

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА АВТОВОЛН ЛАМИНАРНОГО ГОРЕНИЯ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНОМ ЧИСЛЕ ЛЬЮИСА

А. П. Герасев

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, a.gerasev@ngs.ru

Рассмотрены термодинамические свойства активной распределенной кинетической системы, и построено уравнение баланса энтропии автоволн ламинарного горения при произвольном числе Льюиса. Проведен качественный и численный анализ локального и полного производства энтропии в динамической системе с трехмерным фазовым пространством. Показано, что полное производство энтропии в системе является функционалом автоволнового решения задачи. Из однопараметрического семейства математически равноправных решений минимум функционала соответствует единственному физически содержательному решению. Представлена вариационная формулировка задачи, при решении которой не используется процедура обращения в нуль скорости реакции при низких температурах. Проведено сопоставление результатов вычислительных экспериментов с литературными данными.

Ключевые слова: ламинарное горение, автоволна, неравновесная термодинамика, производство энтропии.

ВВЕДЕНИЕ

Успехи неравновесной термодинамики, науки об автоволновых процессах и теории динамических систем способствовали построению термодинамической теории автоволновых процессов в неподвижном слое катализатора [1–3]. Результаты этих исследований стимулировали постановку аналогичных задач в теории горения [4, 5]. При описании материального баланса систем в теории горения химические реакции часто рассматривают как необратимые, протекающие в одном направлении до полного расходования хотя бы одного из реагентов [6]. Учитывая интерес к такому традиционному описанию скорости реакции, в [4] была сделана идеализация положений химической термодинамики, которая позволила успешно использовать методы неравновесной термодинамики. Однако из соображений выполнения фундаментальных законов детального равновесия ни один из реагентов не может полностью исчезнуть, концентрации реагентов не могут быть равными нулю [7]. Чтобы не нарушать это требование, целесообразно учитывать обратимость химического превращения. При этом, как было показано в [5], не требуется вводить каких-либо дополнительных предположений, и при соответствующем выборе значения

константы равновесия реакции полученные результаты практически совпадают с результатами традиционных расчетов. Более того, наличие в кинетической модели члена обратимости может устранить некоторые трудности, возникающие при исследовании реакций с различными порядками, так как характер особой точки системы уравнений при высоких температурах существенно зависит от вида кинетической модели.

Математическая модель автоволн ламинарного горения в случае подобия профилей температуры и концентрации реагентов (при числе Льюиса $Le = 1$) является простейшей [6] и представляет собой динамическую систему второго порядка. При $Le \neq 1$ фазовое пространство динамической системы трехмерно [6, 8]. По поводу особого случая $Le = 0$ можно обратиться к [9, 10], поскольку он представляет отдельный интерес, описывает горение негазифицирующихся конденсированных систем.

В настоящей работе рассматривается описание автоволн ламинарного горения при произвольном постоянном числе Льюиса ($Le > 0$) и протекании одной обратимой химической реакции на основе методов неравновесной термодинамики. Проводится качественный и численный анализ динамической системы с трехмерным фазовым пространством, исследуются закономерности локального и полного производства энтропии. На основе принципа минимума

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 00-03-32465).

полного производства энтропии представлена вариационная формулировка задачи, проведение сопоставление результатов численных расчетов с литературными данными.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Автоволна ламинарного горения в системе координат, связанной с фронтом пламени, в случае одной химической реакции описывается системой нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений [4–6, 8]:

$$mc_p \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + Qv(a, T), \quad (1)$$

$$m \frac{da}{dx} = \rho D \frac{d^2a}{dx^2} - v(a, T). \quad (2)$$

Здесь $a = \rho_A/\rho$ — массовая доля горючего компонента смеси; ρ , ρ_A — плотности смеси и горючего компонента; D , λ — коэффициенты диффузии и теплопроводности; $x' = x + u_n t + \text{const}$ — пространственная переменная (здесь и далее в формулах штрих опускаем); u_n — нормальная скорость горения; $m = \rho u = \rho_0 u_n$ — массовая скорость горения; ρ_0 — начальная плотность смеси; t — время; c_p — теплоемкость смеси; Q — тепловой эффект реакции на единицу массы; T — температура; v — скорость химической реакции, которая в случае обратной реакции первого порядка типа $A \rightleftharpoons B$ описывается выражением [5]

$$v(a, T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \rho_A \left[1 - \frac{p_B}{p_A K_p(T)}\right] = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{\rho_0 T_0}{T} a \left[1 - \frac{1-a}{a K_p(T)}\right], \quad (3)$$

где

$$K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}\right) = k_e \exp \frac{q}{RT}$$

— константа равновесия реакции; E — энергия активации; k_0 , k_e — предэкспоненциальные множители константы скорости и константы равновесия; ΔG_T^0 , ΔH_T^0 и ΔS_T^0 — энергия Гиббса, энтальпия и энтропия реакции при стандартном давлении; p_A , p_B — парциальные давления реагентов А и В ($p_k = \rho_k RT/M_k$); R —

универсальная газовая постоянная; $q = QM$; M , M_k — молекулярные массы смеси и k -го компонента.

Система уравнений (1), (2) рассматривается при естественных граничных условиях:

$$x \rightarrow -\infty : \quad T \rightarrow T_0, \quad a \rightarrow a_0, \quad (4)$$

$$x \rightarrow +\infty : \quad \lambda \frac{dT}{dx} = 0, \quad \frac{da}{dx} = 0, \quad (5)$$

где T_0 , a_0 — начальные температура и концентрация горючего компонента смеси.

