

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ОПАСНОСТИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИ РАЗЛАГАЮЩИХСЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Дудырев А. С., Королев Д. В., Суворов К. А.

Одной из важных проблем термического анализа является применение его результатов для решения практических задач. Результаты термического анализа используются для определения примесей, выявления механизмов гетерогенных процессов [1], определения параметров воспламенения [2-4] и т. д.

В данной работе рассмотрена возможность применения результатов термического анализа для оценки потенциальной опасности химических веществ, разложение которых подчиняется формально-кинетическому уравнению

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = K_0 e^{\frac{-E}{RT}} (1-\alpha)^n, \quad (1)$$

где $\frac{\partial \alpha}{\partial \tau}$ - скорость реакции разложения;

K_0 - предэкспоненциальный множитель;

E - энергия активации реакции, Дж/моль;

T - температура, К;

α - степень превращения;

n - порядок реакции.

Опасность веществ при транспортировке и хранении можно оценить при помощи кривых зависимости времени достижения максимальной скорости экзотермической реакции τ_m от начальной температуры T_0 . Вторым оценочным параметром может служить температура невозврата T_{nr} [4]. Это температура, при достижении которой реакция будет протекать самопроизвольно и необратимо, а скорость тепловыделения будет превышать скорость теплоотвода в окружающую среду.

Потенциальная опасность веществ предлагается оценивать, исходя из

следующих соображений:

- если параметр τ_m при температуре хранения (транспортировки) вещества измеряется месяцами или годами, то вещество не опасно; если же он измеряется секундами, то вещество потенциально опасно;

- если параметр T_{nr} имеет значение ниже или сравнимое с температурой, при которой будет храниться (транспортироваться) вещество, то может возникнуть самопроизвольная необратимая реакция разложения и, следовательно, вещество потенциально опасно.

Для расчета параметра τ_m (время достижения максимальной скорости реакции, описываемой уравнением (1)) предлагается использовать соотношение [4]

$$\tau_m = \int_{\tau_0}^{\tau_m} d\tau = \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{K \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \Delta T_{AB}}, \quad (2)$$

где T_m - температура при максимальной скорости разложения, K ;

τ_m - время, при котором достигается максимальная скорость разложения, с;

T - температура, соответствующая времени τ , K ;

T_0 - начальная температура, K ;

T_f - конечная температура, $T_f = T_0 + \Delta T_{AB}$, K ;

ΔT_{AB} - адиабатическое возрастание температуры, $\Delta T_{AB} = \frac{\Delta H}{C_v}$, K ;

ΔH - теплота разложения, Дж/г;

C_v - теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(г·K);

K - константа скорости реакции.

Для расчета времени достижения максимальной скорости реакции разработан следующий алгоритм.

1. Текущей температуре T , степени превращения α и интегральной сумме S присваиваются исходные значения ($T=T_0$, $\alpha=0$, $S=0$).

2. Рассчитываются значения ΔT_{AB} , T_f .
3. Задается шаг по температуре ($dT=0,01\dots 1.00\text{ K}$).
4. Для температуры T рассчитывается константа скорости реакции $K = K_0 e^{\frac{-E}{RT}}$.

5. При температуре T вычисляется величина подынтегрального выражения $f(T) = \frac{1}{K \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \Delta T_{AB}}$.

$$f(T) = \frac{1}{K \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \Delta T_{AB}}$$

6. Рассчитывается значение скорости реакции разложения $\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = -K(1 - \alpha)^n$.

7. Если модуль величины скорости реакции разложения по п.6 ниже соответствующей величины, полученной на предыдущем шаге интегрирования, интегрирование заканчивается. Считается, что T_m достигнуто.

Если модуль величины скорости реакции разложения по п.6 превышает соответствующую величину, полученную на предыдущем шаге интегрирования, значение $f(T)dT$ прибавляется к интегральной сумме S .

