

Таким образом, порядок выполнения «срезок» констант скоростей химических реакций может быть, вообще говоря, различным. Он определяет структуру теплового фронта. Но в подавляющем большинстве реальных процессов тепловой фронт настолько крутой, что в этой крутизне практически и заключена вся его структура. В таких случаях можно обойтись единой температурой «срезки» для всех констант скоростей химических реакций. Для рассматриваемого примера это означает, что функция $\frac{\partial^2 G}{\partial \Theta_s \partial \mu}(\Theta_s, \mu)$, определяющая поверхность (9), слабо зависит от параметра μ , поэтому все его допустимые значения практически равновероятны. Следовательно, из всех траекторий, образующих двумерное многообразие, можно выбрать ту, которая из особой точки приходит на грань куба. Такое приближение облегчает анализ и позволяет, используя метод узких реакционных зон [1], получить простую оценку максимальной температуры во фронте

$$\frac{k_{10}}{(1 - \sigma\omega)^2} e^{\Theta_s} \approx (Q_1 + Q_2) x_0 + Q_2 (1 - y_0) \nu \frac{k_{10}}{k_{20}} e^{(1-\nu)\Theta_s}. \quad (10)$$

Скорость распространения фронта определяется из (5). Здесь необходимо напомнить, что при исходной нормировке в качестве опорной температуры выбрана входная, так что Θ_s — безразмерный перепад температуры между максимальной и входной. При $k_{20} \rightarrow \infty$ (вторая стадия протекает мгновенно, и фактически остается одна реакция $A_0 \rightarrow A_2$, протекающая со скоростью W_1) из (10) получается известная формула [3], определяющая максимальную температуру во фронте при протекании одной реакции с адиабатическим разогревом, равным $Q_1 + Q_2$. Из (10) также видно, что при протекании двух последовательных экзотермических реакций неучет стадийности процесса приводит к занижению максимальной температуры во фронте.

Поступила в редакцию 27/VII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 1, 27.
2. А. П. Алдушин, В. Д. Луговой, А. Г. Мержанов и др. Докл. АН СССР, 1978, 243, 6, 1434.
3. О. В. Киселев, Ю. Ш. Магрос. ФГВ, 1980, 16, 2, 25.

ОБ ОДНОЙ ОСОБЕННОСТИ ФРОНТАЛЬНЫХ ЯВЛЕНИЙ В СИСТЕМАХ С ГИСТЕРЕЗИСОМ

В. И. Быков, К. Г. Шкадинский
(Красноярск)

Исследования последнего времени показали возможность существования в реальных системах достаточно сложных зависимостей скорости реакции от различных параметров. Обнаружены зависимости стационарной скорости реакции от температуры T гистерезисного типа [1—3]. При этом функциональная зависимость скорости реакции от T имеет область неоднозначности и в отдельных точках меняется скачком, что отвечает быстрому переходу системы с одного стационарного состояния на другое. При теоретическом анализе фронтальных явлений в химически реагирующих системах до сих пор рассматривались однозначные зависимости скорости реакции — функция источника в соответствующем диффузионном уравнении была однозначной функцией своего аргумента [4, 5]. В настоящей работе рассматривается источник гистерезисного типа и показывается, что ситуация в данном случае качественно отличается от

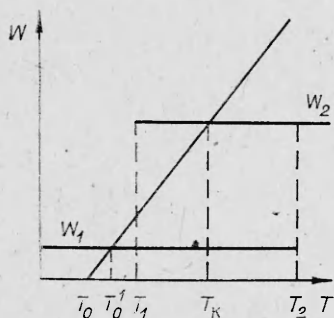


Рис. 1.

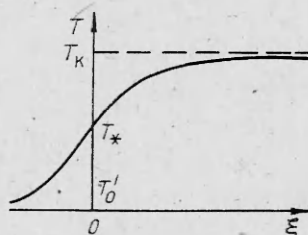


Рис. 2.

обычной. В зависимости скорости волны фронта от параметра появляется нулевое плато, размер которого определяется размером соответствующего гистерезиса.

