

МОДЕЛЬ АВТОВОЛНОВОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРИСТОГО БУТИЛА

А. Г. Князева, Е. А. Дюкарев

Томский государственный университет, 634050 Томск

Предложена математическая модель автоволнового распространения твердофазной реакции низкотемпературного хлорирования хлористого бутила. Модель имеет связный характер и включает нелинейные уравнения теплопроводности, химической кинетики и уравнение баланса для поврежденности среды с соответствующими граничными условиями. Численным методом найдены собственные числа и собственные функции задачи. Решена обратная задача, определены возможные величины тепловых эффектов химических реакций и разрушения. Результаты расчетов качественно согласуются с экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что для твердофазных реакций характерны существенно нелинейные механизмы, которые обусловлены нелинейными обратными связями между различными физико-химическими процессами. В частности, это относится к взаимодействию между механическими процессами и самим фактом химического превращения. Яркий пример в этой области — радикальные низкотемпературные реакции, для которых экспериментально установлена взаимообусловленность процессов химического превращения и разрушения (образования и распространения сети трещин) [1]. Химическая реакция, возникающая на поверхности трещин и в прилегающих к ним областях, приводит, в свою очередь, к нарушению сплошности в областях, не охваченных реакцией. Разрушение вещества происходит под действием напряжений, которые возникают вследствие градиентов температуры и плотности, сопровождающих химическое превращение.

Автоволновые режимы распространения подобных реакций имеют особенности, отличающие их от режимов типа горение. Стадия инертного предвзрывного разогрева выражена слабо, «включение» и «выключение» реакции происходят скачкообразно. Снижение начальной температуры от 77 до 4,2 К приводит к незначительному замедлению реакции и увеличению выхода продукта. Подробно методика эксперимента изложена в работе [2].

В литературе существуют многочисленные модели (см., например, [1–6]), претендующие на качественное описание инициирования

и распространения низкотемпературных реакций. Но практически ни одна из них не рассматривает в явном виде механические процессы и их влияние (прямо или косвенно) на ход превращения. Роль деформирования и разрушения сводится в этих работах к нескольким формальным параметрам и кинетическим функциям. В работах [7–9] показано, что причиной неединственности автоволновых режимов распространения твердофазных реакций могут быть нелинейные обратные связи, отличные от чисто тепловых. Такой параметр, как время релаксации теплового потока, сам по себе ничего не говорит о физической природе неединственности. Конечность времени релаксации теплового потока считается в [6] основной причиной существования нескольких режимов распространения реакции.

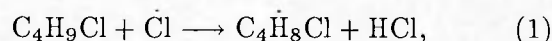
Воспользуемся представлениями работы [10] для описания автоволновых режимов распространения реакции хлорирования хлористого бутила.

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Брутто-схему реакции хлорирования хлористого бутила можно представить в виде

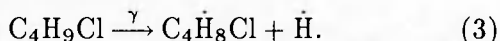


где Q_Σ — суммарный тепловой эффект. Согласно существующим представлениям о механизме реакции авторы [11] выделяют следующие энергетически наиболее выгодные элементарные стадии процесса:

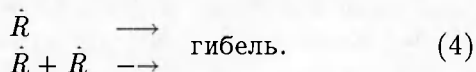




Образование начальной концентрации радикалов $C_4H_8\dot{C}l$, необходимой для протекания реакций (1), (2), происходит в результате разложения исходного вещества при радиоллизе, что может быть записано так:



При взаимодействии друг с другом или с другими частицами радикалы теряют свою активность. Это отражают реакции обрыва цепи:



Экспериментально показано, что константа скорости реакции (2) на несколько порядков выше константы скорости реакции (1), а концентрации Cl_2 , HCl , $\dot{C}l$, \dot{H} не влияют на кинетику процесса [11]. Введем следующие обозначения: A — концентрация хлористого бутана, R — радикалов $C_4H_8\dot{C}l$, B — продукта $C_4H_8Cl_2$. Полагая, что бимолекулярный обрыв цепей несуществен, запишем упрощенную кинетическую схему:

$$\frac{dA}{dt} = k_1(A_p - A), \quad (5)$$

$$\frac{dR}{dt} = -k_1(A_p - A) - k_2R, \quad \frac{dB}{dt} = k_2R,$$

где k_1, k_2 — константы скорости реакции распада реагента и гибели радикалов. Здесь и далее индекс « p » соответствует конечному состоянию, нуль — исходному. Так как $A + R + B = 1$, из уравнений (5) можно исключить концентрацию реагента. Следовательно, получим

$$\frac{dR}{dt} = k_1(B_p - B) - (k_1 + k_2)R, \quad \frac{dB}{dt} = k_2R,$$

если принять, что в результате реакции радикалы полностью расходуются ($R_p = 0$). Полагаем, что скорость реакции экспоненциально зависит от температуры:

$$k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{R_g T}\right), \quad (6)$$

где R_g — универсальная газовая постоянная, $E_i, i = 1, 2$, — энергии активации реакций. Вообще говоря, аррениусовская зависимость скорости реакции (6) не очевидна [1], так как T не единственная величина, характеризующая состояние системы.

В соответствии с [10] для описания процесса разрушения введем новый параметр — поврежденность среды $\eta = v_d/v_0$, где v_d, v_0 —

удельные объемы повреждений (пор, трещин, полостей) и среды соответственно. Считаем, что накопление повреждений происходит по термофлуктуационному механизму в соответствии с кинетическим законом [12]

$$\frac{d\eta}{dt} = k_f(\eta_p - \eta) \exp\left\{-\frac{U - \gamma\sigma_{yy}}{R_g T}\right\}$$

с тем лишь отличием, что введена специальная кинетическая функция $\varphi(\eta) = (\eta_p - \eta)$. Здесь k_f — предэкспонент в законе разрушения; η_p — поврежденность в конечном состоянии (в продуктах реакции); σ_{yy} — компонент тензора напряжений, перпендикулярный направлению распространения фронта реакции и разрушения; γ — экспериментально определяемая константа, пропорциональная активационному объему, необходимому для образования единичной трещины; U — энергия активации разрыва химических или молекулярных связей в процессе разрушения.