8. Вычисляется изменение степени превращения $d\alpha = -K(1 - \alpha)^n d\tau$ и рассчитывается новое значение $\alpha = \alpha + d\alpha$.

Значение $d\tau$ вычисляется, исходя из следующих соображений.

Так как

$$\int_{\tau_0}^{\tau_i} d\tau = \int_{T_0}^{T_i} \frac{dT}{K \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \Delta T_{AB}}, \quad (3)$$

т. е. интегральные суммы на каждом шаге интегрирования равны, то и отдельные значения площадей под кривыми тоже равны (см. рис.).

Исходя из равенства

$$S_{1,i} = S_{2,i}, \quad (4)$$

получаем

$$d\tau_i = \frac{dT}{K_i \left(\frac{T_f - T_i}{\Delta T_{AB}} \right)^n \Delta T_{AB}} \quad (5)$$

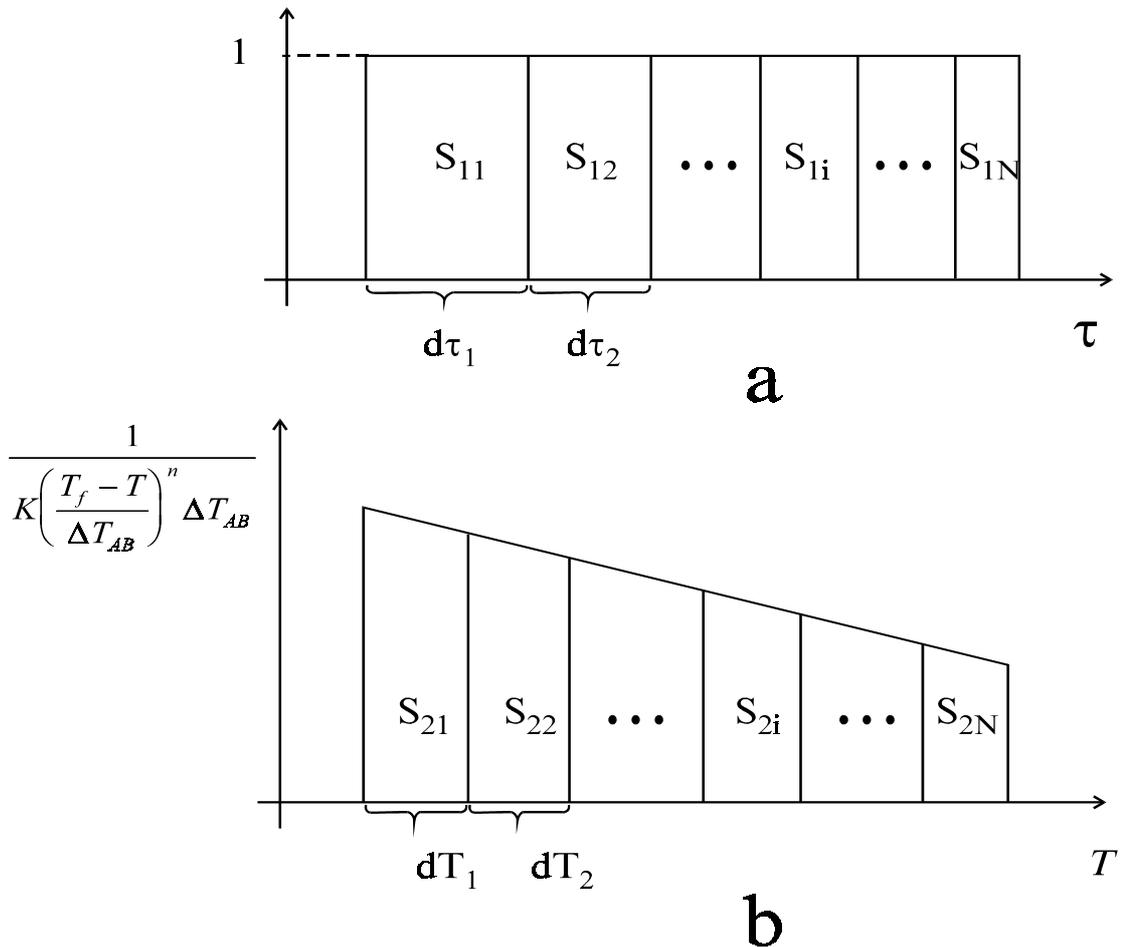


Рис. Вычисление интегралов численными методами: а- интеграл $\int_{\tau_0}^{\tau_m} dt$;

