СТАЦИОНАРНЫЕ И НЕСТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ДЛЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ЧИСЛАХ ЛЬЮИСА БЕЗ УЧЕТА И С УЧЕТОМ ТЕПЛОПОТЕРЬ

Л. К. Филиппов

(Москва)

Анализ стационарных режимов экзотермической химической реакции без учета теплопотерь ($\varkappa = 0$) проводился рядом исследователей (см. библиографию в [1, 2]). Стационарные режимы не всегда устойчивы и при определенных условиях могут превращаться в нестационарные. Последние могут быть неустойчивыми при больших величинах коэффициентов теплообмена с внешней средой, превышающих критическое значение $\varkappa^*$, и устойчивыми с колебательным характером значений температуры во фронте химической реакции при больших величинах энергии активации химической реакции, превышающих критическое значение α^*. Впервые возможность перехода стационарного режима при больших теплопотерях ($\varkappa \neq 0$) в неустойчивый нестационарный показана в [3].

В работе [4] при наличии теплопотерь ($\varkappa < \varkappa^*$) показано существование нижней границы $m^*(\varkappa)$ для скорости стационарного режима экзотермической химической реакции, т. е. при $m > m^*(\varkappa)$, $\varkappa < \varkappa^*$ стационарный режим устойчив, а при $m < m^*(\varkappa)$, $\varkappa > \varkappa^*$ неустойчив. Возможность перехода стационарных режимов в нестационарные устойчивые с автоколебательным характером при нулевых числах Льюиса ($\mathrm{Le} = 0$) и отсутствии теплопотерь ($\varkappa = 0$) для химической реакции первого порядка и кинетических законов, соответствующих сильному торможению химической реакции нарастающим слоем продуктов, в рамках одномерной модели с помощью численных расчетов показана в работах [5, 6]. Для модели бесконечно узкого фронта концентраций реагирующих веществ при $\mathrm{Le} = 0$, $\varkappa - 0$ в [7, 8] аналитически доказано, что для больших энергий активации $\alpha > \alpha^*$ устойчивые стационарные режимы превращаются в автоколебательные. Анализ диффузионно-тепловой неустойчивости для двумерной модели рассмотрен в работах А. М. Гришина и сотрудников (ссылки на них приведены в монографии [2]).

Переход к одномерной модели, аналогичной системе (1) в данной статье, осуществляется методом профильного осреднения [2]. Диффузионно-тепловая неустойчивость для одномерной и двумерной модели в [2—10] исследована методом малых возмущений [11], т. е. в малом. В данной работе диффузионно-тепловая неустойчивость исследуется с помощью интегральных выражений для избытка энтальпии во фронте волны, т. е. в целом.

Этот метод позволяет для произвольных Le найти аналитические оценки нижней границы скорости, когда стационарный режим переходит в автоколебательный, а также критических значений теплопотерь, превышение которых приводит к переходу стационарного режима в нестационарный.

Автоколебательные режимы не всегда устойчивы и при $\varkappa > \varkappa^*$ могут превращаться в неустойчивые [10]. В настоящей работе из условий равенства в зоне химической реакции при $\tilde{\Theta} \leqslant \Theta \leqslant 1$ дестабилизирующего (интегральный избыток энтальпии) и стабилизирующего (интегральное значение тепловыделения при экзотермической реакции) факторов для произвольных чисел Льюиса при учете и без учета теплопотерь найдена нижняя граница значений скоростей устойчивых стационарных режимов.

В одномерном случае для произвольных значений Le распространение теплового фронта и фронта концентраций реагирующего вещества с учетом теплопотерь описывается системой уравнений

$$c\rho\frac{\partial T}{\partial t_1}=\lambda\frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2}+QW_1(T,\eta)-\varkappa_1(T-T_0),$$
$$\rho\frac{\partial\eta}{\partial t_1}=D\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1^2}+W_1(T,\eta), \tag{1}$$

$$F(T)=\exp(-E/RT),\ W_1(T,\eta)=\rho k(1-\eta)F(T),$$

где ρ, c — плотность и теплоемкость; T — температура; $(1-\eta)$ — относительная концентрация реагирующего вещества; η — глубина превращения; k — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации химической реакции; R — газовая постоянная; λ, D — коэффициенты теплопроводности и диффузии; $\varkappa_1$ — коэффициент теплообмена с внешней средой; Q — тепловой эффект химической реакции. С учетом обозначений

$$\Theta=(T-T_0)/(T^0-T_0),\quad T^0-T_0+Q/c,\quad \alpha=E(RT^0)^{-1},$$
$$\gamma=T_0(T^0-T_0)^{-1},\quad t_1=t\exp(\alpha)/k,$$
$$x_1=x[\lambda(c\rho k)^{-1}\exp(\alpha)]^{1/2},\quad \varkappa=\varkappa_1(c\rho k)^{-1}\exp(\alpha), \tag{2}$$
$$F(\Theta)=\exp[\alpha(\Theta-1)/(\Theta+\gamma)],\quad 0<\Theta\leqslant 1,\quad F(0)=0,$$
$$\mathrm{Le}=cD/\lambda$$

