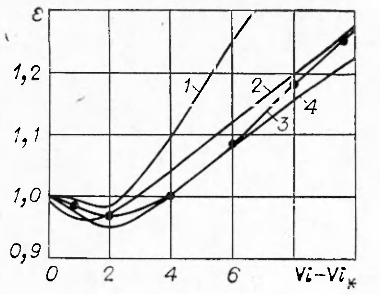

люиова $\mathrm{Vi} - \mathrm{Vi}_*$ пересчитывался по напряжению трения на поверхности горения τ_s по формуле: $\mathrm{Vi} - \mathrm{Vi}_* = \sqrt{8\rho_\infty\tau_s}/(\rho_k v_k)$. Кривая *3* рассчитана по предлагаемой методике, *1* — без учета влияния реакции на турбулентный перенос и влияния пульсаций температуры на эффективную скорость реакции, *2*, *4* — эксперимент [7, 8]. Сравнение кривых показывает, что модель эрозионного горения топлив, учитывающая взаимодействие турбулентности с реакцией, лучше описывает эксперимент.

Поступила в редакцию 22/VIII 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. **Я. Б. Зельдович, О. И. Лейпунский, В. В. Либрович.** Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975.
2. **В. Н. Вилюнов.** Докл. АН СССР, 1961, **136**, 2, 381.
3. **К.-Ю. Чжен.** РТК, 1982, 20, 30.
4. **Г. Н. Абрамович, С. Ю. Крашенинников, А. Н. Секундов.** Турбулентные течения при воздействии объемных сил и неавтомодельности. М.: Машиностроение, 1975.
5. **Турбулентность,** принципы и применение/Под ред. У. Фроста, Т. Моулдена. М.: Мир, 1980.
6. **В. К. Булгаков, А. М. Липанов.** ФГВ, 1983, **19**, 3, 32.
7. **В. Н. Вилюнов, А. А. Дворяшин.** ФГВ, 1971, **7**, 1, 45.
8. **В. Н. Вилюнов, Ю. М. Исаев, А. Т. Кузнецов.** ФГВ, 1981, **17**, 3, 133.

УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА И ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕДАХ

А. К. Колесников

(Пермь)

В настоящее время хорошо известны многочисленные примеры различного рода систем, которые при определенных условиях могут находиться в нескольких стационарных состояниях и переходить из одного состояния в другое гистерезисным образом. В связи с этим упомянем лишь явления воспламенения и потухания при гетерогенном катализе [1] и скачкообразные смены режимов движения при течении жидкостей с нелинейной зависимостью вязкости от температуры [2]. Традиционно в такого рода задачах критические условия перехода с одного равновесного режима на другой определяются из решения стационарной задачи. В данной работе показано, что использование этого метода оправдано только в тех случаях, когда возможно простое решение проблемы устойчивости получающихся режимов, например, с помощью диаграмм Семенова [1]. При исследовании же систем, для которых качественный анализ устойчивости невозможен, определение критических условий гистерезисной смены стационарных режимов должно проводиться совместно с детальным решением соответствующей задачи устойчивости. Ниже такой подход к определению критических условий реализуется при исследовании смены стационарных режимов тепло- и массопереноса в плоском слое двухкомпонентной смеси, состоящей из реагента и пассивного продукта, в которой протекает гомогенная экзотермическая реакция первого порядка. Рассмотрены некоторые вопросы устойчивости тепло- и массопереноса в такой среде, представляющие самостоятельный интерес.

1. Пусть бесконечный слой имеет толщину d и заполнен смесью, состоящей из разлагающегося с тепловыделением реагента и химически инертного продукта. Оба компонента смеси находятся либо в газообразной, либо в жидкой фазе. Мономолекулярная химическая реакция происходит во всем объеме слоя и имеет первый порядок. В соответствии с законом Аррениуса скорость реакции экспоненциально возрастает с температурой. Начало координат выбрано на одной из границ слоя, ось z направлена внутрь слоя перпендикулярно границам. Будем характеризовать состояние смеси концентрацией продукта C и температурой Θ, отсчитываемой от некоторого постоянного значения T_0.

