

УДК 543.46

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В ПОЛУПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Н. Г. Самойленко, Б. Л. Корсунский, Ю. Н. Финаева, Л. В. Кустова

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, sam@icp.ac.ru

Решена задача о тепловом взрыве в реакторе полупериодического действия. Исследованы критические условия теплового взрыва. Показано, что воспламенение в результате химической реакции возможно как на стадии подачи раствора второго реагента, так и после ее прекращения. Проанализировано динамическое поведение реактора в зависимости от температуры теплообменника и объемной скорости подачи второго реагента. Показано, что воспламенение на стадии подачи осуществляется при высокой температуре теплообменника в две макроскопические стадии. На первой стадии температура увеличивается с нарастающей скоростью (режим теплового взрыва), на второй стадии ее дальнейший рост происходит в режиме «сжигания» второго реагента. Обнаружено, что критические условия воспламенения не зависят от скорости подачи второго реагента в определенном диапазоне ее значений.

Ключевые слова: реактор, тепловой взрыв, критическое условие, макрокинетика.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема безопасности технологических процессов с экзотермическими стадиями, протекающих в химических реакторах, весьма актуальна в настоящее время. Особенно это касается таких отраслей промышленности, как производство лекарственных препаратов и взрывчатых материалов, в которых используются реакторы полупериодического действия. Несмотря на широкую распространенность таких реакторов в промышленности, условия выхода их из-под контроля и возникновение взрывных режимов исследованы значительно меньше, чем для реакторов идеального перемешивания и идеального вытеснения. В работах [1, 2] предпринималась попытка разработать концепцию построения диаграмм для предварительной оценки областей безопасной работы реакторов полупериодического действия. Однако в этих работах не исследовались закономерности теплового воспламенения, и в частности критические условия воспламенения, что является необходимым условием разработки основ концепции.

Настоящая работа посвящена исследованию теплового взрыва в реакторах полупериодического действия в широком интервале основных управляющих параметров, таких как температура теплообменника и объемная скорость подачи второго реагента.

МОДЕЛЬ

Физическая модель

В цилиндрическом реакторе радиусом r находится раствор реагента А, заполняя его на высоту H . В начальный момент времени начинается подача в реактор раствора реагента В с постоянной (объемной) скоростью q . После достижения стехиометрии в момент времени t_s подача реагента В прекращается. В реакторе происходит простая экзотермическая реакция $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow$ продукты. Теплообмен реактора с окружающей средой (теплообменником) осуществляется по поверхности дна и боковой поверхности реактора, меняющейся во время подачи раствора реагента В. В это время изменяется также и объем реакционной смеси в реакторе, что приводит к изменению концентраций реагентов А и В.

Таким образом, рассматриваемый процесс осуществляется в две стадии. На первой стадии реакция протекает в условиях подачи реагента В, на второй стадии — в условиях стехиометрического соотношения реагентов А и В. Цель настоящего исследования — определение значений управляющих параметров, при которых возможен тепловой взрыв на каждой из стадий, а также установление закономерностей этого взрыва.

Математическая модель

Модель сформулирована при следующих основных допущениях:

— реакционная смесь в реакторе гомогенна;
 — сложение объемов растворов реагентов аддитивно;
 — пространственные распределения концентраций и температуры отсутствуют (идеальное перемешивание);
 — теплофизические характеристики реакционной смеси постоянны.

Математическая модель включает в себя две системы обыкновенных дифференциальных уравнений для двух стадий процесса и соответствующие им начальные условия.

Первая система уравнений описывает динамическое поведение полупериодического реактора при подаче раствора реагента В ($0 \leq t \leq t_s$):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0\nu_A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[A][B] - [A]\frac{q}{\pi r^2 H + qt}, \quad (1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_0\nu_B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[A][B] + ([B]_{en} - [B])\frac{q}{\pi r^2 H + qt}, \quad (2)$$

$$c\rho\frac{dT}{dt} = Q\nu_A k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[A][B] - \frac{1}{\pi r^2 H + qt} \left\{ \alpha \left[(\pi r^2 + 2\pi r H) + \frac{qt}{2\pi r} \right] (T - T_0) + c\rho q(T - T_{en}) \right\}. \quad (3)$$

Начальные условия:

$$t = 0: [A] = [A]_0, [B] = 0, T = T_{in}. \quad (4)$$

Предварительное значение времени t_s , при котором происходит смена режимов, находится из выражения $t_s = V_0[A]_0\nu_B/(q[B]_{en}\nu_A)$, которое в дальнейшем уточняется. Здесь V_0 — объем реактора, занимаемый раствором вещества А.