Дополним кинетическую модель уравнением теплопроводности, которое в соответствии с [10] запишем в виде

$$c_\epsilon \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - T \frac{\partial}{\partial t} \left(\epsilon_{kk} \frac{\partial(KW)}{\partial T} \right) + Q_R \frac{\partial R}{\partial t} + Q_B \frac{\partial B}{\partial t} - Q_f \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (7)$$

где c_ϵ — теплоемкость при постоянной деформации; ρ — плотность; λ_T — коэффициент теплопроводности; $\epsilon_{kk} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$ — первый инвариант тензора деформаций; $K = \lambda + 2\mu/3$ — изотермический модуль всестороннего сжатия; λ, μ — коэффициенты Ламе; Q_R, Q_B — тепловые эффекты реакций образования и гибели радикалов; Q_f — тепловой эффект разрыва связей при разрушении (его абсолютное значение); W — относительное изменение удельного объема $(v - v_0)/v_0$, которое было бы возможно при условии $\sigma_{kk} = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} = 0$:

$$W = 3[\alpha_T(T - T_0) + \alpha_A(A - A_0) + \alpha_R(R - R_0) + \alpha_B B + \alpha_s(\eta - \eta_0)];$$

$\alpha_T, \alpha_A, \alpha_R, \alpha_B, \alpha_s$ — коэффициенты теплового, концентрационного (для всех компонентов) и структурного расширений, индекс нуль обозначает исходное состояние.

Параметры $\alpha_A, \alpha_R, \alpha_B, \alpha_s$ требуют специального определения и оценки. В качестве верхней оценки коэффициентов концентрационного расширения можно использовать величину [10]

$$\alpha_i = \frac{1}{3} \sum_i \frac{\omega_i}{\omega_i N_i^0},$$

где индексы $i = 1, 2, 3$ относятся к компонентам реакционной смеси (A, R, B), N_i^0 — начальная концентрация компонентов, $\omega_i = \mu_i/\rho_0$ — молярный объем, ρ_0 — плотность исходной смеси. Коэффициент структурного расширения определен в [10] аналогично коэффициенту линейного теплового расширения:

$$\alpha_s = \frac{1}{3v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial \eta} \right)_{T, N_i, \dots} \approx \frac{1}{3v_0} \frac{v - v_0}{\eta - \eta_0}.$$

Изменение объема при увеличении поврежденности найдено из решения первой основной задачи теории упругости для поллой сферы [13]. Для малой полости $\alpha_s = -4\mu/9K$.

Поскольку все процессы, происходящие на макроскопическом уровне, суть отражение микропроцессов, для более точного определения коэффициентов концентрационного и структурного расширений следует, по-видимому, использовать методы статистической физики, что выходит за рамки данной работы.

Величина

$$-T \frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_{kk} \frac{\partial(KW)}{\partial T} \right)$$

отражает «связный» характер теплопереноса и деформирования и есть результат механической работы по изменению температурного поля системы (внутренней энергии). Напряжения и деформации являются следствием обратимых и необратимых процессов — химического превращения и разрушения — и существуют в системе без внешних механических воздействий:

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}(\lambda\varepsilon_{kk} - KW), \quad (8)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера.

В модели с плоским фронтом химической реакции справедливы соотношения:

$$\begin{aligned} |\varepsilon_{xx}| \gg |\varepsilon_{yy}|, \quad \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}; \\ |\sigma_{xx}| \ll |\sigma_{yy}|, \quad \sigma_{yy} = \sigma_{zz}; \\ \sigma_{ij} = 0, \quad \varepsilon_{ij} = 0, \quad i \neq j. \end{aligned} \quad (9)$$

В полупространстве или в бесконечной среде можно принять $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 0$. В этом случае требуется единственное уравнение движения

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (10)$$

где u — компонента вектора перемещений в направлении распространения фронта.

Соотношение (8) есть обобщение закона Гука или закона Дюамеля — Неймана, так что напряжения и деформации можно считать упругими или квазиупругими. Компоненты тензора деформаций считаем определенными в смысле Коши:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right).$$

Обоснованность такого обобщения показана в [10, 14].

В начальный момент времени или в исходном веществе справедливо

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad A = A_0, \quad B = B_0 = 0, \\ R = R_0 \neq 0, \quad \eta = \eta_0. \quad (11)$$

Значение R_0 , отличное от нуля, есть следствие радиолиза, а значение η_0 (малая величина) отражает неидеальный характер структуры реальной среды.

Перейдем к системе координат, связанной с фронтом реакции, движущимся влево. Для корректности постановки задачи в уравнении (10) с учетом (8), (9) перейдем от перемещений к деформациям. Тогда полная система уравнений, описывающая твердофазное хлорирование хлористого бутила, примет вид

$$\frac{\partial B}{\partial t} + v_n \frac{\partial B}{\partial x} = k_2 R \exp \left(- \frac{E_2}{R_g T} \right),$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial t} + v_n \frac{\partial R}{\partial x} = k_1 (B_p - B) \exp \left(- \frac{E_1}{R_g T} \right) - \\ - R \left(k_1 \exp \left(- \frac{E_1}{R_g T} \right) + k_2 \exp \left(- \frac{E_2}{R_g T} \right) \right), \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + v_n \frac{\partial \eta}{\partial x} = k_f (\eta_p - \eta) \exp \left\{ - \frac{U - \gamma \sigma_{yy}}{R_g T} \right\},$$

$$\begin{aligned} c_e \rho \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_n \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - T \left[\frac{\partial}{\partial t} + v_n \frac{\partial}{\partial x} \right] \times \\ \times \left(\varepsilon_{kk} \frac{\partial(KW)}{\partial T} \right) + \left[\frac{\partial}{\partial t} + v_n \frac{\partial}{\partial x} \right] (Q_R R + Q_B B - Q_f \eta), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 \varepsilon_{xx}}{\partial x^2} - K \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} = \\ = \rho \left[\frac{\partial^2 \varepsilon_{xx}}{\partial t^2} + 2v_n \frac{\partial^2 \varepsilon_{xx}}{\partial t \partial x} + v_n^2 \frac{\partial^2 \varepsilon_{xx}}{\partial x^2} \right], \end{aligned}$$

где v_n — скорость распространения фронта реакции. Начальные условия (11) остаются прежними.