Уравнения, описывающие процессы тепло- и массопереноса в бинарной смеси с реакцией первого порядка в предположении отсутствия конвекции, термодиффузии и диффузионной теплопроводности, в безразмерной форме имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Theta}{\partial t} &= \Delta\Theta + \mathrm{Fk}\,(1-C)\exp\Theta, \\ \mathrm{Le}\,\frac{\partial C}{\partial t} &= \Delta C + \frac{\mathrm{Fk}}{\mu}(1-C)\exp\Theta. \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь t — время; $\mathrm{Fk} = QEd^2k_0\exp(-E/RT_0)/\varkappa RT_0^2$ — параметр Франк-Каменецкого; $\mathrm{Le} = \chi/D$ — число Льюиса; $\mu = DQE/\varkappa RT_0^2$ — безразмерный параметр; Q — тепловой эффект реакции; E — энергия активации; k_0 — предэкспоненциальный множитель; R — универсальная газовая постоянная; $\varkappa$, χ и D — коэффициенты теплопроводности, температуропроводности и диффузии смеси. В качестве единиц измерения расстояния, времени и температуры выбраны соответственно величины d, d^2/χ, RT_0^2/E. При записи уравнений (1) использовано обычное представление экспоненциальных членов [1].

Существование стационарных режимов тепло- и массопереноса в покоящихся реагирующих средах с тепловыми и концентрационными источниками принципиально возможно только в случаях, когда хотя бы на малом участке границы зоны реакции осуществляется отвод тепла и продуктов реакции. Для простоты будем считать в дальнейшем, что на границах слоя поддерживаются постоянные одинаковые температуры и продукт отсутствует, т. е.

$$\text{при } z = 0;\ 1:\ \Theta = 0,\ C = 0. \tag{2}$$

В слое с однородными граничными условиями (2) все тепловые и диффузионные процессы в смеси обусловливаются работой внутренних источников. При $\mu = \infty$ уравнение для концентрации в системе (1) имеет тривиальное решение и задача сводится к уравнению теплопроводности в однородной среде, в которой протекает экзотермическая реакция нулевого порядка, идущая без концентрационных изменений. Решения этого уравнения хорошо известны в теории теплового взрыва [1, 3].

2. Рассмотрим стационарные решения задачи (1), (2), ограничившись наиболее типичным случаем, когда равновесные распределения температуры и концентрации зависят только от поперечной координаты z. Тогда соответствующие профили $\Theta_0(z)$ и $C_0(z)$ будут определяться из нелинейной краевой задачи следующего вида:

$$\Theta_0'' + \mathrm{Fk}\,(1-C_0)\exp\Theta_0 = 0,\quad C_0'' + \frac{\mathrm{Fk}}{\mu}(1-C_0)\exp\Theta_0 = 0, \tag{3}$$

$$\text{при } z = 0;\ 1:\quad \Theta_0 = 0,\ C_0 = 0. \tag{4}$$

Решение задачи (3), (4), ранее численно полученное в [4], показывает, что при однородных граничных условиях температурные и концентрационные распределения подобны $\Theta_0 = \mu C_0$, и независящие от времени режимы тепло- и массопереноса существуют при любых значениях параметра Франк-Каменецкого. Ввиду симметрии граничных условий распределения $\Theta_0(z)$ и $C_0(z)$ достигают максимальных значений Θ_{0m} и C_{0m} в цент-

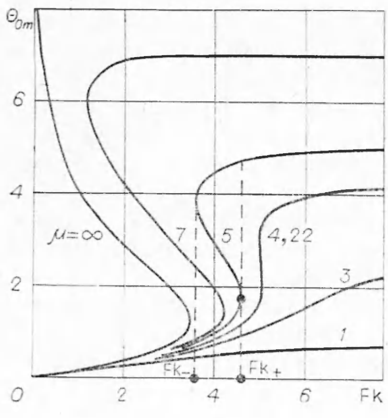

Рис. 1.

