

## ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО СИЛИКАТА

*Теоретически рассмотрено возможность изменения скорости физико-химической реакции между частицами силиката для разработки энергетических установок, в которых в качестве топлива используются высокомодульные силикаты. Теоретически и экспериментально обоснован вывод о возможности прохождения аналогичной реакции между твердыми ультрадисперсными частицами высокомодульного силиката.*

*Ключевые слова: силикат, физико-химическая реакция, скорость, энергия, углерод.*

## THE RATE OF CHANGE OF PHYSICO-CHEMICAL REACTIONS BETWEEN THE PARTICLES OF HIGH MODULUS SILICATE

*Theoretically it considered the possibility of changing the speed of the physic-chemical reaction between the particles of silicate for the development of power plants, which are used as fuel high modulus silicates. Theoretically and experimentally substantiated conclusion about the possibility of passing a similar reaction between solid ultrafine particles of high modulus silicate.*

*Keywords: silicate, physic-chemical reaction, speed, energy, carbon.*

Известно, что наличие энергии – одно из важных и необходимых условий для решения практически любой задачи. Прекращение подачи энергии парализует все виды человеческой деятельности. При этом потребности в энергии, продолжают постоянно расти. Так как любое развитие в обществе, прежде всего, требует энергетических затрат. Человечество рано или поздно неизбежно столкнется энергетическим кризисом, поскольку основные виды традиционного топлива будут исчерпаны. Энергетический кризис уже требует интенсивного поиска нетрадиционных видов топлива и в ближайшие десятилетия необходимо перейти к новым источникам энергии. Всем уже ясно, что мы находимся на переломном рубеже. По-видимому, наиболее перспективной новой энергетикой, возможно, является неуглеродная, а силикатная энергетика[1,2].

Для решения некоторых задач энергетики в работе[2] рассмотрен возможность создания энергетических установок на нетрадиционных "силикатных энергоносителях". В качестве таких носителей предполагалось использовать высокомодульные силикаты(ВС) и кремнебескилородные соединения [1,2]

Однако, как известно, согласно классической термодинамике [3], такие реакции расщепления ВС не должны происходить, поскольку энергия Гиббса положительна. Поэтому в [1] рассмотрен распад ВС под воздействием карбида кремния с позиций цепной физико-химической реакции, определяемой материально-энергетическим уровнем ее цепей.

Наряду с этим также известно, что разработанные в последнее время новые виды высокоэнергетических материалов (ВЭМ) обладая более высокими энергетическими характеристиками, отличаются высокой стоимостью, физико-химической стабильностью. В связи с этим исследователи вновь ищут новые компоненты ВЭМ с высокой эффективностью горения и малыми энергомассовыми потерями.

Как известно, скорость реакции во всех цепных процессах равна произведению начальной скорости зарождения центров на полную длину цепи, поэтому

$$W = \frac{W_0}{\beta - \delta} = \frac{W_0 \nu}{1 - \delta \nu}, \quad (1)$$

где  $\nu = \frac{1}{\beta}$  - длина прямой неразветвленной цепи,  $\beta$  - вероятность обрыва цепей,

$\delta$  - фактор разветвления,  $W_0$  - скорость зарождения цепей.

Здесь  $\beta$  показывает отношение числа реакций к полному числу реакций, протекающих в системе.

При  $\delta > \beta$ , число активных частиц все время увеличивается, свойства смеси меняются, концентрация активных частиц, скорость реакции и длина цепи непрерывно возрастают. При этом скорость изменения концентраций активных частиц выражается в виде

$$\frac{dn}{dt} = W_0 - (g - f)n, \quad (2)$$

где  $g$  и  $f$  - кинетические коэффициенты реакций разветвления и обрыва цепей, пропорциональные соответственно  $\beta$  и  $\delta$ .

Интегрируя и учитывая, что  $n=0$  при  $t=0$ , получим:

$$n = \frac{W_0}{g - f} (1 - e^{-(g-f)t}) \quad (3)$$

С другой стороны скорость реакции равна произведению кинетического множителя  $a$ , характеризующего реакцию продолжения цепи, на концентрацию активных центров, поэтому

$$W = an = \frac{W_0 a}{g - f} \quad (4)$$

Сравнения уравнение (4) с (1), находим:

$$\delta = \frac{f}{a} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{g}{a}.$$

При  $f - g > 0$ , интеграл уравнения (2) имеет вид:

$$n = \frac{W_0}{f - g} [e^{(f-g)t} - 1] \quad (5)$$

а скорость реакции

$$W = \frac{aW_0}{f - g} [e^{(f-g)t} - 1] \quad (6)$$

Из формулы (6) видно, что скорость реакции безгранично растет со временем по экспоненциальному закону.