систему (1) запишем в безразмерном виде

$$\frac{\partial\Theta}{\partial t}=\frac{\partial^2\Theta}{\partial x^2}+W-\varkappa\Theta,\quad \frac{\partial\eta}{\partial t}=\mathrm{Le}\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2}+W,\quad W=(1-\eta)F(\Theta) \tag{3}$$

с начальными и граничными условиями

$$\Theta(x,0)=\eta(x,0)=\frac{\partial\Theta(\infty,t)}{\partial x}=\frac{\partial\eta(\infty,t)}{\partial x}=0,\quad \eta(0,t)=1. \tag{4}$$

Система (3) с условиями (4) допускает существование стационарного режима, когда распределение температуры и концентрации зависит от независимой переменной $y=x-mt$ (m — скорость стационарного фронта, подлежащая определению). В стационарном режиме система (3) имеет вид

$$\frac{d^2\Theta}{dy^2}+m\frac{d\Theta}{dy}+W=\varkappa\Theta,\quad \mathrm{Le}\frac{d^2\eta}{dy^2}+m\frac{d\eta}{dy}+W=0. \tag{5}$$

Эту систему уравнений проинтегрируем при

$$\Theta(\infty)=\eta(\infty)=\frac{d\Theta(\pm\infty)}{dy}=\frac{d\eta(\pm\infty)}{dy}=0,\ \eta(-\infty)=1,$$
$$\Theta(-\infty)=1\quad(\varkappa=0),\quad \Theta(-\infty)=0\quad(\varkappa\neq 0). \tag{6}$$

Для экзотермической химической реакции первого порядка с произвольными значениями Le найдем нижнюю границу скорости распространения тепла $m^*(\varkappa)$ $(\varkappa\geqslant\varkappa^*)$, когда стационарный режим превращается в неустойчивый нестационарный. Решая приближенно (5), (6) при произвольных числах Le, найдем выражение для расчета максимальной температуры во фронте тепловой стационарной волны

$$\Theta_m\simeq[1+4\varkappa(m(\varkappa))^{-2}]^{-1/2},\quad \varkappa\neq 0, \tag{7}$$

где $m(\varkappa)$ — скорость тепловой волны. Используя метод [12], получим выражения скорости распространения тепловой волны:

$$[m(\varkappa)]^2\simeq 2\int_0^{\Theta_m}W(\Theta,\varkappa)\,d\Theta,\quad m^2\simeq 2\int_0^1 W(\Theta)\,d\Theta,\quad \varkappa=0. \tag{8}$$

Константу скорости химической реакции, согласно [13], запишем в виде

$$F(\Theta)\simeq\exp[\alpha(\Theta-1)],\quad \varepsilon\leqslant\Theta\leqslant 1,\quad F(\Theta)=0,\quad 0\leqslant\Theta<\varepsilon\quad(\varepsilon\to 0). \tag{9}$$

Большие значения энергии активации α и отсутствие теплопотерь дают приближенное выражение для функции тепловыделения

$$W(\Theta) = (1-\eta) F(\Theta) \simeq \eta'_\Theta(1)(1-\Theta) F(\Theta),$$
$$\eta'_\Theta(1) = \mu^2 + m\mu, \quad \mu = [-m + (m^2 + 4\mathrm{Le})^{1/2}] (2\mathrm{Le})^{-1}. \tag{10}$$

Значение $\eta'_\Theta(1)$ найдено из анализа решений (5), (6) в окрестности точки $\Theta = \eta = 1$. Так как стационарный режим устойчив при малых теплопотерях (см. (15)), то приближенно можно считать, что функции тепловыделений в зоне химической реакции при $\varkappa \neq 0$ мало отличаются от случая отсутствия теплопотерь, т. е. $W(\Theta, \varkappa) \simeq W(\Theta)$. С учетом этого из (8)—(10) после преобразований получим

$$[m(\varkappa)]^2 = 2\alpha^{-2}[\mu^2(\varkappa) + m\mu(\varkappa)] \exp[\alpha(\Theta_m - 1)], \quad m^2 = 2\alpha^{-2}(\mu^2 + m\mu). \tag{11}$$

Отсюда находим, что если $\varkappa = 0$, то

$$m^2 = A + (A^2 + B)^{1/2}, \ A = (1 - \mathrm{Le} - \alpha^2\mathrm{Le})/G, \ B = 2/G,$$
$$G = \alpha^{-2}(1 - \mathrm{Le} - \alpha^2\mathrm{Le}^2/2)^{-1}, \tag{12}$$

а для $m(\varkappa)$ при $\varkappa \neq 0$ уравнение аналогично (12), только величину α в коэффициентах A, B, G необходимо заменить на $\tilde{\alpha} = \alpha \exp[-\alpha/2(\Theta_m - 1)]$. Из (12) получим выражения для скорости в предельных случаях:

$$\mathrm{Le} = 0: \quad m^2 \simeq \sqrt{2}/\alpha,$$
$$\mathrm{Le} = 1: \quad m^2 \simeq 2/\alpha^2, \tag{13}$$
$$\mathrm{Le} > 1: \quad m^2 \simeq 2[\alpha^2\mathrm{Le}]^{-1}.$$

