

8. Горение натурального твердого топлива/Под ред. А. Б. Резнякова. Алма-Аата: Наука, 1968.
9. А. М. Головин, В. Р. Песочин, И. Я. Толмачев. ФГВ, 1982, 18, 2.
10. Ф. А. Вильямс. Теория горения. М.: Наука, 1971.
11. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. Таблицы интегралов сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1962.
12. В. А. Каменщиков, Ю. А. Пластинин, В. М. Николаев и др. Радиационные свойства газов при высоких температурах. М.: Машиностроение, 1971.
13. С. П. Детков, А. Н. Береговой. ИФЖ, 1974, XXVII, 5.
14. Л. М. Биберман, М. Б. Железняк и др. Изв. АН СССР. МЖГ, 1979, 3.
15. М. Б. Железняк, В. И. Зателенин и др. ТВТ, 1981, 5.

## ТЕПЛОВОЙ ФРОНТ В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ПРОТЕКАНИИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

О. В. Киселев, Ю. Ш. Матрос  
(Новосибирск)

В предлагаемой работе описывается метод исследования процесса распространения теплового фронта при протекании сложных реакций в одном из простейших вариантов — две последовательные реакции.

Как известно, профиль установившегося теплового фронта не является точным решением соответствующих стационарных уравнений. Однако, так «подправить» коэффициенты этих уравнений (и, очевидно, это можно сделать неединственным образом), что решение новой системы уравнений будет описывать структуру установившегося теплового фронта. При этом, конечно, возникает вопрос о том, какое отношение имеет такая структура к теплому фронту, получающемуся в результате установления при решении динамической задачи.

В случае протекания одной реакции коэффициенты уравнений «подправляются» методом «срезки» константы скорости химической реакции. Этот имеющий ясный физический смысл метод предложен в [1], а обоснование выбора искусственно вводимого параметра — температуры «срезки» — дано в работе [2]. Выбор этого параметра должен осуществляться таким образом, чтобы внутренние характеристики теплового фронта и в первую очередь скорость его распространения были нечувствительны (с заданной точностью) к изменениям параметра в некоторой допустимой области его значений.

При протекании сложных реакций естественно также воспользоваться методом «срезки» константы скорости химической реакции для построения структуры установившегося теплового фронта. Но в этом случае констант несколько и имеются различные варианты метода «срезки».

Простейшее описание процессов тепло- и массопереноса в слое катализатора при протекании в нем реакций по схеме



имеет вид (квазигомогенная модель адиабатического слоя)

$$\begin{aligned} \Theta_\tau &= \Theta_{\xi\xi} - \Theta_\xi + Q_1 W_1 + Q_2 W_2, \\ \sigma x_\tau &= -x_\xi + W_1, \quad \sigma y_\tau = -y_\xi + W_2, \\ \xi &= -\xi_0: \Theta_\xi - \Theta = 0, \quad x = 0, \quad y = 0, \\ \xi &= \xi_0: \Theta_\xi = 0, \\ t = 0: \Theta &= \Theta^0(\xi), \quad x = x^0(\xi), \quad y = y^0(\xi), \end{aligned}$$

где  $\Theta = (T - T_0)/bT_0$ ;  $x = (C_{00} - C_0)/C^0$ ;  $y = (C_2 - C_{20})/C^0$ ;  $x^0 = C_{00}/C^0$ ;  $y^0 = C_{20}/C^0$ ;  $C^0 = C_{00} + C_{10} + C_{20}$ ;  $b = RT_0/E_1$ ;  $\xi = l/av$ ;  $\xi_0 = L/2av$ ;  $\tau = t/a(\epsilon + (1 - \epsilon)\rho_R c_R/\rho_r c_r)$ ;  $a = \lambda/\rho_r c_r v^2$ ;  $\sigma = [\epsilon + (1 - \epsilon)\epsilon_3]/[\epsilon + (1 - \epsilon)\rho_R c_R/\rho_r c_r] < 1$ ;  $Q_j = q_j C^0/\rho_r c_r b T_0$ ;  $W_1 = K_1(\Theta)(x_0 - x)$ ;  $W_2 = K_2(\Theta)[1 - (x_0 - x) - (y_0 + y)]$ ;  $v_j = E_j/E_1$ ;  $K_j(\Theta) = ak_{j0} \exp[v_j \Theta/(1 + b\Theta)]$ ;  $T$ ,  $T_0$  — температура