Условия (5) соответствуют условиям термодинамического равновесия реакционной смеси, когда скорость и химическое сродство реакции равны нулю [7]:

$$v(a_\infty, T_\infty) = 0, \quad A = \frac{RT_\infty}{M} \ln \frac{K_p(T_\infty) a_\infty}{1 - a_\infty} = 0. \quad (6)$$

Следовательно, в условиях термодинамического равновесия значения температуры (T_∞) и концентрации реагентов (a_∞) связаны соотношением

$$a_\infty = \frac{1}{K_p(T_\infty) + 1}. \quad (7)$$

Умножая (2) на Q и складывая с (1), получаем уравнение баланса энтальпии, в которое явно не входит скорость химической реакции:

$$m \frac{dh}{dx} - Q \rho D \frac{d^2a}{dx^2} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2}, \quad (8)$$

где $h = (\rho_A h_A + \rho_B h_B)/\rho$ — полная энтальпия единицы массы; $h_A(T) = h_A^0 + c_p(T - T_0)$, $h_B(T) = h_B^0 + c_p(T - T_0)$ — парциальные энтальпии единицы массы компонентов А и В. При не равном единице числе Льюиса ($Le = \rho c_p D/\lambda \neq 1$) в зоне горения нет подобия распределений температуры и концентрации реагентов, полная энтальпия единицы массы непостоянна и имеет максимум или минимум [6, 8]. В то же время при постоянной теплоемкости реакционной смеси в силу законов сохранения массы и энергии входные и выходные значения температуры и концентрации связаны соотношением $T_\infty = T_0 + (a_0 - a_\infty)Q/c_p$. С учетом этого соотношения по (7) методом итераций могут быть рассчитаны равновесные значения T_∞ и a_∞ . Поэтому вместо условия (5) можно использовать равносильное ему условие

$$x \rightarrow +\infty: T \rightarrow T_\infty, \quad a \rightarrow a_\infty. \quad (9)$$

При протекании обратимой реакции ни один из реагентов не может прореагировать до полного расходования, поэтому количество прореагировавшего вещества и параметр m системы (1), (2) связаны соотношением $m_c = m(a_0 - a_\infty)$ [5]. В этой же работе было показано, что при соответствующем выборе параметров a_0 и k_e (например, при $a_0 = 0,999999$ и $k_e = 10^4$) результаты расчетов автоволновых режимов практически не зависят от того, учитывается или не учитывается в выражении для скорости реакции обратимый характер химического превращения.

Введем следующие безразмерные переменные и параметры:

$$b = 1 - a, \quad T_{ad} = \frac{Q}{c_p}, \quad \theta = \frac{T - T_a}{T_{ad}},$$

$$T_a = T_0 - b_0 T_{ad}, \quad y = \frac{\lambda}{Q} \frac{dT}{dx}, \quad (10)$$

$$K(\theta) = \frac{k_0 \rho_0 T_0}{T_a + \theta T_{ad}} \exp\left(-\frac{E}{R(T_a + \theta T_{ad})}\right),$$

$$K_p(\theta) = k_e \exp\left(\frac{q}{R(T_a + \theta T_{ad})}\right).$$

Тогда входные и выходные значения безразмерных температур и концентраций реагента В будут равны между собой ($\theta_0 = b_0, \theta_\infty = b_\infty$). Такое введение безразмерной температуры соответствует тому, что ее отсчет проводится не от входной температуры T_0 , а от температуры $T_a = T_0 - (1 - a_0)T_{ad}$, которая формально должна соответствовать составу реакционной смеси только из реагента А. Поэтому всегда $\theta_0 > 0$, а $\theta_\infty < 1$.

Система уравнений (1), (2) имеет первый интеграл

$$\lambda \frac{dT}{dx} + m c_p (T_\infty - T) + Q \rho D \frac{da}{dx} + Q m (a_\infty - a) = 0. \quad (11)$$

При этом система (1)–(5) с учетом (9)–(11) принимает вид

$$\frac{d\theta}{dx} = \frac{c_p}{\lambda} y, \quad (12)$$

$$\frac{db}{dx} = \frac{c_p}{Le\lambda} (y + m(b - \theta)), \quad (13)$$

$$\frac{dy}{dx} = m \frac{c_p}{\lambda} y - K(\theta) \left[1 - b \frac{1 + K_p(\theta)}{K_p(\theta)}\right], \quad (14)$$

$$x \rightarrow -\infty: \theta \rightarrow \theta_0, \quad b \rightarrow b_0, \quad y \rightarrow 0, \quad (15)$$

$$x \rightarrow +\infty: \theta \rightarrow \theta_\infty, \quad b \rightarrow b_\infty, \quad y \rightarrow 0. \quad (16)$$

Массовая скорость горения m является собственным значением краевой задачи (12)–(16), которое подлежит определению. Условия (15), означающие отсутствие химического превращения при входных температурах, не согласуются с законом Аррениуса и требуют искусственного приема «обрезки» (обращения в нуль) скорости реакции [6, 8]. Эта процедура считается физически корректной только в том случае, если результат не зависит от произвольно выбранного значения температуры «обрезки» в широкой окрестности входной температуры [11, 12]. При этом решения задачи носят смысл промежуточных асимптотик [13].

УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА ЭНТРОПИИ И ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ

Вопросы построения уравнения баланса энтропии автоволновых процессов подробно обсуждались в работах [2–4], поэтому мы не будем задерживаться на них. Перейдем сразу от баланса энтальпии (8), используя термодинамические соотношения и уравнение Гиббса [7, 14–16]

$$T ds = dh - \frac{1}{\rho} dp - \sum_{k=1}^n \mu_k da_k,$$

к балансу энтропии

$$\frac{d}{dx} (ms + J_S) = \sigma = \frac{\lambda}{T^2} \left(\frac{dT}{dx}\right)^2 + \sum_k J_k \frac{d}{dx} \left(\frac{\mu_k}{T}\right) +$$

$$+ \frac{Av(a, T)}{T} = \sigma_q + \sigma_d + \sigma_{ch} \geq 0, \quad (17)$$

где s — энтропия единицы массы; $J_S = -\frac{1}{T} \left(\lambda \frac{dT}{dx} + \sum_k \mu_k J_k\right)$ — плотность потока эн-

тропии; $\mu_k = \mu_k^0(p, T) + \frac{RT}{M_k} \ln a_k$, a_k — химический потенциал и массовая доля k -го компонента; J_k — диффузионный поток вещества

k -го компонента; σ , σ_q , σ_d , σ_{ch} — локальное производство энтропии и его слагаемые, обусловленные теплопроводностью, диффузией и химической реакцией соответственно. В уравнении (17) опущены члены, учитывающие перекрестные эффекты (термодиффузия, диффузионная теплопроводность), поскольку они несущественны и не учитываются в теории горения [6, 8].