Предельные значения скорости $m^*(\varkappa)$ $(m(\varkappa) < m^*(\varkappa))$ при произвольных значениях Le, когда стационарный режим превращается в неустойчивый нестационарный, можно найти из решения алгебраического уравнения (11). Рассмотрим нахождение $m^*(\varkappa)$ для различных частных случаев. Из (13), заменив α на $\tilde{\alpha}$, получим

$$\mathrm{Le} = 0: \quad m(\varkappa) = m \exp[\alpha/2(\Theta_m - 1)] \simeq m \exp[-\alpha\varkappa/m^2(\varkappa)],$$
$$\mathrm{Le} \geqslant 1: \quad m(\varkappa) \simeq m \exp[-2\alpha\varkappa/m^2(\varkappa)]. \tag{14}$$

Отсюда после преобразований с учетом (13) находим

$$\mathrm{Le} = 0: \quad m^*(\varkappa)/m - e^{-1/2} \simeq 0{,}606, \quad \varkappa^* = m^2(2\alpha e)^{-1} \simeq (\sqrt{2}e\alpha^2)^{-1},$$
$$\mathrm{Le} \geqslant 1: \quad m^*(\varkappa)/m \simeq e^{-1/2}, \quad \varkappa^*(\mathrm{Le}) = m^2(4\alpha e)^{-1} \simeq (2e\alpha^3\,\mathrm{Le})^{-1}. \tag{15}$$

Из (14) следует, что для любых Le величина $m^*(\varkappa)/m$ одинакова и равняется значению, полученному в работе [12]. Предельное значение теплопотерь зависит от чисел Льюиса и весьма существенно уменьшается с увеличением α, так как с ростом α ширина зоны тепловыделения химической реакции быстро уменьшается. В частности, для $\alpha = 10$ $\varkappa^* = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}84 \cdot 10^{-4}$ при $\mathrm{Le} = 0$ и 1 соответственно. Коэффициент $\varkappa^*$ для $0 < \mathrm{Le} < 1$ можно найти из решения уравнения (11). Для расчета скорости движения тепловой волны с учетом предыдущего запишем приближенные выражения

$$m(\varkappa) \simeq m \exp(-\alpha e\varkappa/m^2) \quad (\mathrm{Le} = 0),$$
$$m(\varkappa) \simeq m \exp(-2\alpha e\varkappa/m^2) \quad (\mathrm{Le} \geqslant 1).$$

Из предыдущего анализа следует, что если $\varkappa < \varkappa^*$ и соответственно $m(\varkappa) > m^*(\varkappa)$, то тепловая волна экзотермической химической реакции будет устойчивой. Однако вопрос о характере устойчивого режима остается открытым, так как он может быть стационарным или автоколебательным. Распределение температуры тепловой волны, описываемое системой (5), (6), не всегда стационарное. Впервые предположение об одномерной неустойчивости при избытке энтальпии высказывалось в работе [14]. В [5] отмечалось, что полный избыток энтальпии в стационарном фронте является дестабилизирующим фактором, который может приводить к переходу стационарного режима в нестационарный автоколебательный. Однако физико-химический анализ процесса показал, что дестабилизирующее действие оказывает не полный избыток энтальпии, а только избыток в областях $\widetilde{\Theta} \leqslant \Theta \leqslant 1$ $(\varkappa = 0)$ и $\widetilde{\Theta} \leqslant \Theta \leqslant \Theta_m$ $(\varkappa \neq 0)$ $\left(\widetilde{\Theta}(y_1)\right.$ — температура в точке y_1, в которой величина тепловыделения максимальна, т. е. $\left.\frac{dW(y_1)}{dy} = 0\right)$.

С учетом обозначений (2) рассмотрим локальный ΔH^0 и интегральный ΔH избытки энтальпии. Значение ΔH^0, равное разности энтальпии в данной точке стационарного фронта и удельной энтальпии исходного вещества, запишем в виде

$$\Delta H^0 = \Theta - \eta.$$

Интегральный избыток энтальпии (дестабилизирующий фактор)

$$\Delta H = \int_{-\infty}^{y_1} (\Theta - \eta)\, dy \quad (\varkappa = 0),$$
$$\Delta H(\varkappa) = \int_{y_2}^{y_1} (\Theta - \eta)\, dy, \ \ \Theta_m = \Theta(y_2), \ \ \eta(y_2) \simeq 1 \ \ (\varkappa \neq 0). \tag{16}$$

При $\varkappa = 0$ из (5), (6) имеем $\Theta \geqslant \eta(\mathrm{Le} \geqslant 1)$, $\Theta < \eta(\mathrm{Le} < 1)$, а в случае $\mathrm{Le} \geqslant 1$, $\varkappa = 0$ из (16) следует $\Delta H < 0$, т. е. дестабилизирующий фактор отсутствует. Поэтому при $\mathrm{Le} \geqslant 1$, $\varkappa = 0$ стационарный режим всегда устойчив и нижняя граница для скорости отсутствует, т. е. $m^* = 0$. Однако из приведенного ниже анализа ясно, что стационарный режим всегда устойчив, если $\mathrm{Le} > \mathrm{Le}^*$ $(\mathrm{Le}^* < 1)$.