ре слоя, и структуру решений можно характеризовать зависимостями $\Theta_{3m}(\mathrm{Fk})$ и $C_{0m}(\mathrm{Fk})$. На рис. 1 показаны графики $\Theta_{0m}(\mathrm{Fk})$ для различных величин μ. При $\mu < 4{,}22$ задача (3), (4) имеет только одно решение. В случае $\mu > 4{,}22$ функция $\Theta_{0m}(\mathrm{Fk})$ становится неоднозначной, и для заданного μ можно указать интервал значений Fk, в котором уравнение имеет три решения. Первое решение с меньшей температурой Θ_{0m} в дальнейшем будем называть низкотемпературным, третье — высокотемпературным. Реализация того или иного режима тепло- и массопереноса зависит от его устойчивости и начального состояния реагента. При $\mathrm{Fk} \to \infty$ кривые $\Theta_{0m}(\mathrm{Fk})$ выходят на асимптоты, связанные с выгоранием химически активного компонента смеси в центре слоя. Если $\mu \to \infty$, соответствующие высокотемпературному режиму значения Θ_{0m} также стремятся к бесконечности, и третье решение теряет физический смысл, два других решения при этом трансформируются в известные из [1] решения задачи Франк-Каменецкого. В предельном случае реакции нулевого порядка ($\mu = \infty$) для $\mathrm{Fk} < 3{,}514$ краевая задача (3), (4) дает два теплопроводных режима; при $\mathrm{Fk} > 3{,}514$ в слое происходит тепловой взрыв.

Скачкообразный переход с низкотемпературного режима на высокотемпературный называется воспламенением, обратный переход — потуханием. Принято считать, что критическими условиями, при которых гистерезисным образом происходят эффекты воспламенения и потухания, являются соответственно значения параметра Fk_+ и Fk_-, отвечающие верхней и нижней границам области существования трех режимов (на рис. 1 эти значения отмечены для $\mu = 5$). Для справедливости такого рассуждения необходимо, однако, чтобы низко- и высокотемпературный режимы были устойчивы во всей области совместного существования.

3. Для исследования устойчивости описанных стационарных решений следует рассмотреть поведение вблизи них малых возмущений температуры и концентрации. Полученные из (1) линеаризованные уравнения для амплитуд $\theta(z)$ и $\eta(z)$ нормальных возмущений, зависящих от времени и координат по закону $\exp[-\lambda t + i(k_1 x + k_2 y)]$, имеют вид

$$\begin{aligned} -\lambda\theta &= (\theta'' - k^2\theta) + \mathrm{Fk}[(1 - C_0)\theta - \eta] \exp \Theta_0, \\ -\lambda L\eta &= (\eta'' - k^2\eta) + \mathrm{Fk}/\mu \cdot [(1 - C_0)\theta - \eta] \exp \Theta_0, \end{aligned} \tag{5}$$

где $\lambda = \lambda_r + i\lambda_i$ — комплексный декремент возмущений; k_1 и k_2 — волновые числа, определяющие периодизм возмущений по осям x и y; $k^2 = k_1^2 + k_2^2$.

На границах слоя возмущения температуры и концентрации исчезают, т. е.

$$\text{при } z = 0;\ 1: \quad \theta = 0,\ \eta = 0. \tag{6}$$

Определение собственных значений $\lambda(\mathrm{Fk}, \mu, \mathrm{Le}, k)$ задачи устойчивости (5), (6) позволяет построить спектры возмущений и найти значения параметров, соответствующие условию кризиса равновесия $\lambda_r = 0$. Устойчивым состояниям отвечают $\lambda_r > 0$, неустойчивым $\lambda_r < 0$.

Прежде чем перейти к обсуждению результатов решения сформулированной задачи, отметим, что в общем случае диаграммы типа диаграмм Семенова для качественного анализа устойчивости рассматриваемой системы неприменимы. Действительно, условием применимости таких диаграмм является возможность графического изображения стационарных состояний и малых отклонений от них на одной плоскости. Равновесные температура и концентрация в данной задаче подобны, и стационарные состояния легко представляются па двумерной диаграмме. Амплитуды же термоконцентрационных возмущений равновесия, как следует из краевой задачи (5), (6), при $\lambda \neq 0$ простым соотношением подобия не связаны, и проследить их эволюцию на плоскости невозможно.