СТАЦИОНАРНАЯ МОДЕЛЬ

Для анализа условий существования автоволновых режимов распространения реакции

перейдем к стационарной модели. Распределение температуры, концентраций и поврежденности в стационарной волне должны удовлетворять системе уравнений

$$v_n \frac{dB}{dx} = k_2 R \exp\left(-\frac{E_2}{R_g T}\right), \quad (12)$$

$$v_n \frac{dR}{dx} = k_1 (B_p - B) \exp\left(-\frac{E_1}{R_g T}\right) - R \left(k_1 \exp\left(-\frac{E_1}{R_g T}\right) + k_2 \exp\left(-\frac{E_2}{R_g T}\right) \right), \quad (13)$$

$$v_n \frac{d\eta}{dx} = k_f (\eta_p - \eta) \exp\left\{-\frac{U - \gamma \sigma_{yy}}{R_g T}\right\}, \quad (14)$$

$$c_\epsilon \rho v_n \frac{dT}{dx} = \lambda_\tau \frac{d^2 T}{dx^2} - 3K \alpha_\tau T v_n \frac{d\varepsilon_{xx}}{dx} + Q_R v_n \frac{dR}{dx} + Q_B v_n \frac{dB}{dx} - Q_f v_n \frac{d\eta}{dx}, \quad (15)$$

$$(\lambda + 2\mu) \frac{d^2 \varepsilon_{xx}}{dx^2} - K \frac{d^2 W}{dx^2} = \rho v_n^2 \frac{d^2 \varepsilon_{xx}}{dx^2}, \quad (16)$$

$$x \rightarrow -\infty. \quad \varepsilon_{xx} = \frac{d\varepsilon_{xx}}{dx} = 0, \quad T = T_0, \quad (17)$$

$$A = A_0 = 1 - R_0, \quad B = B_0 = 0, \quad R = \bar{R}_0, \quad \eta = \eta_0.$$

Стационарное уравнение движения (16) легко интегрируется. С учетом условия отсутствия всех возмущений в исходном веществе (при $x \rightarrow -\infty$) запишем

$$(\lambda + 2\mu - \rho v_n^2) \varepsilon_{xx} = KW, \quad (18)$$

т. е. в стационарной волне реакции деформации ε_{xx} полностью следуют за изменением полей температуры, концентраций компонентов и поврежденности среды. С помощью соотношений (8), (9), (18) найдем компоненты тензора напряжений:

$$\sigma_{xx} = KW \frac{v_n^2/c^2}{1 - v_n^2/c^2},$$

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = KW \frac{v_n^2/c^2 - 2\mu/(\lambda + 2\mu)}{1 - v_n^2/c^2}.$$

Используя (8) и (18), исключим деформации из уравнения теплопроводности (15):

$$\lambda_\tau \frac{d^2 T}{dx^2} + v_n \left(Q_R - dQ_R \frac{T}{T_*} \right) \frac{dR}{dx} + v_n \left(Q_B - dQ_B \frac{T}{T_*} \right) \frac{dB}{dx} - v_n \left(Q_f + dQ_f \frac{T}{T_*} \right) \frac{d\eta}{dx} = \left(c_\epsilon + dc_\epsilon \frac{T}{T_*} \right) \rho v_n \frac{dT}{dx}, \quad (19)$$

$$dc_\epsilon = c_\epsilon \delta, \quad dQ_B = c_\epsilon \rho \delta \frac{\alpha_{B,A}}{\alpha_\tau}, \quad dQ_R = c_\epsilon \rho \delta \frac{\alpha_{R,A}}{\alpha_\tau},$$

$$dQ_f = c_\epsilon \rho \delta \frac{\alpha_s}{\alpha_\tau}, \quad \delta = \frac{\omega}{1 - v_n^2/c^2},$$

где $c = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$ — линейная скорость звука (скорость распространения продольных механических возмущений), $\omega = ((3K\alpha_\tau)^2/(\lambda + 2\mu))(T_*/c_\epsilon \rho)$ — коэффициент связности полей температуры и деформаций, T_* — некоторая характерная температура фронта, $\alpha_{B,A} = \alpha_B - \alpha_A$, $\alpha_{R,A} = \alpha_R - \alpha_A$. Итак, учет связности различных физико-химических процессов проявляется через изменение теплоемкости системы, тепловых эффектов реакций и разрушения.

Стационарная модель включает в себя уравнение теплопроводности (19), уравнения кинетики (12)–(14), условия в невозмущенном веществе (17) и условие отсутствия (затухания) возмущений при $x \rightarrow +\infty$ (в продуктах реакции):

$$x \rightarrow +\infty: \quad \frac{dT}{dx} = 0, \quad (20)$$

$$\frac{dA}{dx} - \frac{dB}{dx} - \frac{dR}{dx} = \frac{d\eta}{dx} = 0, \quad \sigma_{yy} = 0.$$

Полученная модель существенно нелинейная и содержит помимо $\alpha_A, \alpha_R, \alpha_B, \alpha_s$ и другие параметры, требующие специальной оценки.