Как указывалось ранее, избыток энтальпии $(\Delta H(\varkappa) > 0)$ может быть причиной неустойчивости стационарного режима экзотермической реакции и перехода в автоколебательный режим. Для реализации же устойчивого стационарного режима необходим другой фактор, стремящийся стабилизировать стационарный режим при случайном изменении параметров в зоне химической реакции. Физико-химический анализ процесса показал, что стабилизирующим фактором является количество тепла, выделяющегося в зоне химической реакции в случае $\widetilde{\Theta} \leqslant \Theta \leqslant 1$ для $\varkappa = 0$ и $\widetilde{\Theta} \leqslant \Theta \leqslant \Theta_m$ для $\varkappa \neq 0$, т. е.

$$R(m, \varkappa) = \int_{y_1}^{y_2} W dy, \quad \widetilde{\Theta} = \Theta(y_1), \quad R(m) = \int_{-\infty}^{y_2} W dy. \tag{17}$$

Действительно, случайное увеличение (уменьшение) скорости, как показано ниже (см. (18)), приводит к росту (уменьшению) R, что влечет за собой увеличение (уменьшение) потока тепла из зоны $\widetilde{\Theta} \leqslant \Theta \leqslant \Theta_m$ химической реакции, понижение (увеличение) температуры в зоне реакции и, как следствие, уменьшение (увеличение) m. Стабилизирующее действие R возрастает вместе с m. Найдем R из первого уравнения (5) с учетом (17) после интегрирования

$$R(m, \varkappa) \simeq m\left(1 - \widetilde{\eta}\right) - \mathrm{Le}\frac{d\widetilde{\eta}}{dy}, \quad R(m) = m\left(1 - \widetilde{\eta}\right) - \mathrm{Le}\frac{d\widetilde{\eta}}{dy}. \tag{18}$$

Величина $(W - \varkappa\Theta)$ удобна для грубой предварительной верхней оценки критических предельных значений $\widetilde{\varkappa}^*$ (при $\varkappa \geqslant \widetilde{\varkappa}^*$ стационарный режим превращается в неустойчивый нестационарный). Действительно, для существования устойчивого стационарного режима функция $(W - \varkappa\Theta)$ должна быть положительной: $W \geqslant \varkappa\Theta$, $0 \leqslant \Theta \leqslant \Theta_m$. Если $W(\Theta^0, \widetilde{\varkappa}^*) = \widetilde{\varkappa}^*\Theta^0$, то стационарный режим переходит в нестационарный неустойчивый. Для определения Θ^0 запишем дополнительное соотношение

$$\frac{dW(\Theta^0, \tilde{\varkappa}^*)}{d\Theta} = \tilde{\varkappa}^*.$$

Из системы двух предыдущих уравнений, используя различные априорные оценки для $\eta(\Theta)$, находятся Θ^0, $\tilde{\varkappa}^*$. Зависимость $\eta(\Theta, \mathrm{Le}, \varkappa)$ (Le, $\varkappa$ — параметры) определяется из системы (5), (6) методом стрельбы [15].

Проанализируем условия существования устойчивого стационарного режима для различных ситуаций.

$\varkappa = \mathrm{Le} = 0$. Критическое значение m^* (нижний предел возможных значений скорости устойчивого стационарного режима) получим из условия

$$R[m^*(\varkappa), \varkappa] = \Delta H[m^*(\varkappa), \varkappa]. \tag{19}$$

С учетом (16), (18) из (19) найдем

$$(m^*)^2 = (1-\tilde{\Theta})/(1-\tilde{\eta}), \quad \varkappa = \mathrm{Le} = 0. \tag{20}$$

Из (5), (6) получим

$$\frac{d\eta}{d\Theta} = (1-\eta)\,F(\Theta)\,[m^2(\Theta-\eta)]^{-1}. \tag{21}$$

В точке $\tilde{\Theta}(y_1)$, $\tilde{\eta}(y_1)$ имеем

$$\frac{dW(y_1)}{dy} = 0, \quad \tilde{\Theta} = \Theta(y_1), \quad \tilde{\eta} = \eta(y_1),$$

поэтому

$$\frac{d\eta(\tilde{\Theta})}{d\Theta} = -\varkappa(1-\tilde{\eta}), \quad \tilde{\eta} = \eta(\tilde{\Theta}). \tag{22}$$

В окрестности точки $\tilde{\Theta}$, $\tilde{\eta}$ из уравнений (9), (21), (22) следует

$$1-\tilde{\eta} = 1-\tilde{\Theta} + (\alpha m^2)^{-1}\exp(-x), \quad x = \alpha(1-\tilde{\Theta}). \tag{23}$$

Приближенное решение уравнения (21) ищем в аналогичном виде, т. е.

$$1-\eta = 1-\Theta + (1-\Theta)\,m^{-2}\exp[g(1-\Theta)], \quad g = \mathrm{const}. \tag{24}$$

