

УДК 517.946.53

СИММЕТРИЧНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ В УСЛОВИЯХ
ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

С. И. Худяев

Анализируются характерные режимы протекания экзотермической химической реакции в условиях фазового превращения. В пространстве параметров описываются области реализации этих режимов. Исследование основано на обнаруженной в работе прямой связи глубины фазового перехода с параметром, характеризующим интенсивность объемного тепловыделения. При таком подходе как частные случаи получается решение задачи в цилиндре и полосе, ранее рассмотренные в [1, 2].

1. Введение. Химически активная жидкость, имеющая температуру фазового превращения (отвердевания) T_* , заполняет сферически симметричный объем радиуса r_0 , на стенке которого поддерживается температура $T_0 < T_*$. Такое переохлаждение стенок вызывает образование в жидкости фронта фазового превращения (отверждения) r_* , который имеет тенденцию перемещения вглубь жидкости (уменьшения r_*). Однако химическое тепловыделение в объеме препятствует такому продвижению. В ситуации такого конкурентного взаимодействия объемного тепловыделения и фронтального фазового перехода априори можно представить три характерных режима протекания химической реакции:

I. Тепловой взрыв. Интенсивность химического тепловыделения настолько велика, что фазовый фронт практически не образуется. Имеем классическую задачу о тепловом взрыве.

II. Полное фазовое превращение. Интенсивность тепловыделения мала. Оно не способно воспрепятствовать продвижению фазовой границы. Фазовое превращение (отверждение) идет до конца.

III. Установившееся промежуточное положение межфазной границы. Такую ситуацию априори нельзя исключить. Задачей настоящей работы является описание возможности всех этих режимов и построение диаграммы характерных областей параметров.

2. Формулировка модели. Математический анализ конкурентного взаимодействия объемного химического тепловыделения и фронтального фазового превращения жидкости может быть выполнен в рамках следующей модели Стефана.

$$0 < \xi < \xi_* : \quad \varepsilon \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{n+1}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \delta \exp \frac{\theta}{1 + \beta \theta}; \quad (1)$$

$$\xi_* < \xi < 1 : \quad \varepsilon \nu \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{n+1}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi}; \quad (2)$$

$$\xi = \xi_* : \quad \theta = 0; \quad \frac{d\xi_*}{d\tau} + \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \Big|_{\xi_*-0} = \lambda \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \Big|_{\xi_*+0}; \quad (3)$$

$$\xi = 0 : \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0; \quad \xi = 1 : \quad \theta = \theta_0 < 0. \quad (4)$$

Здесь положено

$$\theta = \frac{E(T - T_*)}{RT_*}, \quad \xi = \frac{r}{r_0}, \quad \xi_* = \frac{r_*}{r_0}, \quad \tau = t \lambda_1 \frac{RT_*^2}{r_0^2 Q_2 E}, \quad (5)$$

$$\delta = \frac{r_0^2 Q_1 E k(T_*)}{\lambda_1 RT_*^2}, \quad \beta = \frac{RT_*}{E}, \quad \lambda = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad \theta_0 = \frac{E(T_0 - T_*)}{RT_*} < 0, \quad (6)$$

$$\varepsilon = \frac{c_1 \rho_1 RT_*^2}{Q_2 E}, \quad \nu = \frac{\lambda_1 c_2 \rho_2}{\lambda_2 c_1 \rho_1}, \quad k(T) = k_0 \exp \left(\frac{E}{RT} \right). \quad (7)$$