Особый интерес представляет конструкция уравнения баланса энтропии, которая, как оказалось, не зависит от размерности динамической системы. В случае подобия распределений температуры и концентрации ($Le = 1$), когда полная удельная энтальпия смеси остается постоянной при всех значениях x [6, 8], математическая модель представляет собой систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений. При $Le \neq 1$ математическая модель представляет собой систему трех обыкновенных дифференциальных уравнений (фазовое пространство динамической системы трехмерно), вместе с тем конструкция уравнения баланса энтропии (17) никаких принципиальных изменений не претерпевает. Отметим, что уравнения (8) и (17) принципиально эквивалентны, (8) соответствует энергетическому подходу, а (17) — энтропийному. В то же время правая часть (17) — источник энтропии — содержит качественно новую информацию.

Уравнение (17) с учетом (3), (6) и (10) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}(ms + J_S) = \sigma = \sigma_q + \sigma_d + \sigma_{ch} = \\ = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{Qy}{T_a + \theta T_{ad}} \right)^2 + \frac{\rho D R y^2}{M(1-b)b} + \frac{R}{M} \times \\ \times \ln \left[\frac{K_p(\theta)(1-b)}{b} \right] K(\theta) \left[1 - b \frac{1 + K_p(\theta)}{K_p(\theta)} \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Полное производство энтропии в системе есть интеграл $P = \int_V \sigma dV$. Для задачи (12)–(16) P — интеграл от (18) по пространственной переменной x :

$$\begin{aligned} P = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma[\theta(x), b(x), y(x)] dx = \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{1}{\lambda} \left(\frac{Qy}{T_a + \theta T_{ad}} \right)^2 + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left. + \frac{\rho D R y^2}{M(1-b)b} + \frac{R}{M} \ln \left[\frac{K_p(\theta)(1-b)}{b} \right] \right\} \times \\ \times K(\theta) \left[1 - b \frac{1 + K_p(\theta)}{K_p(\theta)} \right] dx. \end{aligned} \quad (19)$$

Сначала проведем качественный анализ системы (12)–(14), исходя из общих принципов теории динамических систем. Отметим, что методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости изложены в [17, 18], а топологическая классификация линейных систем с ненулевыми вещественными частями собственных чисел в случае пространства размерностью не более трех проведена полностью [19]. В системе (12)–(14) имеются две особые (стационарные) точки. Особая точка, определяемая граничными условиями при $x \rightarrow +\infty$, представляет собой трехмерное седло [19]. Матрица линеаризованной системы (12)–(14) в окрестности этой особой точки содержит три различных вещественных собственных числа. Характеристическое уравнение — вещественное кубическое — является неприводимым, его корни находили через тригонометрическое решение. Два положительных вещественных корня соответствуют растяжению по двум направлениям, а один отрицательный корень — сжатию по третьему направлению [19]. Другими словами, отрицательный корень характеристического уравнения соответствует интегральной кривой (фазовой траектории), входящей в трехмерное седло (входящему усю трехмерного седла). Другая особая точка расположена при 0 К, когда скорость реакции согласно закону Аррениуса строго равна нулю. Матрица линеаризованной системы (12)–(14) в окрестности этой особой точки включает в себя одно нулевое и два положительных собственных числа. Следовательно, система (12)–(14) может иметь однопараметрическое семейство входящих в трехмерное седло $(\theta_\infty, b_\infty, 0)$ интегральных кривых (автоволновых решений) с параметром m . Отметим, что с математической точки зрения допустимо расширение температурного диапазона до 0 К [2, 4], поскольку модель не накладывает ограничений на значения параметров, а ее фазовый портрет определяется особыми точками динамической системы.

По аналогии с теорией динамических систем на плоскости особая точка при $x \rightarrow +\infty$ определяется пересечением нуль-изоклин

уравнений (12)–(14). Нуль-изоклиной уравнения (12) $y = 0$ является плоскость $(\theta, b, 0)$ трехмерного фазового пространства, которую фазовая кривая пересечь не может. Нуль-изоклиной уравнения (13) является плоскость

$$b = \theta - \frac{y}{m}, \quad (20)$$

а нуль-изоклиной уравнения (14) — поверхность

$$y = \frac{\lambda}{mc_p} K(\theta) \left[1 - b \frac{1 + K_p(\theta)}{K_p(\theta)} \right]. \quad (21)$$

Автоволновые решения задачи (12)–(16) ищут в классе гладких ограниченных функций. Качественный анализ локального производства энтропии (18) для автоволновых решений задачи показал, что σ — положительно определенная ограниченная функция своих аргументов (θ, b, y) . Причем при $x \rightarrow \pm\infty$ $\sigma_q \rightarrow 0$ и $\sigma_d \rightarrow 0$, так как связанные с ними термодинамические силы (градиенты температуры и концентрации) и потоки в соответствии с условиями (15), (16) стремятся к нулю. Как было отмечено выше, особая точка при $x \rightarrow +\infty$ соответствует условиям термодинамического равновесия реакционной смеси, когда химическое сродство и скорость реакции равны нулю, $A = 0$ и $v = 0$. Поэтому при $x \rightarrow +\infty$ $\sigma_{ch} \rightarrow 0$. Если при $x \rightarrow -\infty$ $T \rightarrow 0$, то $\sigma_{ch} \rightarrow 0$, в чем нетрудно убедиться, найдя соответствующий предел:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{Av}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{R}{M} \ln \left(k_e \exp \left(\frac{q}{RT} \right) \frac{a}{1-a} \right) k_0 \times \\ \times \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) a \left[1 - \frac{1-a}{ak_e \exp(q/RT)} \right] = 0.$$

Следовательно, полное производство энтропии в системе для автоволновых (ограниченных) решений модели является положительно определенной ограниченной функцией.