Сравнивая (23), (24), находим

$$g/\alpha = -1-(\ln x)/x, \quad \exp[g(1-\tilde{\Theta})] = \exp(-x)/x. \tag{25}$$

Продифференцируем по Θ уравнение (24) и найдем в точке $\tilde{\Theta}$ величину $\frac{d\eta(\tilde{\Theta})}{d\Theta}$. Сравнивая ее с аналогичной из (22), с учетом (25) найдем

$$(m^*)^2 = \exp(-x)[x(1-x)]^{-1}(2x-1+\ln x).$$

Объединяя уравнения (23), (25), после преобразований получим

$$(m^*)^2 = 1-\exp(-x)/x.$$

Из решения двух предыдущих уравнений находим $x^* = 0{,}728$, $m^* = 0{,}58$.

Объединяя уравнения (8)—(10), (24), (25), запишем выражение для определения критического значения энергии активации

$$(\alpha^*)^2 = 2(m^*)^{-2}[1+(m^*)^{-2}(2+\ln x/x)^{-2}]. \tag{26}$$

Отсюда находим: $\alpha^* \simeq 3{,}63$. В работе [5] численным анализом решений (5), (6) получено несколько большее значение α_0^*. Отличие α^* от α_0^* по-видимому, объясняется тем, что при $\alpha \to \alpha^*$ пульсации скорости малы и возрастают при увеличении α ($\alpha > \alpha^*$). Поэтому численным способом находятся только такие α_0^*, при которых автоколебательные пульсации скорости достаточно велики и больше, чем случайные флуктуации скорости, возникающие при численном интегрировании системы (3), (4) по разностным схемам для этой системы. При $\alpha < \alpha^*$ и соответственно $m > m^*$ (m^* — нижняя граница возможных скоростей для устойчивых стационарных режимов) стационарные режимы экзотермической химической реакции устойчивые, а при $\alpha > \alpha^*$ реализуются нестационарные автоколебательные режимы.

$\varkappa = 0$, $\mathrm{Le} \neq 0$. Критическая величина m^* найдена из (19). Решая (16), (18), получим

$$(m^*)^2 = (1 - \tilde{\Theta})/(1 - \tilde{\eta}) - \mathrm{Le} + \mathrm{Le} \cdot m (1 - \tilde{\eta})^{-2} \frac{d\tilde{\eta}}{dy}. \tag{27}$$

В окрестности точек $\tilde{\Theta}$, $\tilde{\eta}$ из второго уравнения (5) запишем

$$\mathrm{Le} \frac{d^2 \tilde{\eta}}{dy^2} + m \frac{d\tilde{\eta}}{dy} + (1 - \tilde{\eta}) \exp(-x) = 0.$$

Отсюда после преобразований находим

$$\frac{d\tilde{\eta}}{dy} = -\lambda (1 - \tilde{\eta}), \quad \lambda = \{-m + [m^2 + 4\mathrm{Le} \exp(-x)]^{1/2}\}/(2\mathrm{Le}). \tag{28}$$

Из систем (5), (28) после преобразований получим

$$\frac{d\tilde{\eta}}{d\Theta} = \lambda [m (\tilde{\Theta} - \tilde{\eta})/(1 - \tilde{\eta}) + \lambda \mathrm{Le}]^{-1}.$$

Сравнивая (22) и (28), запишем

$$1 - \tilde{\eta} = [1 - \tilde{\Theta} + \lambda (\alpha m)^{-1}] \cdot (1 + \lambda \mathrm{Le}/m)^{-1}. \tag{29}$$

Приближенное решение системы (5) ищем в виде

$$1 - \eta = (1 - \Theta)[1 + a \exp(s(1 - \Theta))] \cdot (1 + \lambda \mathrm{Le}/m)^{-1}, \quad s = \mathrm{const},$$
$$a = -1 + (1 + \lambda \mathrm{Le}/m)(\mu^2 + m\mu), \quad \mu = [-m + (m^2 + 4\mathrm{Le})^{1/2}]/(2\mathrm{Le}). \tag{30}$$

Константа a определяется из условий равенства величин $\frac{d\eta\,(\Theta = \eta = 1)}{d\Theta}$, полученных из системы (5) и уравнения (30). Решая (29), (30), находим

$$s/\alpha = x^{-1} \ln [\lambda (mxa)^{-1}], \quad \exp [s(1 - \tilde{\Theta})] = \lambda (mxa)^{-1}. \tag{31}$$

Дифференцирование по Θ уравнения (30) дает в точке $\tilde{\Theta}$ значение $\frac{d\eta\,(\tilde{\Theta})}{d\Theta}$. Сравнивая эту величину с аналогичной из (29) и учтя (31), получим

$$x - 1 = \lambda (mx)^{-1} \{1 - x + \ln [\lambda (xma)^{-1}]\}. \tag{32}$$

Согласно формулам (27), (28), (30),

$$(m^*)^2 = (1 + \lambda \mathrm{Le}/m)[1 + \lambda (mx)^{-1}]^{-1} - \mathrm{Le}(1 + m\lambda). \tag{33}$$