Основные численные параметры для реакции хлорирования хлористого бутила взяты из экспериментальных данных, полученных в [1, 4]. Исходная смесь реагентов имеет следующие свойства: $\rho = 1100$ кг/м³, $c_\epsilon = 500$ кДж/(м³ · К), $\lambda_\tau = 0,5$ Дж/(м · с · К), $\alpha_\tau = 1,67 \cdot 10^{-5}$ 1/К, коэффициент Пуассона $\nu = 0,35$, модуль Юнга $E = 5 \cdot 10^9$ Па. Коэффициенты концентрационного и структурного расширений, вычисленные с помощью приведенных выше формул, равны $\alpha_{B,A} = 0,124$, $\alpha_{R,A} = -0,004$, $\alpha_s = -0,124$. Выбирая в качестве характерной температуры задачи температуру стеклования смеси реагентов $T_g = 98$ К, найдем $c = 3305$ м/с, $\omega = 1,934 \cdot 10^{-3}$. Наличие коэффициента связности полей температуры и деформаций ω меняет тип дифференциального уравнения, что (в общем случае) может иметь принципиальное значение и может привести к появлению новых качественных эффектов [9]. Поэтому соответствующими слагаемыми в уравнении теплопроводности (19) мы не пренебрегаем. Начальная концентрация радикалов зависит от дозы облучения, при дозе 2,7 Мрад $R_0 = 7 \cdot 10^{-4}$ [4]. Поврежденность исходной смеси $\eta_0 = 0,011$ при $T = 68$ К [15].

Нам неизвестен тепловой эффект, сопровождающий процесс разрушения. Но, так как разрушение непосредственно связано с разрывом химических (межатомных и межмолекулярных) связей, этот энергетический источник вполне может быть сравним с тепловыделением собственно химической реакции [10]. Суммарный тепловой эффект, найденный экспериментально (138 кДж/моль хлора) [11], много больше теплового эффекта, характерного для радикальных реакций, и дает расчетную температуру продуктов реакции (в чисто тепловой модели с полным превращением), значительно превышающую реальную температуру во фронте реакции:

$$T_p = T_0 + Q_{\Sigma}/c_{\epsilon}\rho \approx 3300 \text{ К},$$

$$T_{p,\text{эксп}} \approx 100 \div 150 \text{ К}.$$

Нам не удалось обнаружить другие данные относительно тепловых эффектов элементарных стадий реакции и теплового эффекта разрушения. Поэтому параметрический анализ модели проведен в широком диапазоне значений тепловых эффектов.

Величины формально-кинетических параметров реакций образования и распада радикалов [11] характерны для реакций типа горение: $k_1 = 1,27 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 10^8 \text{ с}^{-1}$, $E_1 = 23,44 \text{ кДж/моль}$, $E_2 = 30,98 \text{ кДж/моль}$. Поскольку в напряженных полимерах при температурах ниже температуры стеклования достаточно распространено разрушение макромолекул по химическим связям [12], считаем, что энергия активации разрушения равна энергии активации реакции распада реагента ($U = E_1$). Предэкспоненциальный множитель k_f в уравнении кинетики разрушения равен частоте тепловых колебаний: $k_f = k_{\text{Вол}} \cdot T/k_{\text{Пл}}$, где $k_{\text{Вол}}$ — постоянная Больцмана, $k_{\text{Пл}}$ — постоянная Планка. При $T = 98 \text{ К}$ имеем $k_f = 2,042 \cdot 10^{12} \text{ 1/с}$. Примем, что константа γ равна объему молекулы реагента: $\gamma = 8,416 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

ЛИНЕАРИЗОВАННАЯ ЗАДАЧА

Так как добавочное тепловыделение, связанное с работой механических сил, при температуре, близкой к $T_* = T_g$, значительно меньше тепловыделения химических реакций ($dQ_B/Q_B = 0,2289$, $dQ_R/Q_R = -0,0071$, $dQ_f/Q_f = 0,7474$, $dc_{\epsilon}/c_{\epsilon} \approx 0,001$), то во всех нелинейных слагаемых пренебрегаем степенны-

ми зависимостями от температуры по сравнению с экспоненциальными:

$$\frac{\lambda_{\tau}}{v_n} \frac{d^2 T}{dx^2} + (Q_R - dQ_R) \frac{dR}{dx} + (Q_B - dQ_B) \frac{dB}{dx} - (Q_f + dQ_f) \frac{d\eta}{dx} = (c_{\epsilon} + dc_{\epsilon})\rho \frac{dT}{dx}. \quad (21)$$

Для концентраций компонентов и поврежденности среды остаются справедливыми уравнения (12)–(14).

Используя условие разгрузки реакционной зоны $\sigma_{yy} = 0$ при $x \rightarrow +\infty$, найдем поврежденность в продуктах реакции:

$$\eta_p = \eta_0 - \frac{1}{\alpha_s} (\alpha_{\tau}(T_p - T_0) + \alpha_{B,A} B_p - \alpha_{R,A} R_0). \quad (22)$$

В соответствии с кинетическим законом $\eta_p > \eta_0$, поэтому при условии $\alpha_s < 0$ приходим к дополнительному ограничению на параметры:

$$\alpha_{\tau}(T_p - T_0) + \alpha_{B,A} B_p - \alpha_{R,A} R_0 > 0.$$

Линеаризованное уравнение теплопроводности (21) имеет первый интеграл. С учетом условий в невозмущенном веществе находим

$$\frac{\lambda_{\tau}}{v_n} \frac{dT}{dx} + (Q_R - dQ_R)(R - R_0) + (Q_B - dQ_B)B - (Q_f + dQ_f)(\eta - \eta_0) = (c_{\epsilon} + dc_{\epsilon})\rho(T - T_0).$$