По-видимому, такие же сложности качественного анализа устойчивости с применением диаграмм типа диаграмм Семенова должны возникать и при исследовании аналогичных систем, в которых стационарные состояния описываются двумя и более переменными.

Для численного определения собственных значений линейной краевой задачи (5), (6) применялся метод Рунге — Кутта — Мерсона [5] с пошаговым контролем точности вычислений. Этим методом строились два линейно-независимых частных решения, удовлетворяющих граничным условиям в начале интервала интегрирования. Из требования существования нетривиального решения задачи, для которого выполняются условия па противоположной границе слоя, вырабатывается характеристическое соотношение, определяющее значения λ. При построении спектров декрементов непрерывно проходился весь ряд возможных стационарных состояний, соответствующий непрерывному росту разогрева в центре слоя.

В [6] по этой методике исследованы реакции нулевого ($\mu = \infty$) и первого порядка для газовых смесей, т. е. для $\mathrm{Le} = 0{,}5 \div 2{,}0$.

Из результатов решения задачи (5), (6) следует, что при всех значениях параметров в бесконечном слое наиболее опасными (в смысле максимальности размеров зон неустойчивости) являются плоскопараллельные возмущения с $k = 0$. Для $\mathrm{Le} \leqslant 1$ возмущения температуры и концентрации оказываются монотонными, при $\mathrm{Le} > 1$ в системе появляются осцилляции.

Остановимся вначале на анализе устойчивости смеси в области значений μ, для которых стационарная задача дает одно решение. Расчеты показывают, что для $\mathrm{Le} < 1{,}72$ режимы тепло- и массопереноса устойчивы при любых Fk и $\mu < 4{,}22$. При $\mathrm{Le} > 1{,}72$ устойчивость системы нарушается, на плоскости (Fk, μ) возникает замкнутая зона, в которой развитие колебательных возмущений нарушает стационарный тепло- и массоперенос. Результаты, приведенные па рис. 2, свидетельствуют о том, что размеры этой зоны существенно увеличиваются с ростом числа Льюиса. Для $\mathrm{Le} \sim 100$ (жидкие смеси) в указанной па рисунке области изменения параметров граница неустойчивости близка к приведенной для $\mathrm{Le} = 10$. Как видно из графиков, при $\mathrm{Fk} < 4{,}5$ режимы переноса устойчивы для любых Le и $\mu < 4{,}22$; при малых μ неустойчивость в смеси не возникает.

В случае $\mu > 4{,}22$ с появлением интервала значений Fk, в котором возможны три стационарных режима, вид спектров декрементов значительно усложняется [6]. Расчеты показывают, что второе стационарное решение всегда является полностью неустойчивым относительно возмущений с $k = 0$, а картина неустойчивости первого и третьего решений сильно зависит от Le. Результаты линейного анализа устойчивости удобно здесь представлять зависимостями $\mathrm{Fk}_{\text{кр}}$ от числа Льюиса при $k = 0$, где $\mathrm{Fk}_{\text{кр}}$ — критическое значение параметра Франк-Каменецкого, характеризующее границу устойчивости того или иного режима, при $\mathrm{Fk} = \mathrm{Fk}_{\text{кр}}$ $\lambda_r = 0$. На рис. 3 изображена такая диаграмма устойчивости для низкотемпературного (кривая *1*) и высокотемпературного (кривая *2*) решений при $\mu = 5$, область одновременного существования которых заключена между горизонтальными штриховыми линиями. Сплошными линиями показана граница колебательной неустойчивости решений; штриховка направлена в зоны неустойчивости. Колебательные возмущения ответственны за кризис рассматриваемых стационарных режимов вплоть до достижения соответствующих дискриминантных линий (штриховые кривые па рис. 3), на которых $\lambda_i = 0$, и в дальнейшем к неустойчивости приводят монотонные возмущения.