слоя и на входе в слой катализатора;  $C_i, C_{i0}$  — концентрация  $i$ -го реагента в слое и на входе в слой;  $q_j$  — тепловой эффект  $j$ -й стадии;  $c_r, c_k$  и  $\rho_r, \rho_k$  — средние теплоемкости и плотности газовой смеси и твердой фазы;  $\varepsilon, \varepsilon_s$  — пористости слоя и зерна катализатора;  $v$  — скорость потока газовой смеси в слое катализатора;  $\lambda$  — эффективный коэффициент теплопроводности твердой фазы;  $l, L$  — продольная координата и длина слоя катализатора;  $t$  — время;  $E_j$  — энергия активации;  $R$  — газовая постоянная;  $k_{j0}$  — предэкспоненциальные множители, соответствующие опорной температуре  $T_0$ .

Решение в виде теплового фронта ищется в предположении бесконечно большой длины слоя катализатора ( $\xi_0 = \infty$ ) и в системе координат, связанной с движущимся фронтом,

$$r = \xi - \omega\tau, \quad \tau' = \tau,$$

где  $\omega = [\varepsilon + (1 - \varepsilon)\rho_k c_k / \rho_r c_r] v_j / v$ , а  $v_j$  — скорость распространения фронта. Тогда структура установившегося теплового фронта должна удовлетворять стационарной системе уравнений

$$\Theta'' - (1 - \omega)\Theta' + Q_1 W_1 + Q_2 W_2 = 0, \quad (1)$$

$$(1 - \sigma\omega)x' = W_1, \quad (1 - \sigma\omega)y' = W_2, \quad (2)$$

с условиями

$$\begin{aligned} r \rightarrow -\infty: \Theta' - \Theta \rightarrow 0, \quad x \rightarrow 0, \quad y \rightarrow 0, \\ r \rightarrow +\infty: \Theta' \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (3)$$

В первой части этой работы определяется область допустимых значений параметра  $\omega$  и показывается, что тепловой фронт может существовать лишь тогда, когда при  $r \rightarrow +\infty$  его структура определяется состоянием детального термодинамического равновесия.

Уравнения (1), (2) имеют линейный интеграл

$$\Theta' - (1 - \omega)\Theta + (1 - \sigma\omega)(Q_1 x + Q_2 y) = A,$$

где  $A$  — константа интегрирования. В силу условий (3) при  $r \rightarrow -\infty$   $A - \omega\Theta = (\Theta' - \Theta) + (1 - \sigma\omega)(Q_1 x + Q_2 y) \rightarrow 0$ , поэтому, если  $\omega = 0$ , то  $A = 0$ , а если  $\omega \neq 0$ , то  $\Theta \rightarrow A/\omega$  и в силу тех же условий (3)  $\Theta' \rightarrow A/\omega$  при  $r \rightarrow -\infty$ . Последние два предела могут существовать одновременно, если только  $A = 0$ . Таким образом, в системе (1), (2) первое уравнение можно заменить на уравнение первого порядка

$$\Theta' = (1 - \sigma\omega)[\delta(\omega)\Theta - Q_1 x + Q_2 y], \quad (4)$$

где  $\delta(\omega) = (1 - \omega)/(1 - \sigma\omega)$ , а условие  $\Theta' - \Theta \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow -\infty$  расщепляется на два:  $\Theta' \rightarrow 0$  и  $\Theta \rightarrow 0$ , если  $\omega \neq 0$ .