Устремляя x к $+\infty$, используя (21) и соответствующие граничные условия, определяем температуру продуктов:

$$T_p = T_0 + \frac{1}{c_{\epsilon}\rho} \left[(Q_B + Q_f \frac{\alpha_{B,A}}{\alpha_s}) B_p - (Q_R + Q_f \frac{\alpha_{R,A}}{\alpha_s}) R_0 \right] \left(1 - \frac{Q_f \alpha_{\tau}}{c_{\epsilon}\rho \alpha_s} \right)^{-1}. \quad (23)$$

Система уравнений (12)–(14), (21) с граничными условиями (17), (20) была решена численно методом Розенброка. В исследуемой области параметров существуют две особые точки: в окрестности «холодной» ($x \rightarrow -\infty$) и «горячей» ($x \rightarrow +\infty$) границы. Для относительно малых значений скорости автоволны $v_n < v_n^* = c\sqrt{1 + \omega}$ характер особых точек задачи аналогичен задаче Колмогорова — Петровского — Пискунова [16] («холодная» точка — устойчивый узел, «горячая» — седло). При $v_n > v_n^*$ тип особенностей меняется (неустойчивый узел — устойчивый узел). Но в данной задаче в исследованной области параметров решения со столь высокими скоростями не обнаружены. Методом «стрельбы» с учетом

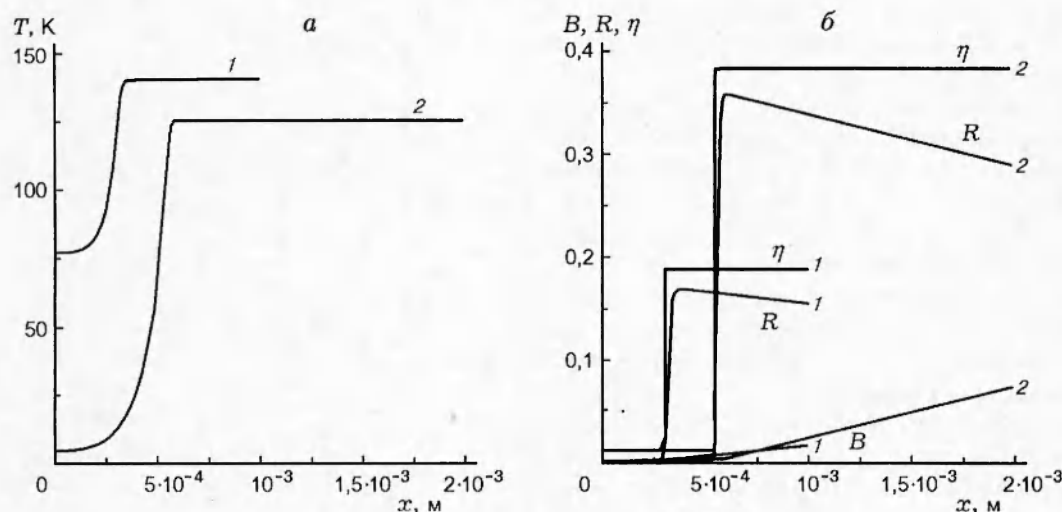


Рис. 1. Профили температуры (а), концентраций и поврежденности (б) в автоволне при различной начальной температуре:

$Q_B = 2,645$ кДж/моль, $Q_R = 2,507$ кДж/моль, $Q_s = -810$ Дж/моль; 1 — $T_0 = 77$ К ($T_p = 140$ К, $v_n = 2$ см/с, $B_p = 0,17$), 2 — $T_0 = 4,2$ К ($T_p = 120$ К, $v_n = 1$ см/с, $B_p = 0,3825$)

соотношений (22), (23) и характера особых точек найдены собственные значения задачи (скорость распространения фронта, температура, поврежденность и концентрация продуктов реакции). Каждому значению концентрации продуктов реакции соответствует свой набор собственных значений и собственных функций задачи. Получены профили температуры, концентраций и поврежденности в стационарной волне реакции. Численное интегрирование задачи проводилось из устойчивой особой точки в неустойчивую, поэтому даже при высокой точности определения собственных значений задачи не удалось найти распределение концентраций во всей зоне реакции. При счете из «седла» в «узел» требуется с большой точностью задать начальные приближения собственных значений. Дополнительно алгоритм численного решения изложен в [9].

Для определения возможных величин тепловых эффектов химических реакций и процесса разрушения проведен анализ обратной задачи. Скорость распространения автоволны и температура продуктов, найденные экспериментально [2], представлены в табл. 1.

При $T_0 = 77$ К и значениях T_p , v_n , B_p , совпадающих с экспериментальными, стационарному решению задачи удовлетворяют следующие значения тепловых эффектов: $Q_B = 2,645$ кДж/моль, $Q_R = 2,507$ кДж/моль, $Q_f =$

-810 Дж/моль. Решая стационарную систему уравнений (12)–(14), (21) с найденными тепловыми эффектами при $T_0 = 4,2$ К, определим глубину превращения: $B_p = 0,38$. Оказывается, что при низких начальных температурах выход продукта больше, чем при высоких. Аналогичная зависимость наблюдается и в экспериментах и является характерной особенностью автоволновых криохимических превращений [3]. Распределения температуры, концентраций и поврежденности в автоволнах с различной начальной температурой представлены на рис. 1.

При параметрическом исследовании задачи обнаружено, что стационарное решение существует при любой степени завершенности реакции ($B_p \leq 1$), скорость реакции резко возрастает даже при незначительном увеличении B_p . В волне вещество испытывает растяжение, а затем сжатие. Величины тепловых эффектов реакций сильно влияют на характеристики автоволны. Например, даже при незначительном

Таблица 1

T_0 , К	T_p , К	v_n , см/с	B_p
77	125–140	2	0,15–0,2
4,2	115–125	1	—

увеличении Q_B скорость реакции сильно возрастает. С ростом Q_R температура продуктов не меняется, а температура во фронте реакции возрастает, и зона реакции сужается. Химическое превращение идет практически без стадии прогрева с широкой зоной «догорания», в которой температура постепенно снижается. При недостаточной величине тепловыделения Q_B не существует автоволнового решения, удовлетворяющего граничным условиям задачи.