Вторая система уравнений описывает динамическое поведение полупериодического реактора после завершения подачи раствора реагента В ($t \geq t_s$):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0\nu_A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[A][B], \quad (5)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_0\nu_B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[A][B], \quad (6)$$

$$c\rho\frac{dT}{dt} = Q\nu_A k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[A][B] - \frac{1}{\pi r^2 H + qt_s} \left\{ \alpha \left[(\pi r^2 + 2\pi r H) + \frac{qt_s}{2\pi r} \right] (T - T_0) \right\}. \quad (7)$$

Начальные условия:

$$t = t_s: [A] = [A]_s, [B] = [B]_s, T = T_s. \quad (8)$$

Начальные значения концентраций и температуры для системы уравнений (5)–(7) находятся из решения системы уравнений (1)–(4).

В уравнениях (1)–(8) используются следующие обозначения: $[A]$, $[B]$ — текущие концентрации реагентов А и В, моль/м³; $[A]_0$ — начальная концентрация реагента А, моль/м³; $[B]_{en}$ — концентрация реагента В на входе в реактор, моль/м³; ν_A и ν_B — стехиометрические коэффициенты; k_0 — предэкспоненциальный множитель, м³/(моль·с); E — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); Q — тепловой эффект реакции, Дж/моль; q — объемная скорость подачи раствора реагента В, м³/с; c — удельная теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К); ρ — ее плотность, кг/м³; T , T_{in} , T_0 , T_{en} — соответственно температура реакционной смеси, начальная температура раствора реагента А, температура теплообменника, температура раствора реагента В на входе в реактор, К; α — коэффициент теплоотдачи, Дж/(м²·с·К); r — радиус реактора, м; H — высота слоя раствора реагента А в реакторе, м; t — время, с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ закономерностей теплового взрыва в полупериодическом реакторе проводили в отсутствие стадии прогрева ($T_{en} = T_{in} = T_0$) при $\nu_A = \nu_B = 1$. В этом случае только два параметра определяют закономерности и режимы теплового взрыва в полупериодическом реакторе идеального смешения, а именно температура теплообменника T_0 и объемная скорость q подачи раствора реагента В.

Параметры	Значение
$k_0, \text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	10^8
$E, \text{Дж/моль}$	$1.05 \cdot 10^3$
$r, \text{м}$	0.5
$H, \text{м}$	0.1
$[A]_0, \text{моль/м}^3$	10^3
$[B]_{en}, \text{моль/м}^3$	10^3
$c, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$1.05 \cdot 10^3$
$\rho, \text{кг/м}^3$	10^3
$Q, \text{Дж/моль}$	$4.2 \cdot 10^5$
$\alpha, \text{Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К})$	$4.2 \cdot 10^2$
$R, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	8.31

В таблице приведены использованные кинетические и теплофизические характеристики реакционной системы и геометрические параметры реактора.

Влияние температуры теплообменника

На рис. 1 представлена зависимость максимального разогрева $\Delta T_{\max} = T - T_0$ реакционной смеси от температуры теплообменника T_0 при объемной скорости подачи раствора реагента В $q = 0.001 \text{ м}^3/\text{с}$. Из рисунка следует, что весь исследованный интервал температуры T_0 можно разделить на две области: низкотемпературную (II), соответствующую вто-

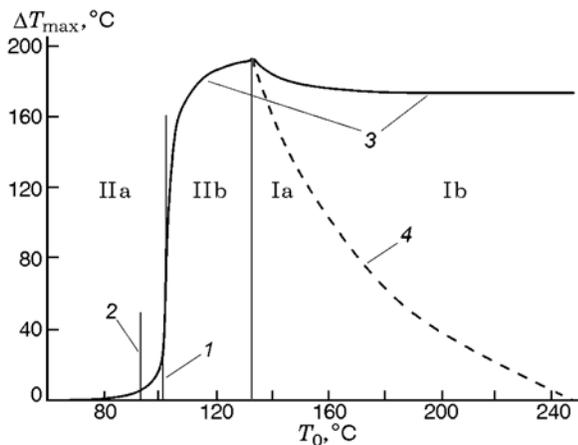


Рис. 1. Зависимость максимального разогрева смеси от температуры теплообменника:

$$q = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}, \alpha = 4.2 \cdot 10^2 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}), [A]_0 = [B]_{en} = 10^3 \text{ моль/м}^3, t_s = 78.5 \text{ с}$$

рой стадии, и высокотемпературную (I), соответствующую первой стадии работы реактора. Каждая область состоит из двух подобластей (Ia, Ib и IIa, IIb), подробнее о них будет сказано ниже. Кривая 3 — максимальный разогрев реактора, достигаемый в обеих областях.