Основные переменные (5) и параметры (6), (7) определяются теплофизикой фаз и кинетикой химической реакции. Индекс 1 относится к жидкой фазе ($\xi < \xi_*$), индекс 2 - к твердой фазе, $k(T)$ - аррениусова температурная зависимость скорости химической реакции, Q_1 - теплота реакции, E - энергия активации, R - универсальная постоянная, k_0 - нормирующий множитель ($k_0 = k(\infty)$); $c_1, c_2, \rho_1, \rho_2, \lambda_1, \lambda_2$ - теплоемкости фаз, их плотности и коэффициенты теплопроводности, Q_2 - теплота фазового перехода. Соотношения (3) (условия Стефана) задают фактически уравнение движения фазовой границы ξ_* , вдоль которой $\theta = 0$. ($T = T_*$). Величина θ_0 характеризует степень переохлаждения стенки $\xi = 1$. Ниже удобно также использовать обозначение

$$s = -\lambda \theta_0 / 2. \quad (8)$$

В уравнении (2) предполагается отсутствие химической реакции в твердой фазе ($\xi > \xi_*$). Радиальная часть оператора Лапласа в (1) и (2) (дифференциальные выражения в правой части (1) и (2)) записана в пространстве размерности $n + 2$, так что $n = -1$ отвечает плоскопараллельной симметричной полосе ($-1 < \xi < 1$), $n = 0$ - цилиндрической симметрии, $n = 1$ - сферической симметрии. Задача однако не теряет смысла при любом, даже дробном, значении $n \geq -1$. Как было показано [3] в ряде случаев задача с распределенным источником тепла может быть сведена к задаче с однородным источником ценной, быть может, отказа от целочисленности параметра n . Это обстоятельство и возникающая замена переменной использовались во многих работах [4, 5].

3. Стационарная задача. Количество безразмерных параметров существенно сокращается при рассмотрении стационарной задачи, когда временные производные в (1), (2), (3) равны нулю. Если еще принять допущение Франк-Каменецкого $\beta \ll 1$ [6], то приходим к задаче:

$$\theta'' + \frac{n+1}{\xi}\theta' + \delta e^\theta = 0, \quad 0 < \xi < \xi_*, \quad (9)$$

$$\theta'' + \frac{n+1}{\xi}\theta' = 0, \quad \xi_* < \xi < 1. \quad (10)$$

$$\theta = 0, \quad \theta'_- = \lambda\theta'_+, \quad \xi = \xi_*. \quad (11)$$

$$\theta' = 0, \quad \xi = 0; \quad \theta = \theta_0 < 0, \quad \xi = 1. \quad (12)$$

Здесь θ'_\pm - предельные значения производной θ' справа и слева от ξ_* . В области $\xi > \xi_*$ (см. (10)) имеем

$$\theta' = \frac{c}{\xi^{n+1}}, \quad \theta = c_1 - \frac{c}{n}\xi^{-n}, \quad c_1 = \frac{c}{n\xi_*^n}, \quad c = \frac{n\xi_*^n\theta_0}{1 - \xi_*^n},$$

и, следовательно, при $\xi > \xi_*$:

$$\theta = \frac{\theta_0}{1 - \xi_*^n} \left(1 - \left(\frac{\xi}{\xi_*} \right)^n \right), \quad \theta'_+ = \frac{n\theta_0}{\xi_*(1 - \xi_*^n)}. \quad (13)$$

При $n \rightarrow 0$ в (13) надо понимать предельные значения:

$$\theta'_+ = \frac{\theta_0}{\xi_* \ln \frac{1}{\xi_*}}; \quad \theta = \frac{\theta_0}{\ln \xi_*^{-1}} \ln \frac{\xi}{\xi_*}, \quad n = 0, \quad \xi > \xi_*. \quad (14)$$

В области $\xi < \xi_*$ имеем уравнение (9) и условия (см. (11), (12))

$$\theta'(0) = 0, \quad \theta(\xi_*) = 0, \quad \theta'(\xi_*) = \theta'_- = \lambda\theta'_+ = n\lambda\theta_0\xi_*^{-1}(1 - \xi_*^n)^{-1}. \quad (15)$$

Используя обозначение (8), делая в (9) замену переменной $x = \xi/\xi_*$ и полагая $\delta_* = \delta\xi_*^2$ приходим к задаче

$$\theta''_{xx} + \frac{n+1}{x}\theta'_x + \delta_*e^\theta = 0, \quad \theta'(0) = 0, \quad \theta(1) = 0, \\ \theta'(1) = -\frac{2ns}{1 - \xi_*^n} = -q. \quad (16)$$

Дополнительное граничное условие в (16) позволяет, в принципе, кроме $\theta(x)$ определить и величину ξ_* .