Значение γ , использованное в уравнении (14) для расчетов, дает незначительную добавку к энергии активации разрушения: $dU = 0,0385$ и $-0,3497$ при $T_0 = 77$ и $4,2$ К соответственно, где $dU = \gamma \sigma_{yy, \max} / U$. (Авторы [12] выбирали константу γ в $6 \div 10$ раз больше объема молекулы вещества, что соответствует эффективному объему активированного комплекса.) Тем не менее этот малый параметр существенно влияет на характеристики реакционной зоны. Расчеты показали, что увеличение параметра γ снижает скорость автоволны, профиль поврежденности становится круче, т. е. разрушение происходит практически мгновенно.

НЕЛИНЕЙНАЯ ЗАДАЧА

Решение нелинейной задачи несколько сложнее: здесь нельзя аналитически определить температуру продуктов. Анализ обратной задачи показал, что решение, удовлетворяющее граничным условиям, существует при целом ряде значений тепловых эффектов.

Связь между тепловыми эффектами разрушения и реакции образования продукта, полученная на основе решения обратной задачи, является линейной и представлена на рис. 2. Профили температуры, концентраций и поврежденности аналогичны полученным при решении линеаризованной задачи. Из-за большого различия в скоростях образования и расходования радикалов эти реакции разделены в пространстве. Сначала происходит накопление радикалов, сопровождающееся нагревом, а затем медленный, почти изотермический процесс расходования радикалов и образование продукта.

Был проведен параметрический анализ задачи (варьировались величины тепловых эффектов реакций). В целом в исследованной области параметров можно выделить два различных режима протекания реакции. Профили температуры, концентраций и поврежденности для каждого режима представлены на

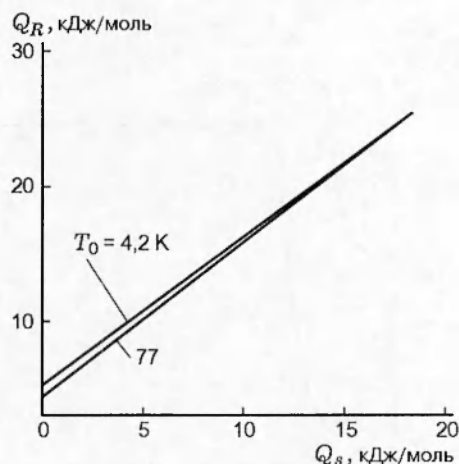


Рис. 2. Связь между тепловыми эффектами разрушения и реакции образования продукта, полученная на основе решения обратной задачи ($Q_B = 4,567$ кДж/моль)

рис. 3. Первый режим характеризуется широкой зоной догорания (кривые 1), решения такого типа получены выше при решении обратной линеаризованной и нелинейной задачи. Второй режим — «двухтемпературный», в котором вся реакция протекает в узкой зоне, а температура продуктов может быть больше (кривые 2a), меньше (кривые 2c) либо равна (кривые 2b) температуре в зоне реакции.

В любом режиме разрушение сопровождается поглощением тепла в очень узкой зоне (шириной $\approx 10^{-6}$ м), при этом объем вещества уменьшается на $6 \div 7\%$. После разрушения реакция накопления радикалов ускоряется, концентрация радикалов растет до величины, приблизительно равной выходу продукта в реакции. Образование конечного продукта начинается при концентрации радикалов, близкой к максимальной.

В режиме с широкой зоной догорания разрушение происходит при температуре, близкой к температуре продуктов (при $T \approx 0,7T_p$), в области наибольших значений градиента температуры. Максимум функции тепловыделения в результате химической реакции находится в окрестности температуры продуктов. Реакция образования продукта сильно растянута в пространстве и идет почти изотермически.

В «двухтемпературном» режиме с температурой продуктов, большей температуры в реакционной зоне (тип 2a), разрушение происходит при средних значениях температуры —