Дальнейший анализ теплового взрыва в полупериодическом реакторе целесообразно проводить по мере возрастания температуры теплообменника, начиная с области II.

Область II соответствует работе полупериодического реактора, в котором уже достигнуто стехиометрическое соотношение между реагентами А и В. Это классическая задача о тепловом взрыве периодического реактора [3] с начальными условиями, определяемыми первой стадией работы реактора. Подобласть IIa соответствует низкотемпературным режимам реакции, а подобласть IIb — высокотемпературным режимам. Температурный интервал перехода от одного режима к другому достаточно узок (критическое условие). Этот факт позволяет определить критическую температуру как значение, отсекаемое на оси температур касательной (прямой 1) в точке перегиба кривой 3: $T_{0,cr} = 101 \text{ °C}$. Эту температуру можно рассматривать как предел воспламенения при выбранных значениях параметров процесса. Прямая 2 на рис. 1 соответствует критической температуре $T_{0,cr}^*$, рассчитанной по критерию Семёнова [3]:

$$\frac{[A]_{st} Q}{\alpha S/V} \frac{E}{R(T_{0,cr}^*)^2} [B]_{st} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{0,cr}^*}\right) = \frac{1}{e}.$$

Здесь $[A]_{st}$ и $[B]_{st}$ — стехиометрические значения концентраций веществ А и В, равные в нашем случае 500 моль/м^3 , S и V — соответственно поверхность теплоотдачи реактора и объем реакционной смеси по достижении стехиометрического соотношения реагентов в ней.

Рассчитанная по этой формуле температура $T_{0,cr}^*$ равна 92 °C . Это значение $T_{0,cr}^*$ отличается от значения $T_{0,cr}$, определенного выше, всего на 9 °C . Совпадение удовлетворительное. Некоторое расхождение, по-видимому, обусловлено тем, что теория Семёнова, как известно, строилась без учета выгорания.

Приведенный выше критерий можно использовать для предварительной оценки нижней границы критической температуры теплового взрыва для систем с ярко выраженными взрывчатыми свойствами [4].

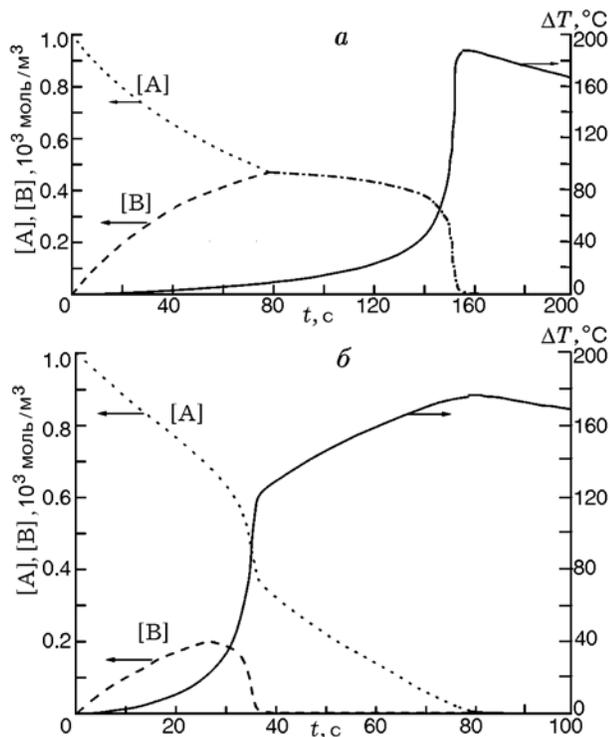


Рис. 2. Зависимости концентраций веществ А и В и разогрева реакционной смеси от времени:

$$q = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}, \alpha = 4.2 \cdot 10^2 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}), [A]_0 = [B]_{en} = 10^3 \text{ моль}/\text{м}^3, t_s = 78.5 \text{ с}, T_0 = 122 \text{ (а)}, 150 \text{ }^\circ\text{С (б)}$$

