

6. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок // АН СССР. ИСМ.— Препр.— Черноголовка, 1989.
7. Рабкин Л. И., Соскин С. А., Энгштейн Б. Ш. Ферриты.— Л.: Энергия, 1968.
8. ГОСТ 24063-80. Ферриты магнитотвердые.
9. Постоянные магниты: Справочник/Под ред. Ю. М. Пятипа.— М.: Энергия, 1980.
10. Лятюк Л. М., Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов—Л.: Химия, 1983.— С. 193—201.

*п. Черноголовка*

*Поступила в редакцию 23/Х 1992*

УДК 541.126.

*Ю. И. Бабенко, Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк*

## ВЗРЫВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

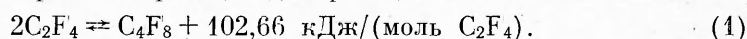
На основе кинетики димеризации и экспериментальных данных по тепловому взрыву определены условия зажигания тетрафторэтилена на горячей стенке. Предложена математическая модель неизотермической полимеризации на плоской стенке и в каверне с учетом теплоотвода в стенку и газовую фазу. Установлены условия возникновения взрывоопасных ситуаций и получены выражения для времени индукции.

Тetraфторэтилен (ТФЭ) является исходным сырьем для получения фторопластов. Процесс полимеризации ТФЭ сопровождается большим тепловыделением (191 кДж/моль) и представляет потенциальную опасность, так как ТФЭ — термодинамически нестабильное вещество, способное разлагаться в режиме горения на сажу и тетрафторметан [1].

Особую опасность представляет процесс неконтролируемой полимеризации ТФЭ на стенках технологического оборудования. Критические условия воспламенения ТФЭ на поверхности образующегося фторопласта были найдены на основе кинетических представлений об экзотермических превращениях в газовой фазе и анализа математической модели низкотермической полимеризации.

### Тепловой взрыв ТФЭ в процессе реакции димеризации

При увеличении температуры ТФЭ до 200—300 °С с заметной скоростью начинает протекать реакция димеризации



Константа скорости реакции, согласно [2],

$$10^{6,4} \exp\left(-\frac{131 \cdot 10^3}{RT}\right), \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}). \quad (2)$$

Реакция образования октафторциклобутана (ОФЦБ) экзотермична с адиабатическим разогревом ~1000 К, что указывает на возможность протекания реакции в режиме теплового взрыва.

Критические параметры теплового взрыва ТФЭ определены в лабораторной установке с объемом реакционного сосуда 150 см<sup>3</sup> в диапазоне изменения давления  $p = 0,1 \div 1,0$  МПа (рис. 1). Сравнение экспериментальных и расчетных величин подтверждает предположение о ведущей роли реакции димеризации в процессе взрыва ТФЭ.

При анализе полученных термограмм отмечено резкое снижение фиксируемого при взрыве разогрева при уменьшении давления паров ТФЭ до 0,3 МПа.

Хроматографический анализ состава продуктов сгорания показал, что в области  $p > 0,3$  МПа взрыв ТФЭ протекает до конечных продуктов (сажа и тетрафторметан), а при  $p < 0,3$  МПа продукты взрыва содержат ОФЦБ и ТФЭ. Полученный результат указывает на то, что в

© Ю. И. Бабенко, Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк, 1993.

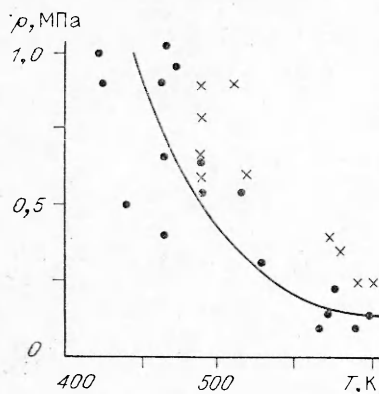


Рис. 1. Результаты экспериментального определения температуры самовоспламенения ТФЭ и зависимость температуры самовоспламенения от давления, рассчитанная по модели [3] и по кинетическим константам димеризации ТФЭ (2). Точки — эксперимент (× — взрыв, ● — отказ); кривая — расчет (2).