Рассмотрим упрощенную одномерную модель, описывающую волновые явления

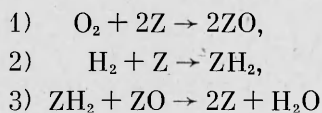
$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho QW(T) - \alpha(T - T_0), \quad (1)$$

где t — время; x — длина; ρ — плотность; c — теплоемкость; λ — коэффициент теплопроводности; W , Q — скорость реакции и ее тепловой эффект; α — коэффициент, характеризующий интенсивность теплообмена ($\alpha > 0$); T_0 — начальная температура (или температура холодильника). Предполагаем, что зависимость $W(T)$ имеет гистерезисный характер (рис. 1), т. е. существуют такие значения T_1 , T_2 , что при $T < T_1$ скорость $W(T) = W_1$, при $T > T_2$ $W(T) = W_2$, а если $T_1 \leq T \leq T_2$, то зависимость $W(T)$ двузначна. Существование двух ветвей W_1 и W_2 функции $W(T)$ может быть легко проинтерпретировано, например, наличием множественности стационарных состояний в реакции, наблюдаемая температурная зависимость $W(T)$ которой рассматривается.

Возможность указанной зависимости $W(T)$ покажем на простом примере. Пусть реакция протекает в три стадии:



Схема (2) может быть проиллюстрирована механизмом окисления водорода на катализаторе Z :



при постоянстве парциальных давлений реагентов O_2 , H_2 , H_2O в газовой фазе. Стационарные состояния для схемы (2) определяются из системы нелинейных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} 2k_1z^2 - k_3x_1x_2 &= 0, \\ k_2z - k_3x_1x_2 &= 0, \\ z + x_1 + x_2 &= 1, \end{aligned} \quad (3)$$

где k_1 , k_2 , k_3 — константы скоростей реакций (2), имеющие аррениусовский характер зависимости от температуры: $k_i(T) = k_i^0 \exp(-E_i/RT)$; $z = 1 - x_1 - x_2$; x_1 , x_2 — стационарные степени покрытия поверхности катализатора свободными (активными) местами и промежуточными соеди-

нениями X_1, X_2 . Скорость реакции для (2) определяется как

$$W = k_3 x_1 x_2, \quad (4)$$

т. е. предполагается, что продукт выделяется в третьей стадии. Согласно (3), в стационарном состоянии $W = k_2 z$. Как показано в [6], система (3) имеет два граничных стационарных состояния ($x_1 = 0, x_2 = 1$ и $x_1 = 1, x_2 = 0$) с нулевой скоростью реакции ($W_1 = 0$) и при

$$k_3 (2k_1 - k_2)^2 > 8k_1 k_2^2 \quad (5)$$

допускает еще два внутренних стационарных состояния с ненулевой скоростью реакции (4)

$$W_2 = k_2^2 / 2k_1. \quad (6)$$

Критическое значение температуры T_1 , при котором появляется ненулевая скорость реакции (6), определяется из равенства, соответствующего (5). На практике часто от температуры зависит лишь константа скорости третьей стадии k_3 , а k_1, k_2 от T не зависят. Поэтому W_2 от T не зависит и $W(T)$ имеет вид, указанный на рис. 1. Правда, гистерезис $W(T)$ при изменении температуры в данном примере неограничен — две ветви W_1 и W_2 существуют при всех $T > T_1$. Однако при достаточно больших T необходимо учитывать обратимость стадий 1), 2) в схеме (2), что приведет к ограниченности гистерезиса, т. е. будет существовать такая температура T_2 , что при $T > T_2$ $W(T) = W_2$ [7].