В фазовом пространстве естественно выделить физический объем  $\Phi$ , т. е. область переменных  $(\Theta, x, y)$ , в которой они обладают следующим смыслом: размерные значения концентраций веществ  $A_0, A_1, A_2$  неотрицательны — это так называемый многогранник реакции

$$\Phi_0 = \{(x, y): x_0 - x \geq 0; \quad y_0 + y \geq 0; \quad (x_0 - x) + (y_0 + y) \leq 1\},$$

а абсолютная температура положительна, т. е.  $\Theta > -1/b$ , тогда

$$\Phi = (-1/b, \infty) \times \Phi_0.$$

Если  $\omega = 1/\sigma$ , то из (2) следует, что  $W_j = 0$ , т. е. химическое превращение веществ отсутствует и задача теряет смысл.

Если  $\omega > 1/\sigma$ , то в области  $\Phi_0$   $x(r) < x_0$ ,  $y(r) < 1 - y_0$ ,  $x'(r) < 0$  и  $y'(r) < 0$ , поэтому при конечном значении  $r$  траектория любого решения системы (4), (2), начинающаяся в области  $\Phi$ , выйдет из нее по одной из компонент:  $x$  или  $y$ .

Если  $\omega < 1/\sigma$ , то область  $\Phi_0$  инвариантна, т. е. любое решение (4), (2), компоненты  $x, y$  которого начинаются в области  $\Phi_0$ , таково, что  $x, y$  остаются в этой области. Но область  $\Phi_0$  ограничена и в ней  $x'(r) > 0$

и  $y'(r) > 0$ , поэтому существуют конечные пределы при  $r \rightarrow +\infty$  функций  $x(r)$  и  $y(r)$ , содержащиеся в замкнутой области  $\Phi_0$ . Этими пределами могут быть лишь значения  $x = x_0$ ,  $y = 1 - y_0$ , при которых  $W_1 = W_2 = 0$ .

В таком случае из (4) следует, что

$$\delta(\omega) \lim_{r \rightarrow +\infty} \Theta(r) = \delta(\omega) \Theta_s = Q_1 x_0 + Q_2(1 - y_0). \quad (5)$$

Если  $\omega = 1$ , то  $\delta(\omega) = 0$ , тогда  $Q_1 x_0 + Q_2(1 - y_0) = 0$ . Это равенство, вообще говоря, не выполняется, а если и выполняется (когда  $Q_1$  и  $Q_2$  разных знаков), то такая ситуация неустойчива относительно возмущения входных параметров  $x_0$  и  $y_0$ . Итак, при  $\omega < 1/\sigma$  и  $\omega \neq 1$  система (4), (2) имеет единственную особую точку, к которой сходится решение при  $r \rightarrow +\infty$ , если оно описывает структуру теплового фронта. Ясно, что значение  $\Theta_s$ , определенное равенством (5), должно быть больше  $-1/b$ , так как в противном случае решение выходит из области  $\Phi$ .

Рассмотрим метод «срезки». Каждому допустимому значению параметра  $\omega$  или, что удобнее, связанному с ним взаимно однозначно в силу (5) параметру  $\Theta_s$ , можно поставить в соответствие решения системы уравнений (4), (2), выходящие из особой точки  $(\Theta_s, x_0, 1 - y_0)$  внутрь физического объема фазового пространства  $\Phi$  при изменении  $r$  в направлении  $r \rightarrow -\infty$ . Если  $\omega < 1/\sigma$ , то при убывании  $r$  траектория любого решения (4), (2) выходит из области  $\Phi$  по компонентам  $x, y$  (т. е. фактически  $[x(r), y(r)]$  выходит из области  $\Phi_0$ ). Поэтому условия (3) при  $r \rightarrow -\infty$  не выполняются и точного решения исходная задача не имеет. Однако существует такое значение  $r = r_1$ , при котором  $x(r_1) = 0$ ,  $y(r_1) = y_1 > 0$  (или  $x(r_1) = x_1 > 0$ ,  $y(r_1) = 0$ ), а  $\Theta(r_1) = \Theta_1$ . Тогда, если  $\Theta_1 < \Theta(r)$  при  $r > r_1$ , то делается «срезка» константы скорости химической реакции, ответственной за изменение функции  $x(r)$  или  $y(r)$ , т. е. предполагается, что

$$K_1(\Theta) = 0 \text{ (или } K_2(\Theta) = 0 \text{) при } \Theta < \Theta_1.$$