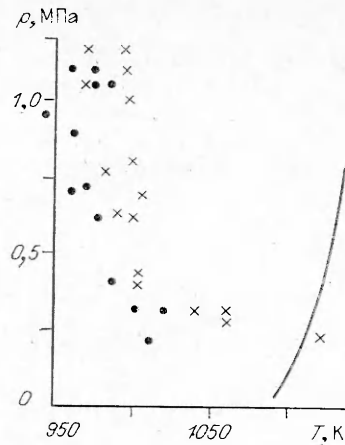
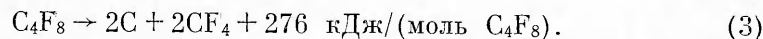


Рис. 2. Результаты экспериментального определения температуры самовоспламенения ОФЦБ (× — взрыв, ● — отказ) и расчетная зависимость адиабатической температуры реакции димеризации ТФЭ от давления.

случае  $p > 0,3$  МПа вторая стадия взрыва — это распад ОФЦБ по реакции



По методике, описанной выше, определена зависимость температуры самовоспламенения ОФЦБ от давления. Результаты экспериментов, приведенные на рис. 2, показывают, что для взрывного распада ОФЦБ процесс димеризации ТФЭ должен сопровождаться разогревом реагентов до 1000 К. Термодинамический расчет температуры и состава продуктов реакции димеризации ТФЭ проведен с учетом ее обратимости. Рассматривалась только реакция (1).

Константа равновесия реакции димеризации ТФЭ рассчитывалась по уравнению

$$K_p = K_2/K_1^2 = p_2/p_1^2, \quad (4)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы равновесия реакций (взяты из [4]):



$p_1$  и  $p_2$  — парциальные давления ТФЭ и ОФЦБ соответственно.

Начальные температуры ТФЭ принимались равными температуре самовоспламенения ТФЭ при выбранном давлении. Результаты термодинамических расчетов (см. таблицу) объясняют причины срыва второй стадии теплового взрыва ТФЭ при снижении начального давления. Из-за обратимости реакции димеризации уменьшение начального давления ТФЭ приводит к снижению температуры и концентрации ОФЦБ после первой стадии теплового взрыва, в результате чего не выполняются критические условия теплового взрыва по реакции распада ОФЦБ.

Температура  $T_K$  и состав продуктов реакции димеризации

$T_0$ , К	$P_K$ , МПа	$T_K$ , К	$\frac{\text{C}_4\text{F}_8}{\text{C}_2\text{F}_4}$ , моль/моль
700	0,1	1100	0,36
585	0,5	1128	0,82
550	1,0	1143	1,06

### Зажигание ТФЭ на поверхности фторопласта

Предложенный механизм воспламенения ТФЭ в ходе реакции димеризации позволяет рассчитать температуру зажигания ТФЭ на нагретой поверхности. Согласно [5], связь между давлением паров ТФЭ и минимальной температурой стенки, соответствующей условию зажигания, дается уравнением

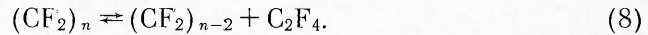
$$P_3 = \left\{ \frac{\lambda_{\text{эфф}} (T_{\text{ст}} - T_r)^2 ER}{2QA \exp[-E/(RT_{\text{ст}})] r^2} \right\}^{0,5}, \quad (7)$$

где  $\lambda_{\text{эфф}}$  — эффективный коэффициент теплопроводности в газе около стенки;  $T_{\text{ст}}$  — температура стенки;  $T_r$  — температура ТФЭ в центре сосуда;  $E$ ,  $A$  — кинетические константы;  $Q$  — тепловой эффект реакции;  $R$  — газовая постоянная;  $r$  — радиус сосуда.