В общем случае гистерезисный характер источника $f(u)$ в уравнении типа реакция + диффузия

$$u_t' = u_{xx}'' + f(u) \quad (7)$$

может появиться при сочетании в расширенной системе быстрых и медленных переменных. Так, если рассматривается система

$$\begin{aligned} u_t' &= u_{xx}'' + F(u, v), \\ \varepsilon v_t' &= G(u, v), \end{aligned} \quad (8)$$

то при $\varepsilon = 0$ зависимость $v(u)$, при которой $G(u, v) = 0$, вообще говоря, может быть неоднозначной, а тем самым будет неоднозначной функция $f(u)$ в укороченной системе (7). Здесь не рассматриваются вопросы обоснования предельного перехода от (8) к (7) при $\varepsilon \rightarrow 0$, а сразу постулируется гистерезис в зависимости $f(u)$.

В описываемой интерпретации роль G в (8) играет система (3) и содержательный смысл модели (1) может быть следующий. Бесконечная каталитическая нить находится в реакторе с газом с температурой стенки T_0 . Предполагается достаточно малая тепловая инерционность нити, и ее температура практически совпадает с температурой газа. Диффузии реагентов вдоль длины нити x нет, а теплопередачу лимитирует лишь конечная теплопроводность газа. На катализаторе идет реакция с нелинейным механизмом (2), допускающим возможность ее осуществления в двух устойчивых стационарных состояниях с существенно разными скоростями реакции. Данная ситуация укладывается в рамки общей модели (8) или в ее приближенный вариант (7) — в настоящем случае (1).

Для (1) решения в форме бегущей волны определяются из уравнения

$$\omega c_p T_\xi' = \lambda T_{\xi\xi}'' + \rho Q W(T) - \alpha (T - T_0), \quad (9)$$

где ω — скорость волны. Для предельных по ξ значений волны (рис. 2), согласно диаграмме Семенова (см. рис. 1), имеем

$$T_0' = T_0 + \frac{\rho Q}{\alpha} W(T_0'), \quad (10)$$

$$T_R = T_0 + \frac{\rho Q}{\alpha} W(T_R). \quad (11)$$

В случае, когда $W(T)$ кусочно-постоянна (см. рис. 1), значения T_0, T_R

определяются явным образом:

$$T'_0 = T_0 + \frac{\rho Q}{\alpha} W_1, \quad T_K = T_0 + \frac{\rho Q}{\alpha} W_2.$$

Сама волна описывается выражениями

$$T = T'_0 + Ae^{v_1 \xi}, \quad -\infty < \xi \leq 0,$$

$$T = T_K + Be^{v_2 \xi}, \quad \infty > \xi \geq 0,$$

$$v_{1,2} = \frac{\omega c \rho}{2\lambda} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega c \rho}{2\lambda}\right)^2 + \frac{\alpha}{\lambda}},$$

для которых условия сопряжения в точке T_* имеют вид

$$T'_0 + A = T_* = T_K + B, \quad Av_1 = Bv_2.$$

Причем для рассматриваемого релейного вида $W(T)$ (см. рис. 1)

$$T_* = T_2, \quad \text{если } T_K \geq 2T_2 - T'_0,$$

$$T_* = T_1, \quad \text{если } T_K \leq 2T_1 - T'_0.$$

В общем случае параметры волны определяются из уравнений (10), (11) и равенства соответствующих площадей на диаграмме Семенова. Из условий сопряжения определяются константы A , B и скорость волны ω . Так, из равенства $T'_0 v_1 + B v_2 = T_K v_1 + B v_1$ получаем

$$B = \frac{v_1 \rho Q}{(v_1 - v_2) \alpha} [W(T_K) - W(T'_0)],$$

значит,

$$T_* = T_K + \frac{\rho Q}{\alpha} (W(T_K) - W(T'_0)) \frac{v_1}{v_2 - v_1}.$$

Так как $v_1/(v_2 - v_1) = -(1/2) - y$, где

$$y = \frac{c \rho \omega / \alpha}{2 \sqrt{\frac{\alpha}{\lambda} + \left(\frac{c \rho \omega}{2\lambda}\right)^2}},$$

$$T_* = T_K - \rho Q / \alpha \cdot [W(T_K) - W(T'_0)] (1/2 + y).$$

Скорость волны определяем из выражения

$$\omega = \pm \frac{4\lambda y}{c \rho} \sqrt{\frac{\alpha}{\lambda(1 - 4y^2)}}.$$