Справедлива следующая

Л е м м а. Полное производство энтропии в неравновесной открытой системе определяется произведением массовой скорости горения на разность удельных энтропий реакционной смеси при входных и выходных условиях.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Подставляя (18) в (19), находим

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} d(ms + J_S) = ms|_{-\infty}^{+\infty} + J_S|_{-\infty}^{+\infty}. \quad (22)$$

Из граничных условий (15), (16) следует, что поток энтропии J_S , обусловленный теплопроводностью и диффузией реагентов, при $x \rightarrow \pm\infty$ равен нулю. Так как удельная энтропия смеси является функцией только параметров состояния $s(T, p, b)$, из (22) получаем

$$P = m[s(\theta_\infty, p, b_\infty) - s(\theta_0, p, b_0)] = \\ = m\Delta s = m(\Delta s_{ch} + \Delta s_q + \Delta s_{mix}), \quad (23)$$

где

$$\Delta s_{ch} = \Delta S_T^0 \Delta b = R/M \ln k(b_\infty - b_0),$$

$$\Delta s_q = c_p \ln(1 + (\theta_\infty - \theta_0)T_{ad}/T_0),$$

$$\Delta s_{mix} = R/M[(1 - b_0) \ln(1 - b_0) + \\ + b_0 \ln b_0 - (1 - b_\infty) \ln(1 - b_\infty) - b_\infty \ln b_\infty]$$

— приращения удельной энтропии, обусловленные химической реакцией, изменением температуры и смешением реагентов соответственно. Следовательно, полное производство энтропии в системе является линейной функцией от собственного значения задачи (массовой скорости горения).

С л е д с т в и е. При фиксировании параметров системы, ответственных за состояние реакционной смеси при граничных условиях, приращение удельной энтропии будет неизменным. Различные значения оставшихся параметров системы дадут разные решения задачи, для которых в силу (23) линейная зависимость $P(m)$ будет одной и той же, т. е. эти решения будут лежать на одной прямой.

В теории динамических систем часть полной траектории, включающую в себя одну из особых точек, называют полутраекторией [18, 19]. Для произвольно выбранного значения m можно непосредственно в окрестности особой точки при $x \rightarrow +\infty$ построить собственный вектор линеаризованной системы и далее численно построить входящую в трехмерное седло $(\theta_\infty, b_\infty, 0)$ фазовую полутраекторию, интегрируя систему (12)–(14) в направлении, противоположном направлению векторного поля (в «обратном времени»). Заметим, что условие (15) при этом не используется и ограничение на начальную температуру T_0 не накладывается. В то же время в реальных условиях $T_0 \neq 0$ и формально заданные при $x \rightarrow +\infty$ параметры системы наполняются физическим

смыслом лишь при фиксировании условий (15). Численное интегрирование системы (12)–(14) проводили при двойной точности явным методом Рунге — Кутты — Мерсона четвертого порядка с автоматическим выбором длины шага.

Для полутраекторий в интервале $x_0 \leq x < +\infty$ вычисляли интегральный материальный баланс и полное производство энтропии:

$$m_c = \int_{x_0}^{+\infty} v[\theta(x), b(x)] dx, \quad (24)$$

$$P = \int_{x_0}^{+\infty} \sigma[\theta(x), b(x), y(x)] dx = \int_{x_0}^{+\infty} \left\{ \frac{1}{\lambda} \left(\frac{Qy}{T_a + \theta T_{ad}} \right)^2 + \frac{\rho D R y^2}{M(1-b)b} + \frac{R}{M} \times \right. \\ \left. \times \ln \left[\frac{K_p(\theta)(1-b)}{b} \right] K(\theta) \left[1 - b \frac{1 + K_p(\theta)}{K_p(\theta)} \right] \right\} dx, \quad (25)$$

где x_0 определялось условиями сохранения физического смысла параметров: $b = b_0, \theta \geq 0$ или $\theta = \theta_0, b \geq b_0$.

Рассмотрим несколько случаев различных значений числа Льюиса. Отметим, что при горении относительно тяжелого углеводорода $Le < 1$, а в реакционной смеси с большим коэффициентом диффузии горючего, например, для водорода, $Le > 1$. При этом в реальных условиях значения других параметров системы могут существенно измениться. Для того чтобы изучить влияние числа Льюиса, будем полагать, что его изменение связано только с изменением коэффициента диффузии реагента, а другие параметры системы оставим неизменными. Вычислительные эксперименты проводились при следующих характерных значениях параметров [5]: $c_p = 1$ кДж/(кг·К); $E = 100$ кДж/моль; $Q = 10^3$ кДж/кг; $R = 8,314$ Дж/(моль·К); $p = 10^5$ Па; $\lambda = 0,05$ Вт/(м·К); $M = 0,0249$ кг/моль; $k_0 = 5 \cdot 10^{10}$ с⁻¹; $\rho_0 = 1$ кг/м³; $T_0 = 300$ К; $b_0 = 10^{-6}$; $k_e = 10^4$. Предполагается также, что давление газа в системе постоянно ($p = \rho RT/M = \text{const}$) и реакционная смесь подчиняется закону идеальных газов. При этих значениях параметров концентрация реагента