Результаты расчета критической температуры стенки для сосуда с внутренним диаметром 100 мм приведены ниже:

$T_3$ , К	600	623	673	698	728	773
$p$ , МПа	10	6,7	3,0	2,2	1,6	0,9

Поскольку при  $T > 670$  К с заметной скоростью протекает обратимая реакция деструкции фторопласта [6], проведен расчет равновесного давления паров ТФЭ над поверхностью полимера с использованием уравнения Гиббса в предположении протекания реакции



Преобразования ТФЭ в газовой фазе не учитывались. Значения энтальпии и энтропии фторопласта и ТФЭ, входящие в уравнение Гиббса, взяты из работ [4, 7, 8]. При  $T > 700$  К значения этих величин для фторопласта экстраполировались с использованием эмпирической формулы [8]

$$c_p = 49,45 + 0,0332 \cdot T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (9)$$

Полученные результаты приведены ниже:

$T$ , К	700	800	900	1000	1100
$p$ , МПа	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$

Видно, что равновесное давление ТФЭ много ниже уровня давлений, применяемых в технологических процессах (1—2 МПа), а равновесная адиабатическая температура поверхности фторопласта значительно превышает температуру зажигания ТФЭ.

### Критические условия экзотермической полимеризации на плоской поверхности

Вопрос о кризисе теплового равновесия при протекании гетерогенной экзотермической химической реакции впервые исследован в [3].

Особенность рассматриваемой в настоящей работе задачи состоит в том, что кроме конвективного теплоотвода от поверхности к газовой фазе имеется поток тепла через фторопласт к холодной массивной стенке технологического оборудования, изменяющийся по мере нарастания слоя.

Для описания процесса разогрева полимерной пленки рассматривалась следующая математическая модель:

$$Q\rho \frac{d\delta(t)}{dt} = \lambda [T(t) - T_0] \delta(t) + \alpha [T(t) - T_0], \quad (10)$$

$$\rho \frac{d\delta(t)}{dt} = A \exp\{-E/RT(t)\}, \quad t \geq 0, \quad (11)$$

$$T(0) = T_0 = \text{const}, \quad \delta(0) = 0. \quad (12)$$

Уравнение (10) устанавливает баланс тепловыделения на поверхности

раздела фаз и квазистационарного теплоотода через слой (имеющий переменную толщину  $\delta(t)$ , теплопроводность  $\lambda$ , плотность  $\rho$ ), а также теплоотдачи в газовую среду (характеризуемую коэффициентом  $\alpha$ ); (11) отражает аррениусовскую зависимость скорости полимеризации от температуры поверхности  $T$  ( $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $E$  — энергия активации,  $R$  — газовая постоянная). Согласно (12), в начальный момент времени  $t=0$   $\delta=0$ , а температура поверхности совпадает с температурой ТФЭ.

Для практики представляет интерес нахождение зависимостей  $\delta(t)$  и  $T(t)$ . Введем в рассмотрение безразмерные переменные — время  $z$ , толщину слоя  $f$ , температуру поверхности  $\Theta$ :

$$z = \frac{Q\rho}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} u_0^2 t, \quad f(z) = \frac{Q\rho}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} u_0 \delta, \quad \Theta(z) = \frac{T - T_0}{T_0}, \quad (13)$$

а также

$$\beta = \frac{RT_0}{E}, \quad Se = \frac{Q\rho E u_0}{\alpha RT_0^2}, \quad (14)$$

где  $u_0 = (A/\rho) \exp[-E/(RT_0)]$  — скорость нарастания полимера на поверхности при  $T = T_0$ .

После исключения из (10) и (11) величины  $T - T_0$  рассмотрение задачи (10) — (12) с учетом (13), (14) сводится к решению одного уравнения

$$f' = \exp[ff'/(1 + Se^{-1}f + \beta ff')], \quad z \geq 0, \quad (15)$$

$$f = f(z), \quad f(0) = 0, \quad f' = df/dz,$$

определяющего закон нарастания слоя со временем. При этом

$$\Theta = \beta ff'/(1 + Se^{-1}f). \quad (16)$$

Воспользуемся известным приближением Франк-Каменецкого [3], когда в (15) следует положить  $\beta = 0$ . Теперь появляется возможность определения условий возникновения «взрыва», под которым понимается резкое увеличение скорости полимеризации и возрастания температуры поверхности, что в конечном итоге приводит к воспламенению ТФЭ. Таким образом, ниже рассматривается уравнение

$$f' = \exp[ff'/(1 + Se^{-1}f)], \quad z \geq 0, \quad (17)$$

$$f(0) = 0, \quad f'(0) = 1$$

совместно с (16), принимающее вид

$$\Theta = \beta \ln f'. \quad (18)$$

Из (17) находим явную зависимость

$$f = \ln f'/(f' - Se^{-1} \ln f'), \quad (19)$$

позволяющую без затруднений построить фазовый портрет системы в координатах  $f, f'$ . Анализ последнего показывает, что характер решения существенно различен для малых и больших значений  $Se$ .