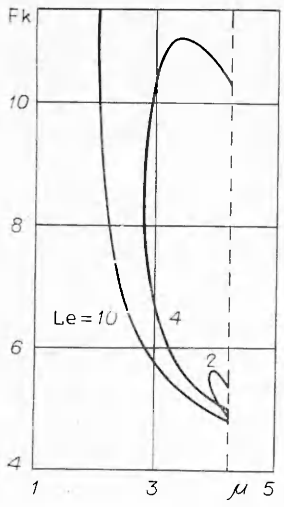

Рис. 2.

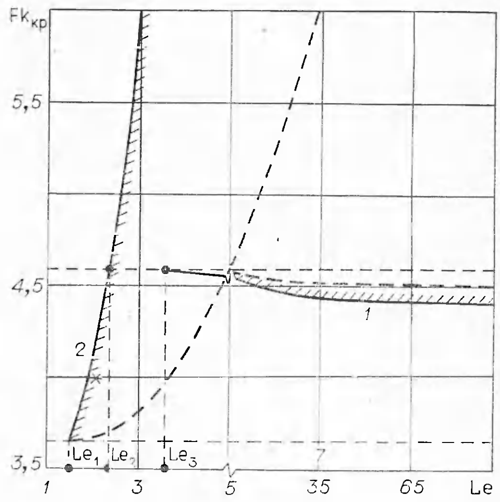

Рис. 3.

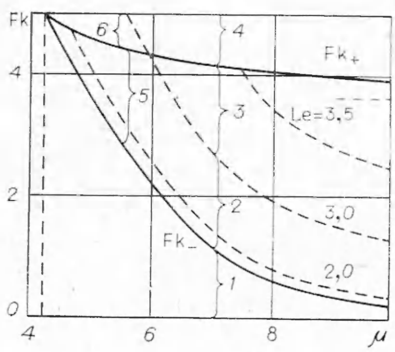

Рис. 4.

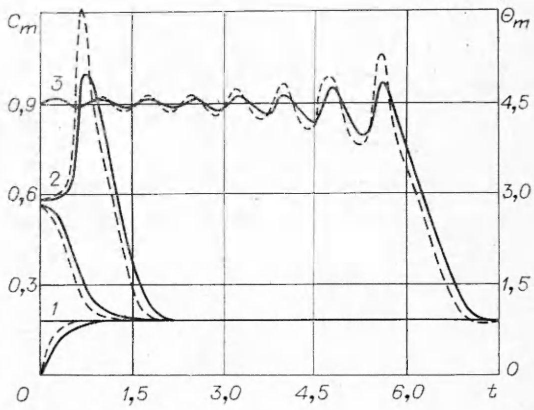

Рис. 5.

Рассмотрим изменение картины устойчивости низко- и высокотемпературного режимов с ростом значений числа Льюиса. Как видно из рис. 3, для $Le < Le_1 = 1{,}47$ оба стационарных режима устойчивы по отношению к малым термоконцентрационным возмущениям. При $Le > Le_1$ появляется быстрорасширяющаяся область значений Le, в которой наступает колебательная неустойчивость третьего решения, и единственным устойчивым состоянием системы оказывается низкотемпературный режим тепло- и массопереноса. При $Le = Le_2 = 2{,}36$ высокотемпературный режим становится неустойчивым во всей зоне совместного существования трех стационарных решений. Дальнейший рост числа Льюиса приводит к тому, что при $Le > Le_3 = 3{,}60$ возникает узкая область неустойчивости и для первого решения. Эта область зарождается при Fk, близких к верхней границе интервала существования низкотемпературного режима, и сохраняется для значений Le, соответствующих жидким смесям ($Le \sim 100$). При $Le > Le_3$, таким образом, в исследуемой системе появляется область значений параметров, в которой, согласно линейной теории устойчивости, стационарный тепло- и массоперенос в реагирующей смеси невозможен.