Зависимость ω от T_0 (при малых α) приведена на рис. 3. Начальные и конечные точки зависимости $\omega(T_0)$ соответствуют теории КПП [8]. Гистерезисный характер источника в уравнении (1) проявляется в наличии на графике $\omega(T_0)$ характерного нулевого плато — участка независимости скорости волны реакции $\omega = 0$ от T_0 . Размер его определяется характером гистерезиса, в данном случае он равен величине $T_2 - T_1$. При изменении α меняется область существования фронта по параметру T_0 : с ростом α область существенно сужается, но не более чем до размера плато. Последнее обстоятельство дает качественное отличие от случая с однозначным источником, когда при достаточно больших α фронта нет.

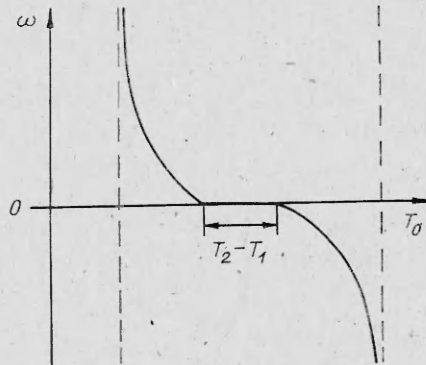


Рис. 3.

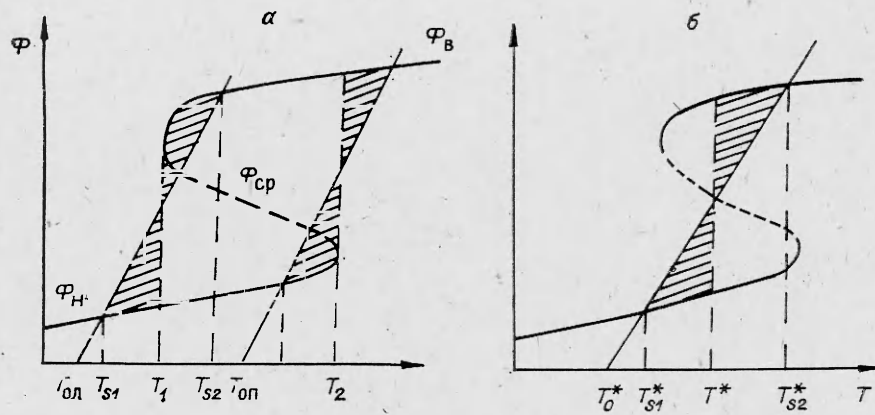


Рис. 4.

В системе с гистерезисом фронтальные явления всегда будут иметь место даже при сколь угодно больших α (при соответствующих значениях T_0).

Приведем соображения, показывающие, что стационарная волна с нулевой скоростью распространения ω (стоячий фронт) является устойчивой структурой. Рассмотрение проведем для уравнения

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \Phi(T) - b(T - T_0), \quad (12)$$

где источник $\Phi(T)$ имеет вид простого гистерезиса (рис. 4, а). Пусть $\Phi_в$, $\Phi_ср$, $\Phi_н$ — соответственно верхняя, средняя и нижняя однозначные ветви функции $\Phi(T)$. Обозначим через $T_{ол}$ такое значение T_0 , что

$$\int_{T_{s1}}^{T_1} [\Phi_н(T) - b(T - T_{ол})] dT + \int_{T_1}^{T_{s2}} [\Phi_в(T) - b(T - T_{ол})] dT = 0. \quad (13)$$

Соотношение (13) означает равенство заштрихованных областей на рис. 4, а. Здесь T_{s1} и T_{s2} — стационарные точки:

$$\Phi_н(T_{s1}) = b(T_{s1} - T_{ол}),$$

$$\Phi_в(T_{s2}) = b(T_{s2} - T_{ол}),$$

T_1 — точка перехода с верхней ветви $\Phi(T)$ на нижнюю. Аналогично определим $T_{оп}$, которое отвечает тому же значению параметра b . Соответствующая геометрическая иллюстрация дана на рис. 4, а.