Если  $Se > 1/e$ , вещественное решение уравнения (17) существует только на конечном промежутке  $z \in [0, z^*]$ , причем

$$f(z^* - 0) = 1/(e - Se^{-1}), \quad f'(z^* - 0) = e \quad (20)$$

— ограниченные величины (рис. 3). Отметим, что в точке  $z = z^*$  терпит разрыв непрерывности не только функция  $f(z)$ , но и ее производная  $f'(z)$ .

Таким образом, анализ уравнения неизотермической полимеризации (15) приводит к известному критерию теплового кризиса гетерогенной экзотермической реакции, выведенному Франк-Каменецким [3]:

$$Se = \frac{Q\rho E u_0}{\alpha RT_0^2} > \frac{1}{e}. \quad (21)$$

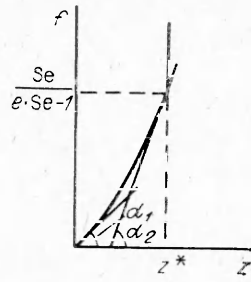


Рис. 3. Качественная зависимость безразмерной толщины нарастающего слоя полимера  $f$  от безразмерного времени  $z$  при  $Se > 1/e$ ,  $\text{tg } \alpha_1 = 1$ ,  $\text{tg } \alpha_2 = e$ .

В случае выполнения условия (21) температура поверхности образующегося фторопласта в реальных условиях стремится к равновесной адиабатической температуре, превышающей температуру воспламенения ТФЭ (см. выше).

С целью определения времени индукции  $z^*$  проинтегрируем уравнение (17):

$$z = \int_0^f \exp[-ff'/(1 + Se^{-1}f)] df. \quad (22)$$

Эффективна замена переменной  $f \rightarrow f'$ . Так как (см. (17) и (19))

$$\frac{df}{df'} = \frac{1 - \ln f'}{(f' - Se^{-1} \ln f')^2}, \quad \exp\left(-\frac{ff'}{1 + Se^{-1}f}\right) = \frac{1}{f'},$$

из (22) получаем

$$z = \int_0^f \frac{1}{f'} df = \int_1^{f'} \frac{1}{f'} \frac{df}{df'} df' = \int_1^{f'} \frac{(1 - \ln f') df'}{f' (f' - Se^{-1} \ln f')^2}. \quad (23)$$

Формула (23) дает зависимость времени от скорости полимеризации. Чтобы найти  $z^*$  согласно (20), следует положить верхний предел интегрирования равным  $e$ . Используя подстановку  $f' = \exp u$ ,  $u \in [0, 1]$ , приходим к выражению

$$z^* = \int_0^1 \frac{(1-u) du}{(e^u - Se^{-1}u)^2}, \quad Se > \frac{1}{e}. \quad (24)$$

Для интеграла (24) существуют следующие приближения:

$$z^* = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{1}{e^2}\right) + \frac{2}{27} \left(1 + \frac{5}{e^3}\right) Se^{-1} + \frac{3}{128} \left(1 + \frac{19}{e^4}\right) Se^{-2} + \frac{24}{3125} \left(1 + \frac{389}{6e^5}\right) Se^{-3} + \dots, \quad Se \gg \frac{1}{e}, \quad (25)$$

$$z^* \approx \frac{1}{e(e - Se^{-1})}, \quad Se \rightarrow \frac{1}{e} + 0. \quad (26)$$

Отметим, что при всех  $Se > 1/e$  предвзрывной разогрев (см. (9) и (11)) равен  $\beta$ .