Траектория решения продолжается для значений  $r < r_1$ , при  $x(r) \equiv 0$  (или  $y(r) \equiv 0$ ). Пусть значение  $r_2 < r_1$  таково, что  $y(r_2) = 0$  (или  $x(r_2) = 0$ ), а  $\Theta(r_2) = \Theta_2$ . Если  $\Theta_2 < \Theta(r)$  при  $r > r_2$ , то делается «срезка» функции  $K_2(\Theta)$  (или  $K_1(\Theta)$ ) при  $\Theta = \Theta_2$ , а траектория решения продолжается для значений  $r < r_2$ . Для них  $x(r) = 0$ ,  $y(r) = 0$  и остается уравнение

$$\Theta' = (1 - \omega)\Theta, \quad (6)$$

решение которого должно стремиться к пулю при  $r \rightarrow -\infty$ . Это возможно лишь при условии  $\omega < 1$ . Из описанной процедуры в силу монотонности функций  $K_j(\Theta)$  следует также, что метод может быть осуществлен, если только

$$\Theta_s > \Theta_1 \geq \Theta_2 > 0. \quad (7)$$

Из (5)–(7) определяется область допустимых значений параметра  $\Theta_s$ :

$$\Theta_s > \sigma[Q_1 x_0 + Q_2(1 - y_0)] > 0,$$

причем последнее неравенство представляет собой ограничение на возможные тепловые эффекты эндотермических стадий. Более детальное описание процедуры «срезки» проводится в предположении  $Q_2 > 0$ . Если перейти к нормированным переменным  $u = \Theta/\Theta_s$ ,  $z = x/x_0$ ,  $v = y/(1 - y_0)$ , то система (4), (2) представится в виде

$$u' = (1 - \sigma\omega)/\Theta_s \cdot [Q_1 x_0(u - z) + Q_2(1 - y_0)(u - v)],$$

$$z' = K_1(\Theta_s u)/(1 - \sigma\omega) \cdot (1 - z),$$

$$v' = \frac{K_2(\Theta_s u)}{1 - \sigma\omega} \left[ 1 - v - \frac{x_0}{1 - y_0} (1 - z) \right].$$

Область  $\Phi_0$  преобразуется в область

$$\tilde{\Phi}_0 = \{(z, v): z \leq 1; (1 - y_0)v + y_0 \geq 0; (1 - y_0)(1 - v) \geq x_0(1 - z)\},$$

а  $\Phi$  — в  $\tilde{\Phi} = (1 - b\Theta_s, \infty) \times \tilde{\Phi}_0$ . Нетрудно убедиться в том, что при убывании  $r$  из особой точки  $(1, 1, 1)$ , при каждом значении  $\Theta_s > \sigma(Q_1x_0 + Q_2(1 - y_0))$  внутрь области  $\tilde{\Phi}$  выходит однопараметрическое семейство траекторий, образующее двумерное многообразие. Все траектории семейства таковы, что  $u'(r) > 0$ ,  $z'(r) > 0$  и  $v'(r) > 0$ , откуда следует, что