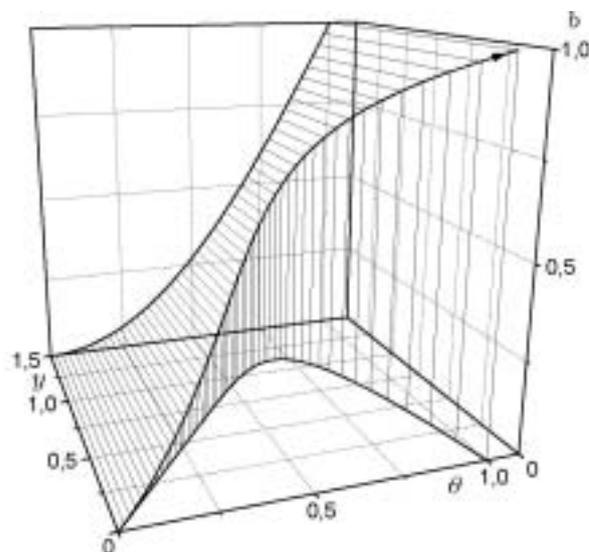


Рис. 1. Фазовая полутраектория системы уравнений (12)–(14) и ее проекции на плоскости (θ, y) и (θ, b) трехмерного фазового пространства при $Le = 0,5$ и $m = 1,858583$ кг/(м²·с)

В за фронтом горения в условиях термодинамического равновесия будет равна $b_\infty = 0,99999$, поэтому $m_c = m(b_\infty - b_0) \approx m$.

А. $Le = 0,5$. На рис. 1 приведены фазовая полутраектория системы (12)–(14) и ее проекции на плоскости (θ, y) и (θ, b) трехмерного фазового пространства. Поверхности, проектирующие фазовую полутраекторию на плоскости (θ, y) и (θ, b) , пересекаются с нуль-изоклинами — плоскостью (20) и поверхностью (21). Кривые, образованные этими пересечениями в трехмерном фазовом пространстве, были спроектированы на плоскости (θ, b) и (θ, y) соответственно (кривые \mathcal{Z}' на рис. 2). На рис. 2 приведены проекции фазовых полутраекторий на плоскости (θ, y) и (θ, b) и кривые l', \mathcal{Z}' , построенные аналогично кривым \mathcal{Z}' , при различных значениях m . Так как $T_0 \neq 0$, то точка при $x \rightarrow -\infty$ не является стационарной и полутраектории пересекают плоскость (θ_0, b, y) . Как видно из рис. 2, при низких температурах полутраектории приближаются к нуль-изоклинам. Чем меньше значение m , тем ниже температура, при которой полутраектория прижимается к нуль-изоклинам. При этом величина b может принимать как положительные, так и отрицательные значения, а $y > 0$ для всех полутраекторий, за исключением особых точек системы. Каждой фазо-

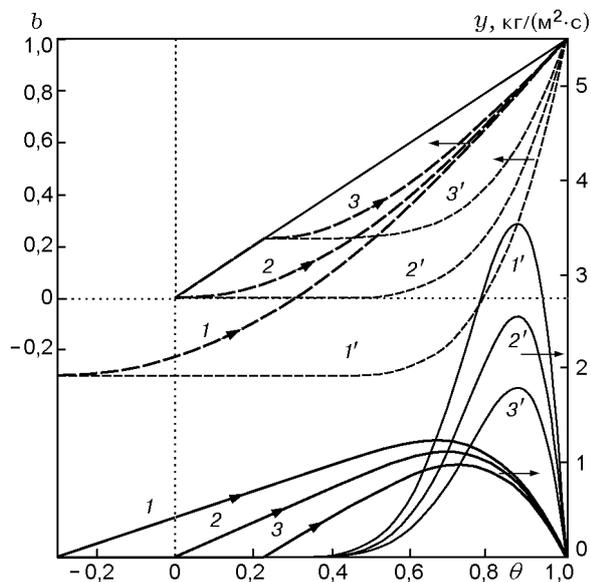


Рис. 2. Проекция фазовых полутраекторий системы (12)–(14) при $Le = 0,5$ и различных значениях массовой скорости горения:

m , $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$: 1,4 (1), 1,858583 (2), 2,3 (3); 1', 2', 3' — проекции кривых пересечения нуль-изоклин (20) и (21) с поверхностями, проектирующими на плоскости фазовые полутраектории, при соответствующих значениях m

вой полутраектории соответствуют свои нуль-изоклины, которые при низких температурах являются асимптотиками (см. рис. 2). Траектории «стелятся» вдоль этих нуль-изоклин, но пересечь их при низких температурах не могут, это следует из анализа векторного поля. Чем больше значение m , тем выше температура, при которой фазовая полутраектория расположена вблизи нуль-изоклин. В окрестности нуль-изоклин характерно «медленное» движение изображающих точек вдоль фазовых полутраекторий. При высоких температурах фазовая полутраектория пересекается с нуль-изоклиной (21) при максимальном значении градиента, что строго следует из анализа системы (12)–(14). Причем с увеличением значения m максимальное значение градиента уменьшается.

Расчеты материальных балансов на полутраекториях по (24) показали, что если при $\theta \geq \theta_0$ и $b \geq b_0$ полутраектории приближаются к своим нуль-изоклинам, то материальный баланс выполняется с высокой точностью. В противном случае материальный баланс на полутраекториях не выполняется, в зоне реакции выгорает больше вещества, чем в нее под-

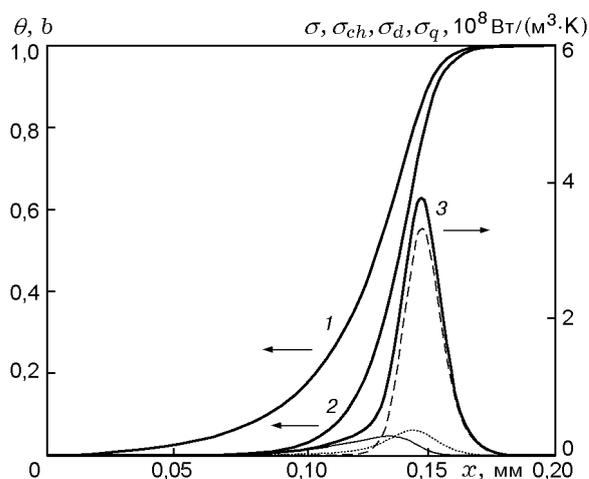


Рис. 3. Профили безразмерной температуры (1), концентрации продукта (2) и функции распределения σ (толстая сплошная линия 3), σ_{ch} (штриховая линия 3), σ_d (пунктирная линия 3), σ_q (тонкая сплошная линия 3) по пространственной переменной при $Le = 0,5$ и $m = 1,858583 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$

водится, что не имеет физического смысла.