Характерные зависимости концентраций реагентов и разогрева смеси от времени для высокотемпературных режимов в области II (выше предела воспламенения) представлены на рис. 2,а. Точка пересечения кинетических кривых для реагентов А и В соответствует завершению первой стадии работы реактора, когда прекращается подача в реактор реагента В, и начинается вторая стадия — работа реактора периодического действия. Штрихпунктирная линия на рисунке, следующая за вышеупомянутой точкой пересечения, уже соответствует второй стадии. Поскольку ранее мы приняли $\nu_A = \nu_B = 1$, все точки штрихпунктирной линии соответствуют концентрации [А] и равной ей концентрации [В]. Из рис. 2,а видно, что воспламенение наступает после пересечения кинетических кривых [А] и [В], т. е. на второй стадии работы реактора полупериодического действия.

Область I соответствует первой стадии работы реактора, когда в него поступает рас-

твор реагента В. Анализ зависимостей концентрации реагентов и разогрева смеси от времени (рис. 2,б) показал, что максимальный разогрев в этой области (см. рис. 1, кривая 3) достигается при последовательной реализации двух термокинетических процессов. Первый — тепловой взрыв, сопровождаемый самоускоряющимся ростом температуры. В этом случае за период индукции t_{ind} практически полностью выгорает накопившийся компонент В, разогрев его достигает высоких значений (см. рис. 2,б) и создаются условия для реализации второго процесса — «сжигания» подаваемого в реактор реагента В. За время $t > t_{ind}$ его концентрация приближается к нулю (см. рис. 2,б). Кривая 4 на рис. 1 разделяет подобласти (Ia и Ib) этих процессов. При этом в подобласти Ia $t < t_{ind}$, а в подобласти Ib $t > t_{ind}$. Иными словами, на линии 4 осуществляется переход от теплового взрыва ($t < t_{ind}$) к «сжиганию» реагента В ($t > t_{ind}$). В условиях, соответствующих рис. 2,б, тепловой взрыв происходит до достижения стехиометрии, т. е. до пересечения кинетических кривых для веществ А и В, в отличие от условий рис. 2,а. Реакционная смесь разогревается до максимальной температуры в двухстадийном режиме. С увеличением температуры T_0 тепловой взрыв вырождается, разогрев уменьшается и при $T_0 > 250 \text{ }^\circ\text{С}$ реализуется только режим «сжигания» (см. рис. 1).

Итак, в зависимости от условий процесса тепловой взрыв в полупериодическом реакторе может происходить как на первой стадии, так и на второй.

Влияние скорости подачи раствора реагента В

Влияние (объемной) скорости подачи реагента В на закономерности теплового взрыва полупериодического реактора иллюстрируют данные, приведенные на рис. 3 и 4. Сплошные вертикальные линии на рис. 3, как и на рис. 1, разделяют стадию подачи раствора вещества В и стадию прекращения его подачи.

Анализ зависимости максимального разогрева в области II от скорости подачи реагента показывает, что критическое условие теплового взрыва не зависит от этой скорости в области ее значений $q \geq 0.0002 \text{ м}^3/\text{с}$ (рис. 3). Это связано с тем, что при достаточно больших значениях q характерное время реакции больше характерного времени подачи второго реагента. В результате выгорание реагента В

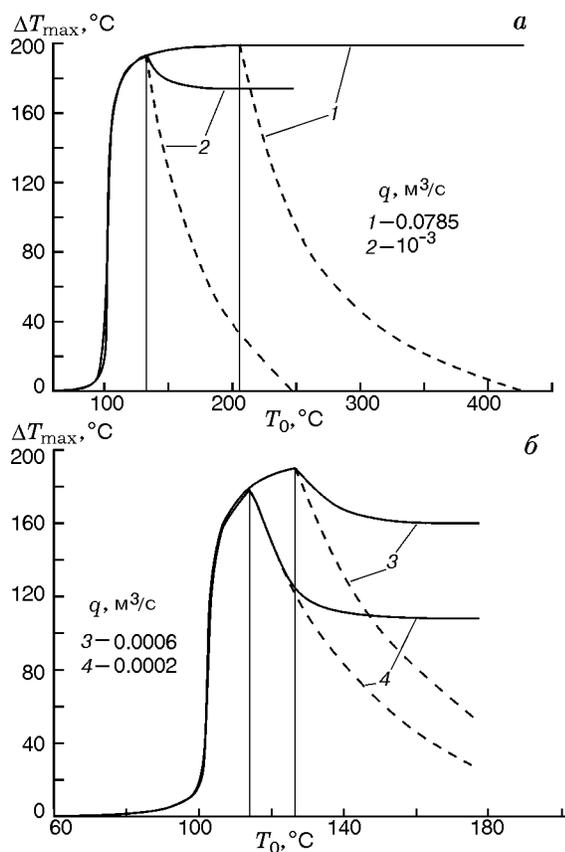


Рис. 3. Влияние объемной скорости на максимальный разогрев реактора

в ходе реакции к моменту достижения стехиометрии компенсируется его подачей в реактор.