б- интеграл $\int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{K \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \Delta T_{AB}}$.

9. Определяется новое значение температуры $T=T+dT$.

10. Возврат к п.4.

Интегрирование ведется методом средних прямоугольников [5].

Температура невозврата T_{nr} может быть определена из следующих соображений.

1. Начальная скорость тепловыделения в химической системе при начальной температуре T_0 равна

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = MC_v K_0 e^{\frac{-E}{RT_0}} \Delta T_{AB}, \quad (6)$$

где M - масса вещества, кг.

2. При транспортировке и хранении имеются теплотери в окружающую среду с температурой T_e

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = US(T_0 - T_e), \quad (7)$$

где $U = \frac{\lambda}{\delta}$ - общий коэффициент теплопередачи;

λ - теплопроводность материала стенки, Вт/(м·к);

δ - толщина стенки, м;

S - площадь поверхности теплопередачи, м².

При термическом равновесии скорости тепловыделения (6) и теплотерь (7) равны

$$MC_v K_0 e^{\frac{-E}{RT_0}} \Delta T_{AB} = US(T_0 - T_e). \quad (8)$$

Это уравнение имеет единственное решение при увеличении T_0 до T_{nr} [4]. В этом случае

$$\tau|_{T_0=T_{nr}} = \frac{MC_v}{US}. \quad (9)$$

Выражение $\frac{MC_v}{US}$ представляет постоянную времени системы, а $\tau|_{T_0=T_{nr}}$ - время достижения максимальной скорости при $T_0=T_{nr}$.

Для поиска T_{nr} , предлагается минимизировать функцию

$$S = \left(\frac{MC_v}{US} - \tau_m(T_{nr}) \right)^2. \quad (10)$$

методом золотого сечения [6, 7].

Таким образом разработана методика оценки потенциальной опасности химических веществ при транспортировке и хранении; составлен алгоритм расчета времени достижения максимальной скорости экзотермической реакции; предложен метод поиска температуры невозврата.

Изложенная методика реализована в программе “Интеграл”.

Программа “Интеграл” позволяет по данным термического анализа рассчитывать:

- 1) время достижения максимальной скорости экзотермической реакции в зависимости от начальной температуры;
- 2) температуру невозврата.

Литература

1. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ.- М.: Мир, 1987.- 456 с.
2. С. Рыбанин, Н. И. Перегудов, Т. В. Рыбанина, С. Л. Соболев. Критические условия и период индукции воспламенения пластины металла в неподвижной окислительной среде.// Физика горения и взрыва.- 1986.- №3.- С. 3-10.
3. Зимонт В. Л., Мещеряков Е. А., Сабельников В. А. Модели для расчета задержки воспламенения перемешанных газов в турбулентных потоках// Физика горения и взрыва.- 1989.- №2.
4. Л. Тоунсенд. Оценка термической опасности с помощью калориметра для ускоряющихся реакций// *Thermochimica acta*.- 1980.- №37.- С. 1-30.
5. Мудров А.Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль. -Томск: МП ”Раско”,1991.-272 с.
6. Носач В.В.Решение задач аппроксимации с помощью персональных компьютеров. - М .: МИКАП, 1994 .-328 с.
7. Банди Б., Методы оптимизации. Вводный курс: Пер. с англ.- М.: Радио и связь, 1988.-128 с.