Для всех полутраекторий в интервале $x_0 \leq x < +\infty$ локальное и полное производство энтропии в системе рассчитывалось по (18) и (25). Заметим, что расчет производства энтропии имеет физический смысл и возможен только для реальных значений температур и концентраций. В то же время уравнения баланса (12)–(14) (законы сохранения массы и энергии) допускают продолжение траекторий до 0 К даже при отрицательных значениях концентрации продукта. Анализ полученных результатов показал, что P является функционалом на полутраекториях, который обладает экстремальными свойствами. Причем, так же как и в [4, 5], функционал $P(m)$ достигает минимального значения для единственной полутраектории, которую можно отыскать с помощью искусственного приема «обрезки» скорости реакции при низких температурах [11, 12]. Эта единственная полутраектория, соответствующая физически содержательному решению задачи, приведена на рис. 1. Ее проекции на плоскости (θ, y) и (θ, b) трехмерного фазового пространства представлены также кривыми 2 на рис. 2. Профили температуры и концентрации продукта для физически содержательного решения задачи, а также функции распределения локального производства энтропии по ко-

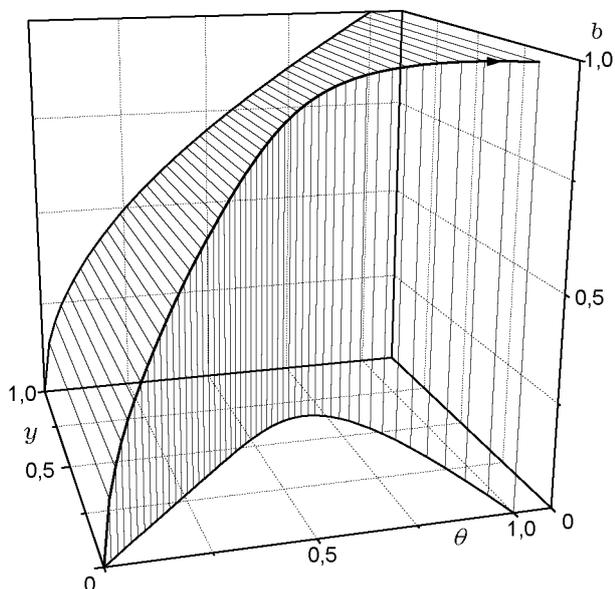


Рис. 4. Фазовая полутраектория системы уравнений (12)–(14) и ее проекции на плоскости (θ, y) и (θ, b) трехмерного фазового пространства при $Le = 2$ и $m = 1,1011157 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$

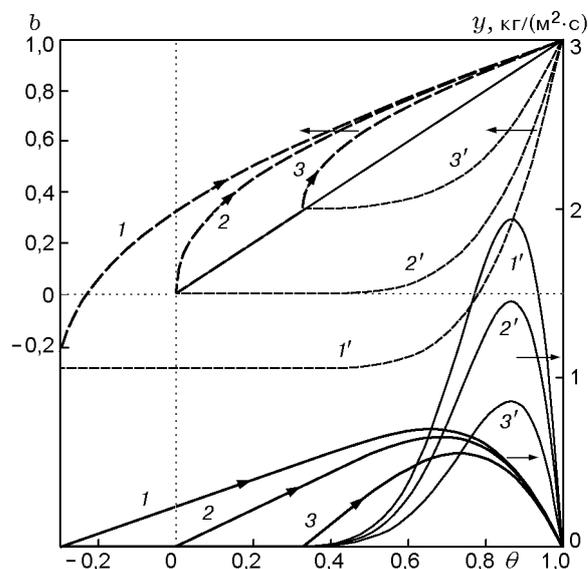


Рис. 5. Проекция фазовых полутраекторий системы (12)–(14) при $Le = 2$ и различных значениях массовой скорости горения:

$m, \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$: 0,8 (1), 1,1011157 (2), 2,0 (3); 1', 2', 3' — проекции кривых пересечения нуль-изоклин (20) и (21) с поверхностями, проектирующими на плоскости фазовые полутраектории, при соответствующих значениях m

ординате x приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, при $Le < 1$ профиль температуры более пологий, чем профиль концентрации, а функции распределения $\sigma, \sigma_q, \sigma_d, \sigma_{ch}$ имеют ярко выраженные максимумы, расположенные в зоне горения. Так как $T_0 \neq 0$, то точка $(\theta_0, b_0, 0)$ системы (12)–(14) не является стационарной и, строго говоря, ни одна полутраектория системы не проходит через эту точку. Нуль-изоклины отсекают полутраектории от этой точки, но в то же время они расположены вблизи нее. Если полутраектории «стелятся» вдоль нуль-изоклин при реальных значениях параметров, то расчет $P(m)$ по (23) отличается на очень малую величину от результатов численного расчета по (25). При численном поиске минимума $P(m)$ вблизи экстремума массовую скорость горения варьировали с высокой точностью. В данном случае ограничили значением $m = 1,858583 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$, значение функционала при этом составило $P = 8,431 \text{ кВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Б. $Le = 2$. На рис. 4 приведены фазовая полутраектория системы (12)–(14) и ее проекции на плоскости (θ, y) и (θ, b) , на рис. 5 — проекции фазовых полутраекторий и кривых пересечения нуль-изоклин (20) и (21) с проектирующими фазовую кривую поверхностями на