Если развитие прямой неразветвленной цепи рассмотрим как диффузию активного центра к стенке и считая, что при первом же взаимодействии со стенкой активной центр «выйдет из игры», можно воспользоваться приближенным соотношением Эйнштейна

$$t_u \approx \frac{x^2}{D}, \quad (7)$$

где,  $D$ - коэффициент диффузии активного центра в топливной смеси;  $t_u$  - время диффузии на расстояние  $x$ .

В случае, когда  $x$  можно отождествить с диаметром сосуда  $d$ , где осуществляется цепная физико-химическая реакция, то величина  $t_u$  представляет время развития одной цепи.

Если  $d \approx 1 \text{ см}$  и  $D \approx 300 \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$ , то  $t_u \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$ .

Для нахождения длины цепи  $\nu$  необходимо найти среднюю продолжительность развития одного звена  $t_3$ .

Если цепи достаточно длинные, а разветвления редки, то  $t_3$  можно определить как среднее время жизни частиц, которые исчезают из системы по закону

$$\frac{dn}{dt} = -an. \quad (8)$$

Интегрируя это уравнение, находим

$$t = \frac{1}{a} (\ln n_0 - \ln n), \quad (9)$$

где  $n_0$  - концентрация частиц при  $t=0$ .

Среднее время жизни таких частиц найдем из уравнения

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{n_0} t(n) dn}{n_0} = \frac{1}{a} \quad (10)$$

Оценим величину кинетического коэффициента  $a$ . Энергия активации таких реакций в силикате по порядку величины равна 5000-10000 кал/моль. Принимая температуру 500°C,  $P \approx 2$  мм рт.ст.,  $E=8000$  кал/моль, находим

$$a \approx 10^{-10} e^{-\frac{8000}{2.773}} 2 \frac{10^{19}}{773} = 1,4 \cdot 10^4 \frac{1}{c} \quad (11)$$

$$\text{Произведение } t_u \cdot a = \frac{t_u}{t_3} \approx 40 \quad (12)$$

Представляет собой численное значение длины неразветвленной цепи в принятых нами условиях. Для вычисления суммарной скорости необходимо еще оценить скорость зарождения начальных центров  $W_0$  активации такого процесса должна быть очень большой, так как он связан либо с полным разрывом, либо с очень сильным расслаблением связей стабильных исходных атомов силиката.

Считая эту реакцию бимолекулярной и приписывая ей значение  $E_0=75000$  кал/моль, найдем:

$$W_0 \approx 10^{-10} e^{-\frac{75000}{2.773}} \cdot \frac{10^{38}}{(773)^2} \approx 10 \frac{1}{\text{см}^3 \cdot \text{сек}} \quad (13)$$

Совершенно ясно, что простая термическая реакция без цепей при таких скоростях не может привести к заметному превращению: для того чтобы прореагировал 1% вещества силиката, необходимо время порядка  $10^{16}$  сек. То есть на превращение 1% вещества потребуется около 1000 лет. Скорость его равна:

$$W = W_0 \nu \approx 500 \frac{1}{\text{см}^3 \cdot c} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ мм/сек}$$

Рассмотрим теперь скорости превращения при наличии разветвлений.

Предположим, что при  $R=100$  мкм реакция разветвления в 10 раз медленнее реакции обрыва цепей, т.е.  $g \approx 10f$ . При уменьшении дисперсности частиц  $g$  падает обратно пропорционально  $R$ , а  $f$  растет по линейному закону. Тогда, отмечая штрихом все величины, относящиеся к исходному значению дисперсности  $R'=100$  мкм, мы можем записать скорость реакции при любом значении  $R$  в виде:

$$\begin{aligned}
W &= \frac{W_0' a' \left(\frac{R}{R'}\right)^3}{g' \frac{R'}{R} - f' \frac{R}{R'}} = \frac{W_0' a' \left(\frac{R}{R'}\right)^2}{g' \left(\frac{R'}{R}\right)^2 - \frac{f'}{g'}} = \frac{0,9W' \left(\frac{R}{R'}\right)^2}{\left(\frac{R'}{R}\right)^2 - 0,1} = \frac{0,9W' \left(\frac{R}{10^2}\right)^2}{\left(\frac{10^2}{R}\right)^2 - 0,1} = \\
&= \frac{0,9 \cdot 10^{-4} W' R^4}{10^4 - 0,1R^2} = \frac{9 \cdot 10^{-5} W' R^4}{10^4 - 0,1R^2} = \frac{9 \cdot 10^{-5} W' R^4}{10^4 - 10^{-1} R^2} = \frac{9 \cdot 10^{-5} W' R^4}{(3,15)^2 10^2 - R^2} = \frac{9 \cdot 10^{-5} W' R^4}{(3,15 \cdot 10 - R) \cdot (3,15 \cdot 10 + R)} = \\
&= \frac{9 \cdot 10^{-5} W' R^4}{(3,15 - R) \cdot (31,5 + R)} = \frac{10^{-14} R^4}{(3,15 \cdot R)(31,5 + R)}
\end{aligned} \tag{15}$$

Из этого выражения видно, что условию возникновения цепной реакции соответствует в данном случае значение дисперсности  $R_{кр}=31,5$  мкм.