Рассмотрим более детально случай  $Se \rightarrow \infty$ . Полученная ниже зависимость (28), несмотря на свой отвлеченный характер, может использоваться на практике для оценки времени достижения заданного разогрева. Неопределенный интеграл (23) берется в элементарных функциях, что позволяет связать текущие значения времени и скорости полимеризации:

$$4z = 1 + (2 \ln f' - 1)/f'^2. \quad (27)$$

Подставляя (18) в (27), получаем

$$4z = 1 + \left(\frac{2\Theta}{\beta} - 1\right) \exp\left(-\frac{2\Theta}{\beta}\right), \quad Se = \infty. \quad (28)$$

При  $\Theta = \Theta^* = \beta$  имеем  $z^* = (1/4)(1 + e^{-2})$ , что согласуется с (15).

В случае, когда  $Se \leq 1/e$ , анализ фазового портрета (19) показывает, что функция  $f(z)$  не имеет особенностей и существует для всех  $z \in [0, \infty)$ . Согласно (17), при  $z \rightarrow \infty$  скорость распространения фронта полимеризации  $f'$  стремится к постоянной величине  $f'_m$ , определяемой как меньший корень трансцендентного уравнения

$$f'_m = \exp(Se f'_m).$$

Отсюда следует, что  $\ln f'_m \leq 1$  (равенство достигается при  $Se = 1/e$ ; если  $Se \rightarrow 0$ , то  $f'_m \rightarrow 1$ ). Поэтому в соответствии с (18) максимальный разогрев  $\Theta_m$  не превышает критического значения  $\Theta_m \leq \Theta^* = \beta$ .

### Критические условия полимеризации в полости

При полимеризации на поверхности каверны теплоотвод в газовую фазу пренебрежимо мал ввиду наличия застойной зоны. Казалось бы, при  $Se \rightarrow \infty$  всегда должен наблюдаться кризис теплообмена с последующим воспламенением ТФЭ. Однако в этом случае появится новый характерный параметр, связанный с размерами полости, в которой происходит полимеризация. Полость может зарости раньше, чем будет достигнуто критическое значение предвзрывного разогрева. Для учета указанного фактора запишем вместо (10) уравнение, связанное со сферической геометрией (краевыми эффектами пренебрегаем):

$$Q_0 \frac{d\delta(t)}{dt} = \lambda [T(t) - T_0] / \{\delta(t) [1 - \delta(t)/r_0]\}. \quad (29)$$

Здесь  $r_0$  — начальный радиус полости;  $\delta(t)$  — толщина нарастающего слоя полимера. Введя в рассмотрение безразмерный начальный радиус

$$\sigma = \frac{Q_0}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} u_0 r_0 \quad (30)$$

и используя приближение Франк-Каменецкого, получаем уравнение, определяющее закон нарастания слоя со временем (ср. с (17)):

$$\begin{aligned} f' &= \exp[f'(1 - f/\sigma)], \quad z \geq 0, \\ f &= f(z), \quad f(0) = 0, \quad f'(0) = 1. \end{aligned} \quad (31)$$

При этом зависимость (18) сохраняется. Из (31) следует явное выражение

$$f_{\mp} = \frac{\sigma}{2} \mp \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} - \frac{\sigma \ln f'}{f'}}. \quad (32)$$

Первая ветвь  $f_-$  (переходящая в (19) при  $Se \rightarrow \infty$  и  $\sigma \rightarrow \infty$ ) реализуется на начальной стадии процесса, вплоть до момента  $z_{1/2}$ , когда толщина слоя  $f$  достигает значения  $\sigma/2$  (половина начального радиуса). Вторая ветвь  $f_+$  описывает поведение системы в последующие моменты времени.