Для систем с гистерезисом типична картина, когда $T_{ол} < T_{оп}$, т. е. существует отрезок $[T_{ол}, T_{оп}]$ значений T_0^* , для которых найдется такое T^* ($T_1 < T^* < T_2$), что (см. рис. 4, б)

$$\int_{T_{s1}^*}^{T^*} [\Phi_н(T) - b(T - T_0^*)] dT + \int_{T^*}^{T_{s2}^*} [\Phi_в(T) - b(T - T_0^*)] dT = 0. \quad (14)$$

Таким образом, при наличии гистерезиса можно подобрать для любого T_0^* ($T_{ол} < T_0^* < T_{оп}$) такие начальные данные $T(x, 0) = T_н(x)$, которые в точке $x = 0$ удовлетворяют уравнению бегущей волны (9), отвечающему (12), имеют значение $T(0, 0) = T^*$ и, в силу равенства интегралов (14), нулевую скорость распространения. Например, все точки $x > 0$ соответствуют верхней устойчивой ветви $\Phi(T)$, а все точки $x < 0$ — нижней ветви $\Phi(T)$. Так как фронт имеет нулевую скорость, то с течением времени не возникает трудностей, связанных с неоднозначностью $\Phi(T)$. Ведь для каждой точки x всегда выбирается одно значение $\Phi(T)$,

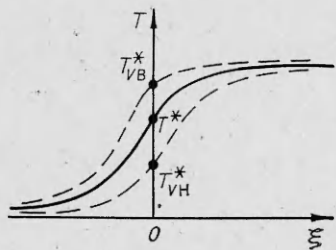


Рис. 5.

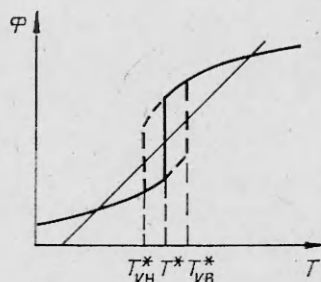


Рис. 6.

именно то, которое она имела в предыдущий момент времени. Для T , где $\Phi(T)$ однозначна, этого вопроса выбора нет.

Покажем теперь устойчивость описанного выше стоячего фронта. Пусть $T_{ст}(x)$ — стационарная волна с нулевой скоростью и $T_{ст}(0) = T^*$ (рис. 5). Допустим, что $T_v(x)$ — достаточно малое возмущение $T_{ст}(x)$. При этом все точки $x > 0$ остались в зоне действия верхней ветви гистерезиса $\Phi_v(T)$, а $x < 0$ — в области притяжения $\Phi_n(T)$. Рассмотрим, как на это возмущение отреагирует источник (рис. 6). В этом случае будет нарушено интегральное равновесие (14) и скорость $\omega \neq 0$. Следовательно, повышение температуры ($T_v > T_{ст}$) вызывает движение фронта, при котором низкотемпературный режим вытесняет высокотемпературный. При понижении температуры ($T_v < T_{ст}$) возникает перемещение фронта, при котором высокотемпературный режим вытесняет низкотемпературный. Вытеснение одного режима другим происходит до тех пор, пока система не вернется в исходное состояние с нулевым интегральным соотношением типа (14). Значит, стационарный фронт с нулевой скоростью перемещения в системе с гистерезисом устойчив. Описанная выше динамика перестройки структуры фронта происходит и при достаточно сильном различии начальных данных от установившегося температурного распределения.

Заметим, что при анализе стационарного фронта достаточно было рассмотрения лишь уравнения (7) без анализа условий возникновения гистерезисного вида источника. Однако уже при исследовании устойчивости возникает необходимость рассмотрения и подсистемы быстрых движений в расширенной системе (8). Так, при анализе переходных процессов нужно задавать: в окрестности притяжения какой устойчивой ветви гистерезиса лежат начальные распределения температур и соответствующие им значения переменных «быстрой» подсистемы. Здесь рассмотрен простейший случай, когда эта подсистема имеет триггерный характер, т. е. допускает лишь два устойчивых стационарных состояния. Интересные динамические эффекты могут быть получены, когда источник в (7) является не триггером, а осциллятором. В этом случае с необходимостью нужно рассматривать уже не одно уравнение (7), а полную систему (8).