плоскости (θ, y) и (θ, b) при различных значениях m . Как видно из рис. 5, проекции фазовых полутраекторий на плоскость (θ, b) расположены над прямой $b = \theta$, соответствующей случаю $Le = 1$. При уменьшении числа Льюиса они приближаются к этой прямой, а при увеличении удаляются от нее. Функционал $P(m)$ достигает минимального значения для единственной полутраектории, соответствующей физически содержательному решению задачи (см. рис. 4). Проекция этой фазовой полутраектории на плоскости (θ, y) и (θ, b) представлены также кривыми 2 на рис. 5. На рис. 6 приведены профили θ, b и функции распределения локального производства энтропии по пространственной координате x для физически содержательного решения задачи. Как видно из рис. 6, при $Le > 1$ профиль концентрации более пологий, чем профиль температуры. При $Le = 2$ найдено значение $m = 1,1011157 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$, значение функционала при этом равнялось $P = 4,995 \text{ кВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

В связи с ограничением объема данной работы невозможно дать анализ поведения системы (12)–(14) в зависимости от значения ее параметров. Остановимся лишь на некоторых об-

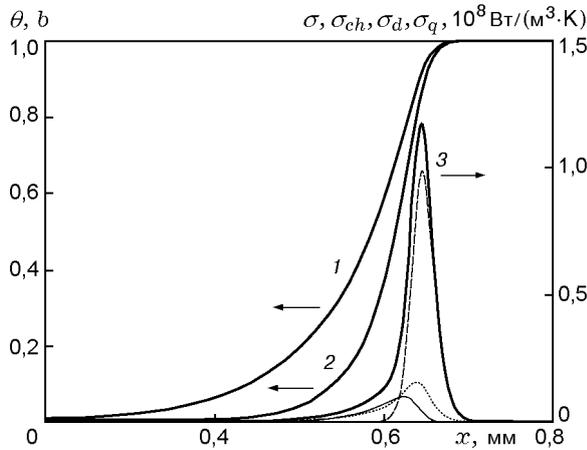


Рис. 6. Профили концентрации продукта (1), безразмерной температуры (2) и функции распределения σ (толстая сплошная линия 3), σ_{ch} (пунктирная линия 3), σ_d (штриховая линия 3), σ_q (тонкая сплошная линия 3) по пространственной переменной при $Le = 2$ и $m = 1,1011157 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$

ших тенденциях в поведении динамической системы при различных значениях числа Льюиса. Так, вычислительные эксперименты показали, что при $Le \rightarrow 1$ проекции фазовых полутраекторий на плоскость (θ, b) приближаются к прямой $b = \theta$. Напомним, что при $Le = 1$ задача сводится к системе двух обыкновенных дифференциальных уравнений и подробно рассмотрена в [5]. Интересно отметить, что при $Le = 1$ какой-либо модификации алгоритма расчета трехмерной системы проводить не требуется, результаты расчетов двумерной и трехмерной систем совпадают. Причем оказались равными отрицательные значения корней кубического и квадратного характеристических уравнений — отрицательные собственные числа матриц линеаризованных систем. При $Le = 1$ массовая скорость горения равна $m = 1,462077 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$, а значение функционала $P = 6,633 \text{ кВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Анализ полученных результатов показал, что с увеличением числа Льюиса (увеличением коэффициента диффузии) уменьшаются массовая скорость горения и полное производство энтропии в системе, увеличивается ширина фронта (зона горения).

Таким образом, полученные результаты позволяют сформулировать следующую вариационную задачу для расчета автоволн ламинарного горения при произвольном числе Льюиса:

$$\frac{d\theta}{dx} = \frac{c_p}{\lambda} y,$$

$$\frac{db}{dx} = \frac{c_p}{Le\lambda} (y + m(b - \theta)),$$

$$\frac{dy}{dx} = m \frac{c_p}{\lambda} y - K(\theta) \left[1 - b \frac{1 + K_p(\theta)}{K_p(\theta)} \right],$$

$$P = \int_{x_0}^{+\infty} \left\{ \frac{1}{\lambda} \left(\frac{Qy}{T_a + \theta T_{ad}} \right)^2 + \frac{\rho D R y^2}{M(1-b)b} + \frac{R}{M} \ln \left[\frac{K_p(\theta)(1-b)}{b} \right] \times \right. \\ \left. \times K(\theta) \left[1 - b \frac{1 + K_p(\theta)}{K_p(\theta)} \right] \right\} dx \rightarrow \min,$$

$$x = x_0: \quad \theta = \theta_0, \quad b = b_0, \\ x \rightarrow +\infty: \quad \theta \rightarrow \theta_\infty, \quad b \rightarrow b_\infty, \quad y \rightarrow 0.$$

При решении этой задачи не используется традиционная для теории горения процедура обращения в нуль скорости реакции при низких температурах [11, 12], что является предпочтительным с вычислительной точки зрения.

Естественно, возникал вопрос о сопоставлении результатов расчетов с опубликованными в литературе данными. В работе [20] приведены результаты численного решения задачи при $Le \neq 1$ и протекании необратимой реакции первого порядка ($n = 1$) при различных значениях безразмерных параметров. В задаче (12)–(16) учитывается обратимый характер протекания химической реакции, но при значениях $a_0 = 0,999999$ и $k_e = 10^4$ результаты расчетов практически совпадают с результатами расчетов для необратимой реакции. Поэтому представляется целесообразным провести сопоставление результатов расчетов представленной выше вариационной задачи с данными [20]. Так, воспользовавшись приведенными в [20] значениями безразмерных параметров

$$Le, \quad \gamma = \frac{RT_\infty^2 c_p}{QE}, \quad \mu = \frac{T_\infty - T_0}{T_\infty},$$

удалось подобрать значения размерных параметров T_0 , E , Q , с которыми решалась затем вариационная задача. Так как число безразмерных параметров меньше, чем размерных, то очевидно,