Решая систему (32), (33) при $m = m^*$, можно найти $m^*(\mathrm{Le})$. Обобщая (8)—(10), (30), (31), получим уравнение для определения $\alpha^*(\mathrm{Le})$ в виде

$$[\alpha^*(\mathrm{Le})]^2 = 2[m^*(\mathrm{Le})]^2 [\mu^2 + m^*(\mathrm{Le}) \mu]. \tag{34}$$

Значение μ в (34) находится с помощью выражения (10) при замене m на $m^*(\mathrm{Le})$. С помощью метода итераций [15] из (32), (33) можно с учетом (34) при любых значениях чисел Льюиса найти $\alpha^*(\mathrm{Le})$ или верхнюю границу энергии активации, при которой стационарный режим устойчив (при $\alpha > \alpha^*(\mathrm{Le})$ стационарный режим превращается в автоколебательный). Из (33), (34) следует, что $\alpha^*(\mathrm{Le})$ быстро возрастает с увеличением Le и при $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}^*$ $\alpha^*(\mathrm{Le}^*) \to \infty$. Анализ алгебраической системы (32), (33) показывает, что при $m^*(\mathrm{Le}) \to 0$ $x \to 1$ ($x \leqslant 1$) и

$$\mathrm{Le}^* \simeq 1 - \exp(-x) \simeq 1 - e^{-1} = 0{,}632, \tag{35}$$

что соответствует случаю отсутствия нижней границы скорости тепловой волны, т. е. $m^*(\mathrm{Le}^*) = 0$. Таким образом, если $\mathrm{Le} \geqslant \mathrm{Le}^*$, стационарный режим устойчив для любых α.

Расчет численных значений скорости распространения тепловой волны стационарного режима, согласно [12], выполнен по выражению (8). В работе [12] показано, что уравнение (8) позволяет найти нижнюю границу истинного значения скорости распространения тепловой волны, т. е. $m < m_0$. Скорость m_0 можно найти численным интегрированием (3), (4) или (5), (6) методом стрельбы [15]. В [3] с помощью численного интегрирования системы (3), (4) показано, что для больших значений энергии активации $m \to m_0$. В частности, при $\alpha \geqslant 4{,}5$ различие между m и m_0 составляет $\sim 10\%$ и при увеличении α оно уменьшается. При больших значениях энергий активации рационально использовать выражение для верхней границы скорости тепловой волны $\tilde{m}$, т. е.

$$m < m_0 < \tilde{m}, \quad \tilde{m} = 2\sqrt{b}. \tag{36}$$

Величина $\tilde{m}$ методом мажорантной функции получена в работе [16], где показано, что Θ_0 находится из решений алгебраического уравнения

$$dW(\Theta_0)/d\Theta = W(\Theta_0)/\Theta_0,$$

а $b^2 = W(\Theta_0)/\Theta_0$. Величину Θ_0, строго говоря, можно определить, если априорно известна зависимость $\eta(\Theta)$. Однако для оценок $\tilde{m}$ используются различные приближенные решения системы (5). Следует отметить, что для кинетики сложных экзотермических реакций выражение (36) оказывается удобным при нахождении качественных зависимостей скорости тепловой волны от параметров процесса горения.

$\varkappa \neq 0$, $\mathrm{Le} = 0$. Критическое значение $m^*(\varkappa)$ (нижний предел возможных значений скорости устойчивого стационарного режима при наличии теплопотерь) найдем из условий (19). С учетом (16), (18) при $\varkappa \neq 0$

$$[m^*(\varkappa)]^2 = (\Theta_m - \tilde{\Theta})(1 - \tilde{\eta})^{-1}\{1 - \varkappa[m^*(\varkappa)]^{-2}\}. \tag{37}$$

Для вычисления двойного интеграла в (16) приближенно считаем, что $\Theta(y) \simeq \Theta_m \exp(-my)$, поэтому $\int\limits_{y_1}^{y_2}\int\limits_{y}^{\infty} \Theta(x)dxdy \simeq (\Theta_m - \tilde{\Theta})/m^2(\varkappa)$. Так как значения $\varkappa$ достаточно малы, то из (7) следует

$$\Theta_m \simeq 1 - 2\varkappa[m(\varkappa)]^{-2}.$$

С учетом этого соотношения, выражения (20) и обозначения (23) уравнение (37) запишем в виде

$$[m^*(\varkappa)]^2 = m^2\{1 - \varkappa b^0[m^*(\varkappa)]^{-2}\}, \quad b^0 = \alpha/x^* + 1.$$

Откуда

$$2[m^*(\varkappa)/m]^2 = 1 + [1 - 4\varkappa b^0/m^2]^{1/2}. \tag{38}$$

Предельные величины тепловыделений $\varkappa_0^*$ и скорости $m^*(\varkappa_0^*)$, при которых стационарный режим переходит в автоколебательный, находятся из условий того, что подрадикальное выражение в (38) положительное. Отсюда с учетом (13), (15) получим

$$\begin{gathered} m^*(\varkappa_0^*)/m = 1/\sqrt{2} \simeq 0{,}707, \\ \varkappa_0^* = m^2[4(\alpha/x^* + 1)]^{-1} \simeq (4\alpha^2)^{-1}. \end{gathered} \tag{39}$$