Таким образом, в данном сообщении дана простая модель (1) фронтальных явлений в системе с гистерезисом. Показано, что неоднозначность функции источника системы (1) приводит к появлению в графике зависимости скорости волны реакции от T_0 характерного пологого участка — нулевого плато, отвечающего нулевым скоростям распределения фронта реакции. Размер его соответствует размеру гистерезиса. Рассмотренный случай кусочно-постоянной функции источника позволяет выписать основные характеристики волны реакции в явном виде. Для источника более общего вида описан алгоритм приближенного определения этих характеристик. Рассмотрена устойчивость стационарной структуры фронта с нулевой скоростью распространения. Подобный анализ может быть проделан для источника с гистерезисом более сложной топологической структуры.

Поступила в редакцию 6/II 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Барелко, А. Г. Мержанов.— В кн.: Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. М.: Наука, 1977.
2. М. Г. Слинько, Г. С. Яблонский. Там же.
3. V. I. Vykov, G. S. Jablonskii. Int. Chem. Eng., 1981, 21, 1, 142 (Errata in Int. Chem. Eng., 1981, 21, 4, 715):
4. А. С. Диканский. Уравнения диффузии с нелинейной кинетикой. Деп. ВИНТИ. НИИЦ АН СССР, Пущино, 1979.
5. А. И. Вольперт. Волновые решения параболических уравнений. Препринт ОИХФ АН СССР. Черногоровка, 1983.
6. В. И. Быков, Г. С. Яблонский. Кинетика и катализ, 1977, 18, 5, 1305.
7. В. И. Быков, Г. С. Яблонский, В. И. Елохин. Кинетика и катализ, 1979, 20, 4, 1029.
8. А. П. Колмогоров, И. Г. Петровский, И. С. Пискунов.— В кн.: Теория горения и взрыва. М.: Наука, 1981.

РАЗВИТИЕ ПУЗЫРЯ В ЖИДКОСТИ ПРИ НАЛИЧИИ ИСТОЧНИКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин

(Москва)

При работе криогенного оборудования возможны ситуации, при которых горючие материалы могут контактировать с жидким кислородом или обогащенным кислородом жидким воздухом. При таком контакте может произойти зажигание гетерогенной смеси. Выделяющиеся при этом газовые продукты образуют в жидкости полость, которая начинает пульсировать в жидкости с генерацией ударных волн. В литературе рассмотрены только случаи развития очага горения жидкого взрывчатого вещества (горит само ВВ) [1] и определены условия воспламенения пузыря в жидком ВВ [2]. В настоящей работе рассмотрена задача о развитии пузыря в жидкости при наличии в нем источника газовой выделении (возникающего, например, в результате горения) ограниченного времени действия.

Пусть в неограниченном объеме жидкости в момент времени $t=0$ начинает работать источник газовой выделении постоянной мощности I (г/с). Радиальное движение невязкой несжимаемой жидкости, окружающей сферическую полость, заполненную газом, описывается уравнениями Эйлера и неразрывности в сферической системе координат с началом в центре полости

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{1}{\rho_{ж}} \frac{\partial p}{\partial r}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial v}{\partial r} + 2 \frac{v}{r} = 0, \quad (2)$$

где v — скорость движения жидкости в радиальном направлении; r — текущий радиус; p — давление; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости; t — время.

Для описания параметров газа, находящегося в полости, привлечем уравнения состояния, сохранения массы и энергии в форме, приведенной в [1]

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = I, \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V c_v \rho T dV = I c_p T_0 - p \frac{dV}{dt}, \quad (5)$$

где V — объем полости; m и μ — масса газа и его средняя молекулярная