Диаграммы устойчивости $Fk_{кр}(Le)$, построенные для других $\mu > 4{,}22$, аналогичны диаграмме для $\mu = 5$. Оказывается, что неустойчивость высокотемпературного режима всегда наступает при меньших значениях Le, чем низкотемпературного, причем $Le_3(\mu) > Le_2(\mu)$, т. е. первое решение становится неустойчивым тогда, когда третье решение уже неустойчиво во всей зоне их совместного существования. Заметим также, что граница неустойчивости исследуемых режимов всегда обусловливается колебательными возмущениями и в соответствии с этим при $\mathrm{Le} \leqslant 1$ первое и третье решения устойчивы.

4. Рассмотрим теперь гистерезисные явления в смеси с учетом полученных результатов решения задачи устойчивости. Скачкообразные переходы между низко- и высокотемпературным режимами, соответствующие воспламенению и потуханию, согласно развиваемым представлениям, происходят в случае устойчивости режимов при достижении границ области совместного существования, в случае же неустойчивости одного из режимов при устойчивости другого — в интервале значений параметра Франк-Каменецкого между порогом неустойчивости режима и границей его существования.

Зависимость критических условий воспламенения и потухания от параметров задачи Le и μ показана на рис. 4. Сплошные линии построены по результатам решения стационарной задачи (3), (4). Кривая $\mathrm{Fk}_+(\mu)$ определяет условия воспламенения, кривая $\mathrm{Fk}_-(\mu)$ — потухания. При $\mu = 4{,}22$ зависимости $\mathrm{Fk}_+(\mu)$ и $\mathrm{Fk}_-(\mu)$ совпадают; при $\mu \to \infty$ эффект потухания исчезает, а Fk_+ асимптотически стремится к порогу теплового взрыва в среде с реакцией нулевого порядка (штриховая прямая на рис. 4). Из рисунка видно, что величина $\mu = 10$ в этом смысле является достаточно большой.

Проследим изменение условий воспламенения и потухания, используя диаграмму устойчивости, приведенную на рис. 3. Для смесей, у которых $\mathrm{Le} < \mathrm{Le}_1(\mu)$, нижнее и верхнее равновесные решения устойчивы и критические условия определяются зависимостями $\mathrm{Fk}_+(\mu)$ и $\mathrm{Fk}_-(\mu)$. При $\mathrm{Le}_1(\mu) < \mathrm{Le} < \mathrm{Le}_2(\mu)$ часть высокотемпературного решения оказывается неустойчивой, что приводит к изменению условий потухания. В этом случае срыв системы с третьего решения на устойчивый низкотемпературный режим должен происходить при всех значениях параметра Франк-Каменецкого в интервале $\mathrm{Fk}_-(\mu) \leqslant \mathrm{Fk} < \mathrm{Fk}_{\text{кр}}(\mathrm{Le}, \mu)$. Предел воспламенения для таких значений Le ввиду того, что при $\mathrm{Fk} = \mathrm{Fk}_+(\mu)$ оба режима устойчивы, совпадает с найденным из стационарной задачи. При $\mathrm{Le} \to \mathrm{Le}_2(\mu)$ значения $\mathrm{Fk}_{\text{кр}}(\mathrm{Le}, \mu)$ и $\mathrm{Fk}_+(\mu)$ сближаются, и для $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_2(\mu)$, когда третий режим становится неустойчивым во всей гистерезисной области, верхняя граница зоны потухания и предел воспламенения совпадают. В смесях с $\mathrm{Le} > \mathrm{Le}_2(\mu)$ гистерезисные явления вообще исчезают; этот вывод остается справедливым и при появлении неустойчивости низкотемпературного решения для $\mathrm{Le} > \mathrm{Le}_3(\mu)$.