Таблица 1

μ	ω				T_0, K	$E,$ кДж/моль	$Q,$ кДж/моль
	Le = 0,75		Le = 2				
0,6	2,361 ($m = 202,308;$ $P = 806480,8$)	2,350 [20]	1,029 ($m = 133,559;$ $P = 532420$)	1,025 [20]	666,7	230,9	1000
0,8	2,129 ($m = 1542,7;$ $P = 7219000$)	2,127 [20]	0,917 ($m = 1012,7;$ $P = 4738970$)	0,918 [20]	250	129,9	1000

Таблица 2

μ	ω				T_0, K	$E,$ кДж/моль	$Q,$ кДж/моль
	Le = 0,75		Le = 2				
0,6	2,488 ($m = 0,02496;$ $P = 99,5$)	2,448 [20]	1,01 ($m = 0,01590;$ $P = 63,38$)	0,992 [20]	666,7	461,9	1000
					1333,3	923,8	2000
0,8	2,355 ($m = 1,56626;$ $P = 7329,4$)	2,331 [20]	0,952 ($m = 0,99602;$ $P = 4660,9$)	0,943 [20]	250	259,8	1000
					500	519,6	2000

Примечание. Единицы измерения m — кг/(м²·с), P — кВт/(м²·с).

что комбинаций размерных параметров может быть множество. Безразмерная скорость горения определялась по формуле [20]

$$\omega = \frac{m^2 c_p}{\gamma^{n+1} \lambda k (T_\infty)}$$

В табл. 1 ($\gamma = 0,1$) и 2 ($\gamma = 0,05$) приведены значения безразмерной скорости горения при различных значениях параметров, полученные при решении вариационной задачи и опубликованные в [20], в скобках приведены массовая скорость горения и полное производство энтропии в системе. Все расчеты проводились при $k_0 = 6 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$. В табл. 2 приведено по две комбинации T_0, E, Q , удовлетворяющих одним и тем же значениям γ и μ . Очевидно, что не все найденные размерные параметры имеют физический смысл, они лишь соответствуют определенным значениям безразмерных параметров. Отметим, что параметры T_0, E и Q подбирались при фиксированном k_0 без использования каких-либо алгоритмов, поэтому совпадение результатов расчетов с литературными данными следует считать удовлетворительным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построено уравнение баланса энтропии автоволн ламинарного горения при произвольном постоянном числе Льюиса. Проведен качественный и численный анализ локального и полного производства энтропии в динамической системе с трехмерным фазовым пространством. Показано, что полное производство энтропии в системе является функционалом автоволнового решения и выполняется интегральная форма вариационного принципа ($P = \min$). Доказана вспомогательная теорема о линейной зависимости функционала от массовой скорости горения. Из ограниченного спектра решений задачи минимум функционала соответствует единственному физически содержательному решению — автоволне ламинарного горения (пространственно-временной диссипативной структуре). Экстремальные свойства функционала позволяют сформулировать вариационную задачу для расчета автоволн ламинарного горения при произвольном числе Льюиса. Показано удовлетворительное совпадение результатов расчетов с литературными данными.

ми.

Как известно [21, 22], полное производство энтропии (приращение энтропии) в системе является функцией Ляпунова, обладающей потенциальными свойствами. Поскольку в сформулированной математической модели переходные процессы выхода на волну не рассматриваются, можно лишь говорить об устойчивости автоволн ламинарного горения к возмущениям параметров системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасев А. П. Неравновесная термодинамика распространения тепловых волн в неподвижном слое катализатора // Докл. АН. 1998. Т. 359, № 4. С. 495–498.
2. Герасев А. П. Неравновесная термодинамика тепловых волн в слое катализатора. Функционал автоволнового решения // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 3. С. 51–59.
3. Герасев А. П. Термодинамическая теория автоволновых процессов в неподвижном слое катализатора // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76, № 2. С. 221–226.
4. Герасев А. П. Неравновесная термодинамика автоволн ламинарного горения // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 6. С. 13–21.
5. Герасев А. П. Неравновесная термодинамика автоволн ламинарного горения при протекании обратимой реакции // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 4. С. 68–76.
6. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
7. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
8. Зельдович Я. Б. К теории распространения пламени // Журн. физ. химии. 1948. Т. 22, № 1. С. 27–48.
9. Новожилов Б. В. Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141, № 1. С. 151–153.
10. Новожилов Б. В. Адиабатические пределы горения конденсированных систем // Докл. АН. 2001. Т. 378, № 3. С. 359–362.
11. Алдушин А. П., Луговой В. Д., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Условия вырождения стационарной волны горения // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243, № 6. С. 1434–1437.
12. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн горения в гомогенных средах. М.: Ин-т структурной макрокинетики РАН, Черноголовка, 1992. С. 160.
13. Баренблатт Г. И. Подобие, автомодельность и промежуточная асимптотика. Л.: Гидрометеиздат, 1978.
14. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
15. Глендорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
16. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974.
17. Качественная теория динамических систем второго порядка / А. А. Андронов, Е. А. Леонтович, И. И. Гордон, А. Г. Майер. М.: Наука, 1976.
18. Баутин Н. Н., Леонтович Е. А. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976.
19. Арнольд В. И. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1984.
20. Холопов В. М., Худяев С. И. К асимптотической теории волны горения газовой смеси // Хим. физика. 2001. Т. 20, № 1. С. 62–68.
21. Выродов И. П. О природе экстремальных свойств неравновесных термодинамических систем и их диссипативных функционалов // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62, № 4. С. 865–882.
22. Выродов И. П. Обобщение теоремы Онсагера и построение неравновесной энтропии в нелинейной феноменологической термодинамике необратимых процессов // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72, № 2. С. 225–228.

Поступила в редакцию 21/1 2003 г.,
в окончательном варианте — 2/VII 2003 г.