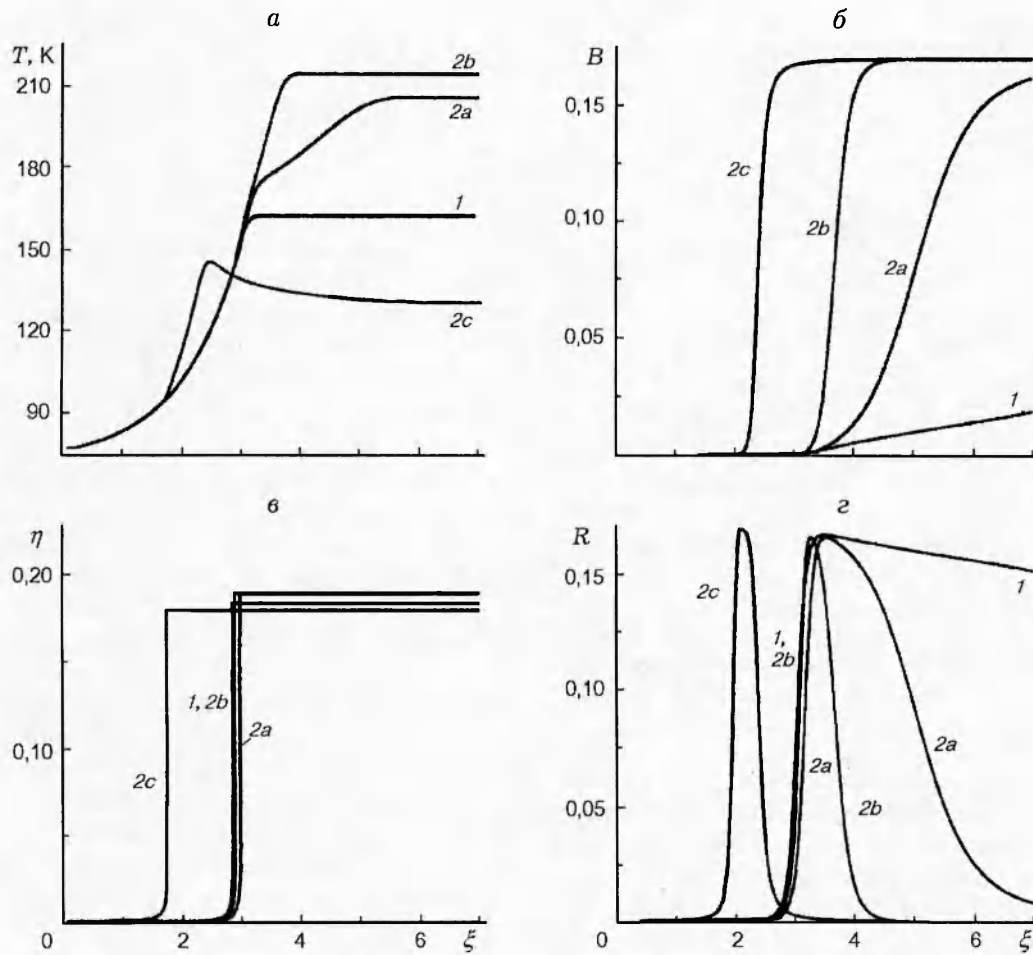


Рис. 3. Различные режимы распространения фронта реакции:

a — температура, *б* — концентрация продукта, *в* — поврежденность, *г* — концентрация радикалов; 1 — режим с широкой зоной «догорания», 2 — «двухтемпературный» режим; $T_0 = 77$ К, $B_p = 0,17$, $Q_s = 1,84$ кДж/моль; описание кривых дано в табл. 2

$(0,4 \div 0,6)T_p$. Градиент температуры имеет два максимума: первый достигается сразу после разрушения, второй — в зоне максимальной концентрации радикалов. На рис. 3, *a* (кривая 2*a*) хорошо видны две ступеньки, соответствующие температуре в зоне реакции и температуре продуктов.

«Двухтемпературный» режим с температурой продуктов, равной температуре в зоне реакции (тип 2*b*), практически идентичен режиму типа 2*a*. Зона химических реакций в данном режиме более узкая, поэтому на температурном профиле явно не выделена температура в зоне реакции.

Режим со снижением температуры после реакционной зоны (тип 2*c*) имеет ряд качественных особенностей. Разрушение в этом ре-

жиме происходит при температуре, близкой к начальной. Наибольший градиент температуры достигается при максимальной концентрации радикалов в окрестности максимальной температуры. Образование продукта реакции продолжается после достижения максимальной температуры в реакционной зоне и сопрово-

Таблица 2

Кривые на рис. 3	Q_B , кДж/моль	Q_R , кДж/моль	T_p , К	v_n , см/с
1	1,84	7,35	162	5,29
2 <i>a</i>	12,87	7,35	206	10
2 <i>b</i>	14,71	3,68	215	6,94
2 <i>c</i>	16,55	0	130	0,089

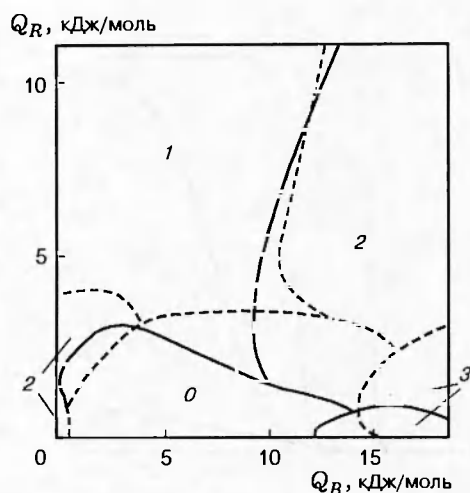


Рис. 4. Области существования различных режимов реакции:

сплошные линии — $Q_s = 0$, штриховые — $Q_s = 1,838$ кДж/моль; 0 — нет решения, 1 — режим с широкой зоной «догорания», 2 — «двухтемпературный» режим, 3 — два режима

ждается снижением температуры. Данный режим является самым медленным из вышечисленных режимов распространения реакции.

На рис. 4 представлены области существования различных режимов в зависимости от тепловых эффектов реакции разложения реагента и образования радикалов. Вообще говоря, такое четкое разделение условно, между областями существуют области перехода. В области 0 не существует режимов, удовлетворяющих граничным условиям задачи. Уменьшение теплового эффекта образования радикалов Q_R в области существования «двухтемпературного» режима (область 2) приводит к росту температуры в зоне реакции и падению температуры продуктов. Таким образом, при снижении Q_R происходит плавный переход от режима типа 2a к режиму 2b и затем 2c.

В области 3 на рис. 4 при одном и том же наборе тепловых эффектов существуют два режима «двухтемпературного» типа с температурой продуктов, равной температуре в зоне реакции (тип 2b) либо меньшей ее (тип 2c), что не удалось обнаружить в линеаризованной задаче. Скорости режимов существующих при одном наборе тепловых эффектов различаются на несколько порядков ($2 \div 6$).