$$u > [Q_1x_0z + Q_2(1 - y_0)v] / [Q_1x_0 + Q_2(1 - y_0)].$$

Эти траектории могут быть параметризованы параметром  $\mu$ , например, следующим образом:  $\mu = v_1$ , если  $z(r_1) = 0$ , а  $v_1 = v(r_1)$ , причем  $0 < v_1 < 1 - x_0/(1 - y_0)$ ;  $\mu = z_1$ , если  $v(r_1) = 0$ , а  $z_1 = z(r_1)$ , причем  $0 < z_1 < 1$ . Пусть  $u_1 = u(r_1)$ , тогда  $u_1$  является функцией  $\Theta_s$  и  $\mu$ , т. е. определена функциональная зависимость «первой температуры срезки»:  $u_1 = f(\Theta_s, \mu)$ . Дальнейшее продолжение траектории по грани  $z = 0$  или  $v = 0$  приводит ее при некотором  $r_2 < r_1$  на ребро  $z = v = 0$  единичного куба  $0 \leq u, z, v \leq 1$ . Пусть  $u_2 = u(r_2)$ , тогда определена функция  $u_2 = g(\Theta_s, u_1, \mu)$ . Функции  $f$  и  $g$  обладают свойствами:  $f_{\Theta_s}(\Theta_s, \mu) > 0$ ;  $f_{\mu}(\Theta_s, \mu) > 0$ ;  $g_{\Theta_s}(\Theta_s, u_1, \mu) > 0$ ;  $g_{u_1}(\Theta_s, u_1, \mu) > 0$ ;  $g_{\mu}(\Theta_s, u_1, \mu) < 0$ . В конечном счете определена функция

$$u_2 = g(\Theta_s, u_1, \mu) = g[f(\Theta_s, \mu), \mu] = G(\Theta_s, \mu), \quad (8)$$

обладающая свойством

$$G_{\Theta_s}(\Theta_s, \mu) = g_{\Theta_s} + g_{u_1}f_{\Theta_s} > 0,$$

т. е. при каждом фиксированном значении  $\mu$  зависимость «второй температуры срезки»  $u_2$  от  $\Theta_s$  монотонно возрастает. Этого нельзя утверждать относительно зависимости  $u_2(\mu)$  при фиксированном значении  $\Theta_s$ .

Соотношение (8) представляет собой связь искусственно введенного параметра  $u_2$  с внутренними характеристиками теплового фронта — максимальным перепадом температур  $\Theta_s$  и параметром  $\mu$ , равным  $v_1$  либо  $z_1$ . Этот параметр обязан своим существованием имеющейся конкуренции стадий в области высоких температур и характеризует структуру фронта в области относительно низких температур. Естественно предположить, что внутренние характеристики теплового фронта слабо зависят от искусственно введенного вспомогательного параметра. Тогда, напротив, параметр  $u_2$  должен быть наиболее чувствителен к изменениям  $\Theta_s$  и  $\mu$  в области их «истинных» значений, т. е. «истинные» значения  $\Theta_s$  и  $\mu$  должны соответствовать точкам экстремума на поверхности

$$s = \frac{\partial^2 G(\Theta_s, \mu)}{\partial \Theta_s \partial \mu}. \quad (9)$$

Эти точки на поверхности (9) определяют наиболее вероятные значения  $\Theta_s$  и  $\mu$ . Если экстремум выражен слабо, тепловой фронт вырождается [2]. По-видимому, тип экстремальной точки связан с устойчивостью теплового фронта.

По приведенной конструкции необходимо сделать одно замечание. Функция  $K_2(\Theta)/K_1(\Theta)$  монотонна. Она возрастает при  $v = E_2/E_1 > 1$  и убывает при  $v < 1$ . Пусть, например,  $v > 1$  и  $K_2(\Theta) = K_1(\Theta)$  при  $\Theta = \bar{\Theta}$ . Если  $\Theta_s < \bar{\Theta}$ , то при всех  $\Theta < \Theta_s$   $K_2(\Theta) < K_1(\Theta)$  и делать первую «срезку» (при более высокой температуре) функции  $K_1(\Theta)$  противоестественно. При  $\Theta_s > \bar{\Theta}$  порядок «срезок» может быть различный, если только  $x_0 + y_0 < 1$ . В случае  $x_0 + y_0 = 1$  (входная концентрация промежуточного вещества равна нулю) возможен только один порядок «срезок» — при более высокой температуре срезается функция  $K_2(\Theta)$ . Отсюда следует, что при  $E_1 > E_2$   $\Theta_s > \bar{\Theta}$ .

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  $\mu$ , 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  $\Theta_s$  — 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