Влияние скорости подачи реагента В на критическое условие воспламенения проявляется при $q < 0.0002 \text{ м}^3/\text{с}$. Область перехода от низкотемпературного режима теплового взрыва к высокотемпературному расширяется, происходит вырождение теплового взрыва.

Результаты исследования влияния скорости подачи реагента на динамическое поведение полупериодического реактора на первой стадии работы представлены на рис. 4. Как видно из данного рисунка, при выбранных значениях параметров кинетические кривые для реагентов А и В не пересекаются при $t = t_{ind}$ и тепловой взрыв происходит до достижения стехиометрии. Из рис. 4 следует, что при $q > 0.0002 \text{ м}^3/\text{с}$ максимальная температура также достигается за счет последовательной реализации двух термокинетических процессов. Тепловой взрыв с периодом индукции t_{ind} и «сжигание» реагента В с последующим ростом разо-

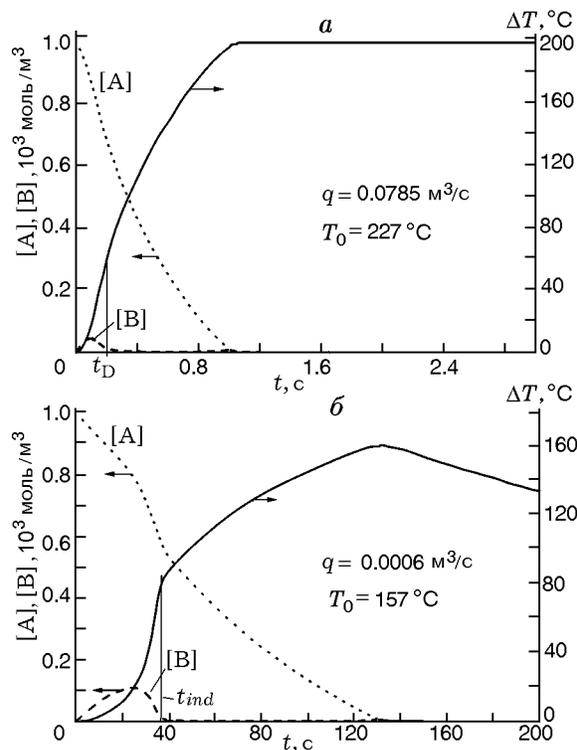


Рис. 4. Зависимости концентраций веществ А и В и разогрева реакционной смеси от времени. Влияние объемной скорости подачи реагента и температуры теплообменника

грева реакционной смеси идут до полного выгорания реагента А (рис. 4, б), после чего реактор охлаждается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы условия теплового воспламенения в реакторе полупериодического действия, работающего в две стадии. Построена модель процесса, найдены критические условия воспламенения. Показано, что в зависимости от параметров процесса воспламенение возможно как на первой стадии в условиях подачи второго вещества, так и на второй — после прекращения подачи. Обнаружено двухстадийное развитие теплового воспламенения в полупериодическом реакторе на стадии подачи второго вещества: сначала реализуется воспламенение, затем оно переходит в процесс «сжигания». Установлено, что в ограниченном диапазоне скорости подачи второго реагента критические условия воспламенения не зависят от ее значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Maestry F., Rota R.** Safe and productive operation of homogeneous semi-batch reactors. I. Development of a general procedure // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2006. — V. 45, N 24. — P. 8002–8013.
2. **Molga E. J., Lewaka M., Westerterp K. R.** Runaway prevention in liquid phase homogeneous semi-batch reactors // *Chem. Eng. Sci.* — 2007. — V. 62, N 18–20. — P. 5074–5077.
3. **Семенов Н. Н.** О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.
4. **Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г.** Теория теплового взрыва: от Н. Н. Семёнова до наших дней // *Хим. физика.* — 1996. — Т. 15, № 6. — С. 3–44.

Поступила в редакцию 3/VIII 2013 г.