Представляет интерес сравнить величины $\varkappa^*$ и $\varkappa_0^*$. Из (39), (15) следует, что при $\mathrm{Le} = 0$ $\alpha^* = 3{,}63$, $x^* = 0{,}728$

$$\varkappa_0^*/\varkappa^* \simeq \alpha^* e[2(\alpha^*/x^* + 1)]^{-1} \simeq 0{,}82. \tag{40}$$

Таким образом, при $\mathrm{Le} = 0$ и $\varkappa \neq 0$ стационарный режим существует, если $0 \leqslant \varkappa \leqslant \varkappa_0^*$. В случае $\varkappa_0^* \leqslant \varkappa \leqslant \varkappa^*$ реализуется автоколебательный режим, а при $\varkappa > \varkappa^*$ автоколебательный режим превращается в неустойчивый.

$\varkappa \neq 0$, Le $\neq 0$. Аналогично предыдущему для чисел Льюиса, отличных от нуля, величину $m^*(\varkappa, \mathrm{Le})$ (нижнего предела возможных значений скорости устойчивого стационарного режима) найдем из формулы (19) с учетом (16), (18), (28), (29)

$$[m^*(\varkappa, \mathrm{Le})]^2 = (\Theta_m - \tilde{\Theta})(1 - \tilde{\eta})^{-1}\{1 - \varkappa[m^*(\varkappa, \mathrm{Le})]^{-2}\} - \\ - \mathrm{Le}[1 + \lambda m^*(\varkappa, \mathrm{Le})]. \quad (41)$$

Значение λ находится из (28) при замене m на $m^*(\varkappa, \mathrm{Le})$. Так как величины $\varkappa$ достаточно малы, а $\Theta_m \simeq 1 - 2\varkappa[m^*(\varkappa, \mathrm{Le})]^{-2}$, применяя уравнение (33), после преобразований запишем (41) в виде

$$[m^*(\varkappa, \mathrm{Le})]^2 = -\mathrm{Le}[1 + \lambda m^*(\varkappa, \mathrm{Le})] + A^2\{1 - \varkappa g^0[m^*(\varkappa, \mathrm{Le})]^{-2}\}, \quad (42)$$

$$g^0 = 1 + \alpha/x, \quad A^2 = [m^*(\mathrm{Le})]^2 + \mathrm{Le}[1 + m^*(\mathrm{Le})] = \\ = [1 + \lambda \mathrm{Le}/m^*(\mathrm{Le})]\{1 + \lambda[x/m^*(\mathrm{Le})]^{-1}\}^{-1}.$$

Анализ решений (42) дает предельное значение скорости $m^*(\varkappa_0^*(\mathrm{Le}))$, при которой стационарный режим переходит в автоколебательный

$$m^*(\varkappa_0^*(\mathrm{Le})) = -3\lambda\,\mathrm{Le}/8 + [(3\lambda\,\mathrm{Le}/8)^2 + (A^2 - \lambda)/2]^{1/2}, \quad (43)$$

$$\varkappa_0^*(\mathrm{Le}) = (1/g_0)[m^*(\varkappa_0^*(\mathrm{Le}))]^2\{1 - A^{-2}[(m^*(\varkappa_0^*(\mathrm{Le})))^2 + \\ + \mathrm{Le}(1 + \lambda m^*(\varkappa_0^*(\mathrm{Le})))]\}^{-1}. \quad (44)$$

С помощью выражений (43), (44) можно найти значения $m^*(\varkappa_0^*(\mathrm{Le})), \varkappa_0^*(\mathrm{Le})$ для различных Le. В частности, с учетом (13) для $\mathrm{Le} \lesssim 1$ при $1 \gtrsim \mathrm{Le}^* > \mathrm{Le} \gg 2/\alpha^2$ из (43), (44) имеют место оценки

$$m^*(\varkappa_0^*(\mathrm{Le}))/m^*(\mathrm{Le}) \simeq 0{,}75, \quad \varkappa_0^*(\mathrm{Le}) \simeq \sqrt{2}\,(4\alpha^4)^{-1}. \quad (45)$$

Представляет интерес сравнить предельные теплопотери $\varkappa_0^*(\mathrm{Le})$ и $\varkappa^*(\mathrm{Le})$. Из (15), (45) находим, что при $0 < \mathrm{Le} \leqslant \mathrm{Le}^* \lesssim 1$

$$\varkappa_0^*(\mathrm{Le})/\varkappa^*(\mathrm{Le}) \simeq \sqrt{2}\,(2\alpha)^{-1} \quad (46)$$

и уменьшается с увеличением α. В частности, при $\alpha \simeq 3{,}63$ отношение (46) равно 0,2. Сравнивая (40), (46), видим, что отношение теплопотерь при увеличении Le от нуля до единицы быстро уменьшается при увеличении энергии активации. Аналогично (35) найдем оценки $\mathrm{Le}^*(\varkappa_0^*)$. Анализ алгебраической системы (43), (44) с учетом (13), (33), (45) показывает, что при $m^*(\varkappa_0^*) \to 0$ $x \to 1$ и

$$\mathrm{Le}^*(\varkappa_0^*) \simeq 1 - 0{,}75\exp(x) \simeq 0{,}724. \quad (47)$$

Сравнивая (35) и (47), видим, что $\mathrm{Le}^*(\varkappa_0^*)$ несколько больше Le^* при отсутствии теплопотерь.