В качестве примера на рис. 4 для $\mathrm{Le} = 3{,}0$ отмечены характерные области различного поведения исследуемой системы. В области *1* система находится в единственном устойчивом низкотемпературном состоянии; область *2* определяет интервал значений параметра Fk, в котором вследствие неустойчивости высокотемпературного режима в смеси происходит потухание; в области *3* существуют и нижний, и верхний устойчивые режимы тепло- и массопереноса, верхняя граница этой зоны определяет условия воспламенения; в области *4* имеет место единственный устойчивый высокотемпературный режим; в области *5* стационарная задача формально дает три решения, однако устойчиво лишь нижнее, и гистерезисные явления при таких значениях параметров в смеси отсутствуют (в этом отличие областей *5* и *2*); наконец, область *6* соответствует ситуации, когда единственный в системе высокотемпературный режим оказывается неустойчивым. При $\mathrm{Le} > \mathrm{Le}_3(\mu)$ у верхней границы областей типа *5* появляется узкий интервал, где все режимы неустойчивы.

Результаты проведенного анализа показывают, что зона существования гистерезисных явлений с увеличением числа Льюиса резко смещается в область больших значений μ и в жидких смесях, в которых протекает реакция ненулевого порядка, эффекты воспламенения и потухания, по-видимому, невозможны. В предельном случае $\mu \to \infty$ имеют место устойчивое первое и неустойчивое второе решения. Этот результат полностью соответствует известным данным теории теплового взрыва, использующей модель реакции нулевого порядка. Выводы об устойчивости третьего режима переноса ввиду того, что при $\mu \to \infty$ ему отвечают физически нереальные температуры, в рассматриваемом предельном случае носят формальный характер.

В заключение отметим, что вопрос о поведении системы при потере устойчивости того или иного стационарного режима не является очевидным, и для строгого подтверждения сделанных выводов об изменении условий перехода с одного режима на другой в зависимости от их устойчивости необходимо провести решение полных нестационарных уравнений (1) в гистерезисной области.

Вследствие плоскопараллельности наиболее опасных возмущений при решении уравнений (1) можно ограничиться исследованием эволюции состояний смеси, в которых температура и концентрация зависят только от поперечной координаты z, воспользовавшись методом одномерных конечных разностей. Полученные таким путем результаты находятся в полном соответствии с данными линейной теории устойчивости. Приведем здесь лишь наиболее интересный для анализа гистерезисных явлений пример поведения системы, когда в области существования трех решений низкотемпературный режим устойчив, а высокотемпературный частично неустойчив. На рис. 5 показаны зависимости максимальной концентрации C_m (сплошные линии) и температуры Θ_m (пунктирные линии) в центре слоя от времени при $\mathrm{Fk}=4$, $\mu=5$, $\mathrm{Le}=2$ (это состояние отмечено звездочкой на рис. 3) и различных начальных условиях. Цифрами *1—3* обозначены начальные условия, соответствующие трем стационарным решениям. Из представленных графиков следует, что в рассматриваемой ситуации при любых исходных распределениях температуры и концентрации в смеси устанавливается низкотемпературный стационарный режим. Особенно важно показанное на рисунке поведение системы, находящейся в третьем стационарном состоянии при параметрах, практически совпадающих с границей его неустойчивости или верхней границей зоны потухания. В этом случае малые возмущения нарастают, и после колебательного переходного процесса система оказывается в низкотемпературном стационарном состоянии, т. е. происходит эффект потухания.

Полученные в работе результаты показывают, что гистерезисные явления в системах с несколькими стационарными состояниями следует рассматривать параллельно с анализом устойчивости этих состояний. Проведенное исследование свидетельствует о сильной зависимости устойчивости различных режимов тепло- и массопереноса и условий их гистерезисной смены от физических свойств реагирующей смеси.

Поступила в редакцию 27/V 1983,
после доработки — 26/VIII 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. **Д. А. Франк-Каменецкий.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. **А. Г. Мержанов, А. М. Столин.** ПМТФ, 1974, 1, 65.
3. **Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович и др.** Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
4. **А. К. Колесников.**— В кн.: Гидродинамика. Вып. 8. Пермь, 1976.
5. **Дж. Ланс.** Численные методы для быстродействующих вычислительных машин. М.: ИЛ, 1962.
6. **А. К. Колесников.**— В кн.: Гидродинамика. Вып. 10. Пермь, 1977.