Анализируя полученные решения, можно предложить следующий механизм распространения реакции хлорирования хлористого бу-

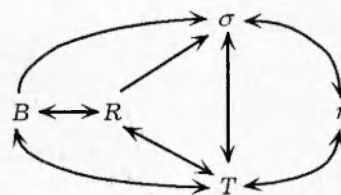


Рис. 5. Схема взаимодействия между различными физико-химическими процессами:

R — накопление радикалов, B — образование продукта, T — изменение температуры, η — рост поврежденности

тила в рамках данной модели. Незначительное увеличение температуры вызывает как рост поврежденности, так и образование радикалов, что приводит к появлению и росту напряжений (температурных, концентрационных, структурных), вновь ускоряющих накопление повреждений. В итоге разрушение оказывается практически безактивационным (см. уравнение (14)). Рост температуры в результате реакции образования радикалов приводит к активации процессов рекомбинации радикалов и образования продукта, происходящих (суммарно) либо с выделением тепла, либо изотермически. Кондуктивный прогрев реагента приводит дальнейшему распространению разрушения и химических реакций по всему образцу. Все процессы, протекающие в системе, взаимосвязаны. Схема взаимодействий в рамках предлагаемой модели представлена на рис. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена математическая модель низкотемпературного хлорирования хлористого бутана. В модели учтено взаимовлияние различных физико-химических процессов (теплопроводность, химическое реагирование, разрушение, деформирование). Проведен численный анализ задачи. Результаты расчетов качественно согласуются с экспериментальными данными. Полученное решение обладает особенностями, присущими автоволновым низкотемпературным реакциям, но не свойственными процессам классического теплового автораспространения фронта. При параметрическом исследовании задачи определены значения тепловых эффектов реакций, при которых возможны два режима распространения реакции с разными скоростями.

Следует отметить, что используемая в модели схема реакций ($A \rightarrow R \rightarrow B$) типич-

на для реакций с образованием промежуточного продукта и цепных реакций. К такому типу реакций относятся и другие пострадиационные низкотемпературные химические превращения, например гидробромирование этилена.

В заключение сделаем некоторые замечания. В общем случае кинетическая функция $\varphi(\eta)$ в уравнении кинетики повреждения, по-видимому, должна быть пропорциональна как $(\eta_p - \eta)$, так и η , поскольку процесс разрушения имеет своеобразный автокаталитический характер — скорость накопления макроповреждений растет с увеличением их числа. Кроме того, более общий кинетический закон должен отражать различные изменения поврежденности — зарождение, накопление повреждений и «схлопывание» трещин или пор.

Подобные замечания можно сделать и по поводу кинетики химической реакции. Например, ускорению накопления радикалов с ростом поврежденности отвечает такой кинетический закон:

$$\frac{dR}{dt} = -k_1\eta(A_p - A) - k_2R,$$

что может привести к совмещению зон реакции и разрушения. Учет диффузии радикалов в твердой матрице, связанной с другими физическими процессами, может привести к расширению реакционной зоны.

В дальнейшем модель можно усовершенствовать с учетом предложенных кинетических законов, включив в рассмотрение фазовый переход при расстекловывании поликристаллической матрицы, что, по-видимому, позволит определить условия перехода от высокоскоростного к низкоскоростному режиму распространения реакции. В этом случае напряжения корректно считать упругими (вернее, псевдоупругими), а характер разрушения — хрупким до температуры стеклования. Некоторые изменения в характере распространения фронта реакции в предложенной модели может внести и учет изменения свойств твердой смеси в ходе химического превращения, в том числе явного изменения плотности.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете (код проекта 95-0-4.3-39).

ЛИТЕРАТУРА

1. Барелко В. В., Баркалов И. М., Гольданский В. И. и др. Высокоскоростные автоволновые режимы превращения в низкотемпературной химии твердого тела // Успехи химии. 1990. Т. LVIV, вып. 3. С. 353–374.
2. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Барелко В. В. и др. Автоволновые процессы распространения низкотемпературных химических реакций, инициируемые хрупким разрушением образца // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261, № 6. С. 1367–1378.
3. Кирюхин Д. П., Можаяев П. С., Барелко В. В. О детонационном механизме автоволновых явлений в криохимических твердофазных процессах // Хим. физика. 1992. Т. 11, № 2. С. 264–268.
4. Бендерский В. А., Мисочко Е. Я., Овчинников А. А. и др. Обнаружение верхнего температурного предела воспламенения в низкотемпературных твердофазных реакциях // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32, вып. 6. С. 423–432.
5. Полуэктов В. А. Теория распространения волны разрушения, обусловленной протеканием экзотермической химической реакции в твердом теле при низких температурах // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285, № 4. С. 936–940.
6. Соболев С. Л. Влияние релаксации теплового потока на автоволновые режимы низкотемпературных химических реакций // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66, № 5. С. 1226–1234.
7. Князева А. Г., Дюкарев Е. А. Стационарная волна химической реакции в деформируемой среде с конечным временем релаксации теплового потока // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 3. С. 37–46.
8. Князева А. Г. Скорость фронта простейшей твердофазной реакции и внутренние механические напряжения // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 1. С. 119–122.
9. Тимохин А. М., Князева А. Г. Режимы распространения фронта реакции в связанной термомеханической модели твердофазного горения // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 6. С. 85–100.
10. Князева А. Г. Введение в локально-равновесную термодинамику физико-химических превращений в деформируемых средах. Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 1996.
11. Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Кинетика низкотемпературного радиационного хлорирования хлористого бутана при расстекловывании матрицы // Химия высоких энергий. 1977. Т. 11, № 6. С. 438–442.
12. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.

13. **Работнов Ю. Н.** Механика деформируемого твердого тела. М.: Наука, 1988.
14. **Боли Б., Уайнер А.** Теория температурных напряжений. М.: Мир, 1964.
15. **Бендерский В. А., Бескровный В. М., Мисочко Е. Я. и др.** Исследование разрушения низкотемпературных реакционноспособных стекол методом светорассеяния // Хим. физика. 1984. Т. 3, № 8. С. 1172–1183.
16. **Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович и др.** М.: Наука, 1980.

Поступила в редакцию 18/VIII 1997 г.