Вычислим скорость при  $R=10$  мкм. Подставляя это значение  $R$  в уравнение (15), находим

$$W = \frac{10^{-14} \cdot 10^4}{21,5 \cdot 41,5} = \frac{10^{-10}}{892,25} = \frac{1}{0,89225} \cdot 10^{-13} = 1,12 \cdot 10^{-13} \text{ мкм/с.}$$

Т.е. для превращения 1% смеси необходимо по прежнему очень большое время. При  $R=R_{кр}$  вычисления по формуле (15) невозможно.

Для определения  $W$  и  $t_{1\%}$ , надо пользоваться выражением:

$$W = aW_0 t = a' W_0' \left(\frac{R}{R'}\right)^3 t = 3,7 \cdot 10^{-10} t \text{ мкм/сек} \tag{16}$$

Откуда время, потребное для реакции 1% вещества

$$t_{1\%} \approx \frac{W}{3,7 \cdot 10^{-10}} = \frac{10^{10}}{3,7} W = \frac{10^{10}}{3,7} \cdot 1,12 \cdot 10^{-13} \text{ мкс/с} = \frac{1,12 \cdot 10^{-3}}{3,7} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ с}$$

Преобразуя формулу (6) получим

$$W = \frac{10^{-14} R^4}{(31,5 - R)(31,5 + R)} \left[ e^{\frac{0,1g'(R-31,5)(R+31,5)t}{R/R}} - 1 \right] \tag{17}$$

Так как  $g' = \frac{a'}{v'} = \frac{1,4 \cdot 10^4}{48} \approx 300 \frac{1}{\text{с}}$ ,

то  $W = \frac{10^{-14} R^4}{(R - 31,5)(31,5 + R)} \left[ e^{\frac{15(R-31,5)(R+31,5)t}{R}} - 1 \right] \tag{18}$

Из последних выражений видно, что внутри области происхождения физико-химической реакции в результате цепных разветвлений, по-видимому, будут происходить исключительно мощная реакция, тогда как вне этой области количество прореагировавшего вещества силиката изменяется линейно со временем. Действительно, эксперименты, проведенные нами в температурорегулируемой печи, показывают, что зависимость изменения периода полураспада расщепляющего компонента (РК), в данном случае карбида кремния, от диаметра его зерен описывается тремя областями:

I – область бурной реакции секундной длительности (диаметр зерен  $\leq 1-5$  мкм);

II – область интенсивного процесса минутной длительности (диаметр зерен  $d=30-50$  мкм);

III – область спокойного процесса часовой длительности (диаметр зерен  $d=200-300$  мкм).

Процесс расщепления высокомолекулярного силиката под воздействием карбида кремния может быть описан уравнением



Таким образом, силикаты могут быть использованы как энергоносители для нетрадиционных энергоустановок и для наземных и воздушных видов транспорта, промышленности и производства тепла и др.

#### **Выводы:**

1. Замена 200-300 микронного размера частиц топливного вещества на ультрадисперсный (1-5 мкм) приводит к росту скорости горения в разы и тем самым ультрадисперсный порошок силиката приводит к снижению порога воспламеняемости.

2. Скорость физико-химической реакции топливного ультрадисперсного порошка силиката в значительной степени зависит от дисперсности и наличия катализатора.

3. Полученные результаты показывают возможность регулирования процесса горения (физико-химической реакции) в широких пределах.

#### **Литература:**

1. Куликов А.И. О взаимодействии карборундовых огнеупоров с расплавами силикатов щелочных металлов. – Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1984, т.20, №1, с.111.
2. Куликов А.И., Козловцев В.Г., Портяной А.Г. Разработка и создание энергоустановок на неядерном минеральном топливе. – Промышленная энергетика. – 1993, №12, с.26.
3. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов./ Под ред. О.П. Мчедлова-Петросяна.-4-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986.- 408с. Галавар М.Б., Сивабалан Р., Астана С.Н., Сингх Х. Новые сверхмощные энергетические материалы // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 29.