) \Big|_{0 \leq t \leq t_K} \max \dot{q} \exp(E_1/RT);$$

$$F_1 = \dot{q}_1 \exp(E_1/RT) \Big|_{0 \leq t \leq t_K} \max \dot{q}_1 \exp(E_1/RT);$$

$$F_2 = \dot{q}_2 \exp(E_2/RT) \Big|_{0 \leq t \leq t_K} \max \dot{q}_2 \exp(E_2/RT).$$

ную кривую, получаем $E = 46\,400$ кал/г (1,3 %), $k^0 = 3,2 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}$ (46,6 %), $Q = 630$ кал/г (3 %), $f(q) = 1 - q/Q$ (рис. 4, в). Кинетические параметры для взрывного варианта определяются с большей точностью. На рис. 4 показано, как различаются экспериментальные и рассчитанные с полученными параметрами значения T .

2. Пусть реакция протекает в две последовательные стадии первого порядка с параметрами: $E_1 = 17\,000$ кал/г, $k_1^0 = 4,3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, $Q_1 = 100$ кал/г, $E_2 = 20\,000$ кал/г, $k_2^0 = 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, $T_0 = 380 \text{ К}$, $Q_2 = 500$ кал/г, $\alpha S/V = 0,2$ кал/(см³ · с · град), $c = 0,5$ кал/(г · град), $\rho = 0,5$ г/см³. Результаты расчетов представлены на рис. 5. Сплошной кривой изображена зависимость разогрева от времени из численного эксперимента. Эта кривая обрабатывалась МЭМ. Полученная в результате этой обработки зависимость глубины превращения каждой стадии от времени (б), кинетический закон обеих стадий (в, г) изображены на рис. 5.

Найдены следующие значения кинетических параметров: $E_1 = 16\,328$ кал/г (3,95 %), $k_1^0 = 1,53 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ (35,5 %), $Q_1 = 116$ кал/г (16 %), $E_2 = 20\,860$ кал/г (4,6 %), $k_2^0 = 2,21 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ (56 %), $Q_2 = 482$ кал/г (3,6 %), $Q = 598$ кал/г (0,36 %). Хуже всего определяются предэкспоненциальные множители. Но система малочувствительна к этим ошибкам. Это видно из рис. 5.

Выводы

Метод экспоненциальных множителей дает полное решение обратных задач теории неизотермических процессов, т. е. кинетический закон и кинетические параметры, как для простых, так и стадийных процессов, если в эксперименте ведется непрерывное наблюдение за какой-либо величиной, характеризующей процесс, и эксперимент организован так, что отсутствует распределение температур и концентраций в исследуемом веществе.

Авторы выражают благодарность А. С. Штейнбергу за то, что обратил их внимание на необходимость разработки методологии определения кинетических параметров для сложных реакций применительно к экспериментам по электротепловому взрыву.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. И. УФН, 1940, 23, 3, 251.
2. Мержанов А. Г., Абрамов В. Г., Абрамова Л. Т. ЖФХ, 1967, 41, 1, 179.
3. Гонтковская В. Т., Перегудов А. И., Озерковская И. И. и др. Решение обратных задач о программированном нагреве реагирующего вещества/АН СССР. ОИХФ.—Препр.—Черноголовка, 1986.
4. Гордополова И. С., Перегудов А. И., Гонтковская В. Т. и др. Метод экспоненциальных множителей для решения обратных задач неизотермической кинетики/АН СССР. ОИХФ.—Препр.—Черноголовка, 1987.
5. Гонтковская В. Т., Гордополова И. С., Озерковская И. И. и др. Хим. физика, 1988, 7, 2, 214.
6. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел.—М.: Мир, 1983.
7. Гальченко Ю. А., Григорьев Ю. М., Мержанов А. Г. ФГВ, 1973, 9, 1, 115.
8. Александров В. В., Хлевной С. С. ПМТФ, 1970, 1, 151.
9. Борисов В. П., Лаптенков Б. К., Григорьев Ю. М. ФГВ, 1987, 23, 4, 56.
10. Князик В. А., Мержанов А. Г., Соломонов В. Б. и др. ФГВ, 1985, 21, 3, 69.

Поступила в редакцию 11/1 1988