Таким образом, в случае $0 < \mathrm{Le} < \mathrm{Le}^*(\varkappa_0^*)$ и $\varkappa \neq 0$ стационарный режим существует при $0 < \varkappa \leqslant \varkappa_0^*(\mathrm{Le})$. Когда $\varkappa_0^*(\mathrm{Le}) \leqslant \varkappa \lesssim \varkappa^*(\mathrm{Le})$, реализуется автоколебательный режим, а при $\varkappa > \varkappa^*(\mathrm{Le})$ — неустойчивый нестационарный. В случае $\mathrm{Le} > \mathrm{Le}^*(\varkappa)$ для любых величин α имеет место стационарный режим, если $0 \leqslant \varkappa \leqslant \varkappa^*(\mathrm{Le})$, а когда $\varkappa > \varkappa^*(\mathrm{Le})$, для любых α имеет место нестационарный неустойчивый режим.

Выше проанализированы стационарные и нестационарные режимы для экзотермической химической реакции первого порядка. Используя рассмотренные методы, можно исследовать условия реализации стационарных и нестационарных режимов для экзотермических химических реакций произвольного порядка, а также провести анализ экзотермических химических реакций различного порядка со сложной многостадийной кинетикой при различных числах Льюиса без учета теплопотерь и при их наличии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович и др.** Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
2. **А. М. Гришин, В. М. Фомин.** Сопряженные и нестационарные задачи механики реагирующих сред. Новосибирск: Наука, 1984.
3. **J. B. Zeldovich, G. I. Barenblatt.** Comb. Flame, 1959, 3, 61.
4. **Я. Б. Зельдович.** ЖЭТФ, 1941, **11**, 1, 159.
5. **К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов.** ФГВ, 1971, **7**, 1, 19.
6. **А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова, А. Г. Мержанов и др.** ФГВ, 1973, 9, 5, 613.
7. **Б. В. Новожилов.** Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973.
8. **B. J. Matkowsky, G. I. Sivashinsky.** SIAM, Appl. Math., 1978, 35, 3, 464.
9. **К. Г. Шкадинский, М. И. Лебедева.** ФГВ, 1975, 11, 4, 530.
10. **К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин.**— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
11. **Г. И. Барнеблатт, Я. Б. Зельдович, А. Г. Истратов.** ПМТФ. 1968, 1, 156.
12. **Я. Б. Зельдович.** ЖФХ, 1948, **22**, 1, 27.
13. **Д. А. Франк-Каменецкий.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1966.
14. **B. Lewis, G. Elbe.** J. Chem. Phys., 1934, **2**, 8, 537.
15. **Н. Н. Калиткин.** Численные методы. М.: Наука, 1978.
16. **Л. К. Филиппов.** Докл. АН СССР, 1984, **277**, 2, 310.

Поступила в редакцию 23/VIII 1984,
после доработки — 11/V 1985

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ОДНОСТАДИЙНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В. С. Берман

(Москва)

Начиная с классических работ [1—3], вопросу устойчивости распространения стационарных фронтов одностадийных химических реакций посвящено большое количество исследований, некоторые из которых обсуждаются в [4]. В последнее время получен ряд интересных результатов, обобщающих ряд утверждений предыдущих работ, подробное рассмотрение которых приведено в обзорах [5, 6].

Проводились исследования устойчивости как в «большом» (полагалось, что начальное распределение концентрации в некотором смысле существенно отличается от стационарного бегущего решения [1, 4—8]), так и в «малом», когда начальное возмущение слабо отличается от стационарного решения [4, 9, 10].

Основной результат, полученный в этой области,— впервые отмеченный в [9] факт, что в ряде случаев краевая задача линеаризованного уравнения для возмущений не имеет положительных собственных чисел, что соответствует устойчивости фронта реакции. Собственное число $\lambda = 0$ всегда есть решение задачи. Это свойство — следствие инвариантности выражения, описывающего стационарную волну, относительно сдвига по пространственной координате, а линеаризация его для возмущений является «уравнением в вариациях». Следовательно, в силу теоремы Пуанкаре [11] одно из решений будет производным по координате от решения нелинейной задачи. На основе этого факта и теоремы о нулях собственных функций [12, 13] в [9] показано, что это решение для ряда кинетических функций и скоростей распространения волны реакции соответствует максимальному собственному числу ($\lambda = 0$), поэтому все остальные собственные числа имеют отрицательную действительную часть и, следовательно, приводят к устойчивости. Нулевое собственное значение соответствует сдвигу образующегося решения относительно начального стационарного распределения.

Представляет интерес провести исследование спектра линеаризованной задачи для возмущений как при устойчивости, так и при неустой-