Анализ фазового портрета с помощью (32) позволяет определить критический размер полости и условия, при которых возможен взрыв ТФЭ:

$$\sigma = \frac{Q_0}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} u_0 r_0 \geq \frac{4}{e} = 1,471. \quad (33)$$

При этом решение уравнения (31) существует только на конечном промежутке  $z \in [0, z^*]$ . В критической точке  $z^*$ , согласно (32) и (18), имеем

$$f(z^*) = \frac{\sigma}{2} - \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} - \frac{\sigma}{e}}, \quad f'(z^*) = e, \quad \Theta(z^*) = \beta. \quad (34)$$

Время индукции может быть выражено интегралом

$$z^* = \int_0^1 \frac{e^{-2u} (1-u) du}{\sqrt{1 - (4/\sigma) u e^{-u}}}, \quad (35)$$

для которого справедливо разложение

$$z^* = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{1}{e^2}\right) + \frac{2}{27} \left(1 + \frac{5}{e^3}\right) \frac{1}{\sigma} + \frac{3}{64} \left(1 + \frac{19}{e^4}\right) \frac{1}{\sigma^2} + \frac{24}{625} \left(1 + \frac{389}{6e^5}\right) \frac{1}{\sigma^3} + \dots, \quad \sigma \gg \frac{4}{e} \quad (36)$$

(обращаем внимание на совпадение двух первых коэффициентов (36) и (25)).

Существенно, что при  $\sigma \rightarrow 4/e$  время индукции не стремится к бесконечности подобно (26), но остается ограниченным:

$$z_{\max}^* = \int_0^1 \frac{e^{-2u} (1-u) du}{\sqrt{1-ue^{1-u}}} = 0,490.$$

Из (32) следует, что  $f_m(z^*) \leq \sigma/2$ . Таким образом, если каверна «заросла» наполовину, взрывоопасная ситуация не возникает.

В случае  $\sigma < 4/e$  решение уравнения (31) существует при всех  $z \in [0, z_1]$ , соответствующих  $f \in [0, \sigma]$ , т. е. вплоть до полного зарастания полости. Тем самым установлена невозможность взрыва при указанном условии. Время зарастания определяется интегралом

$$z_1 = 2 \int_0^k \frac{e^{-zu} (1-u) du}{1 - (4/\sigma) ue^{-u}}, \quad k = (\sigma/4) e^k,$$

где  $k$  — меньший корень. В частности, для  $\sigma \rightarrow 0$  имеем  $k \rightarrow \sigma/4$ ,  $z_1 \rightarrow \sigma$ ; если  $\sigma \rightarrow (4/e) - 0$ , то  $k \rightarrow 1$ ,  $z_1 \rightarrow 2z_{\max}^* = 0,980$ . Согласно (18) и (32),  $\Theta_m \leq \beta$  (перегрев не превышает критического значения), причем  $\Theta_m \rightarrow \beta - 0$ , если  $\sigma \rightarrow (4/e) - 0$ .

В заключение отметим, что расчет критической скорости полимеризации для застойных зон технологического оборудования по формуле (21) дает величину порядка 100 мм в месяц. Время развития процесса до момента взрыва (см. (25)) при скорости полимеризации 200 мм в месяц составляет 20 ч, критический размер каверны сферической формы для такой скорости полимеризации (33)  $\sim 2$  см.

### Выводы

Ведущей стадией процесса самовоспламенения ТФЭ при его нагреве является реакция димеризации. Обратимость реакции димеризации приводит при снижении начального давления ТФЭ к срыву второй стадии теплового взрыва — распада ОФЦБ. Получены аналитические выражения для определения критических параметров процесса экзотермической полимеризации на плоской стенке и в каверне.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Панин Ю. А. и др. Фторопласты.— Л.: Химия, 1978.
2. Буравцев И. Н. и др. Кинетика реакций циклодимеризации тетрафторэтилена и термического распада октафторциклобутана // Кинетика и катализ.— 1985.— XXVI, вып. 1.— С. 7—14.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1987.
4. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений.— М.: Мир, 1972.
5. Зельдович Я. Б. Теория зажигания накаленной поверхностью // ЖЭТФ.— 1939.— 9, вып. 12.— С. 1531—1534.
6. Фторополимеры/Под ред. Уолла.— М.: Мир, 1975.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко.— М.: Наука, 1988.
8. Fallau S., Suzuki H., Wunderlich B. The thermodynamic properties of polytetrafluoroethylene // J. Polymer Sci.— 1984.— 22.— P. 379—405.

г. С.-Петербург

Поступила в редакцию 27/VII 1992