Существует прямая связь между δ и ξ_* , которая позволяет определять $\xi_*(\delta)$ (или обратную зависимость $\delta(\xi_*)$) независимо от нахождения поля температур.

4. Понижение порядка уравнения (16). Решая задачу Коши для уравнения (16) с данными $\theta(1) = 0$, $\theta'(1) = -q$ в направлении убывания x мы можем выполнить условие $\theta'(0) = 0$ за счет выбора q (при фиксированном δ_*) или за счет выбора δ_* (при фиксированном q). Это стандартная ситуация метода стрельбы при решении двухточечной краевой задачи. Однако в данной задаче связь между δ_* и q , обеспечивающая выполнение условия $\theta'(0) = 0$, удастся найти в виде дифференциального уравнения первого порядка. Положим (ср. [7])

$$y = \ln x, \quad u = -\frac{d\theta}{dy}; \quad p = \frac{du}{dy} + nu. \quad (17)$$

Отсюда легко получить соотношение $x^2(\theta''_{xx} + \frac{n+1}{x}\theta'_x) = -p$. Следовательно, в силу (16)

$$p = \delta_*x^2e^\theta = \delta_*e^{\theta+2y}. \quad (18)$$

Дифференцируя это тождество по u , получаем

$$\frac{dp}{du} = p \cdot \left(\frac{d\theta}{du} + 2\frac{dy}{du} \right) = p \left(\frac{d\theta}{dy} + 2 \right) \frac{dy}{du} = p \frac{2-u}{p-nu}. \quad (19)$$

Итак, переменные p и u связаны уравнением первого порядка (19). Условие $\theta'_x|_{x=0} = 0$ вместе с (18) дают начальное условие для (19): $p = 0$, при $u = 0$. Условия $\theta(1) = 0$, $\theta'_x = -q = -u$ означают, что решая уравнение (19) с условием $p(0) = 0$ до точки $u = q$ (при $x = 1$)

из (18) получаем $p = \delta_*$. Итак, искомая связь между δ_* и q получается в виде соотношения

$$p(q) = \delta_*. \quad (20)$$

Соотношение (20) или зависимость $\delta_*(q)$ подчиняется, очевидно, тому же уравнению (19):

$$\frac{d\delta_*}{dq} = \delta_* \frac{2-q}{\delta_* - nq}, \quad \delta_*(0) = 0, \quad q = \frac{2ns}{1 - \xi_*^n}. \quad (21)$$

Это уравнение и позволяет независимо от нахождения температурного профиля устанавливать связь между δ_* и q .

5. Случай $n = 0$. При $n = 0$ уравнение (21) допускает элементарное интегрирование. Предполагая $\delta_*(q) \neq 0$, имеем

$$\delta_*(q) = \frac{q}{2}(4 - q). \quad (22)$$

С учетом $\delta_* = \delta \xi_*^2$, $q = 2s / \ln(\xi_*^{-1})$ (см. (14), (16)), связь между δ и ξ_* получаем в виде

$$\delta(\xi_*) = \frac{2s}{\xi_*^2 \ln(\xi_*^{-1})} \left(2 - \frac{s}{\ln(\xi_*^{-1})} \right). \quad (23)$$

Ранее другим способом этот результат для цилиндрической симметрии был получен в работе [1]. Из (23) вытекает, что $\delta(\xi_*) \rightarrow \infty$ при $\xi_* \rightarrow 0$ и $\delta(\xi_*) \rightarrow 0$ при $\xi_* \rightarrow \exp(-s/2)$, так что при каждом $\delta > 0$ уравнение $\delta(\xi_*) = \delta$ имеет корень ξ_* . В отличие от классической задачи о тепловом взрыве стационарная задача (9)-(12) разрешима при любом $\delta > 0$. Однако нетрудно усмотреть, что на падающих участках зависимости $\delta(\xi_*)$ решение неустойчиво. Из физического смысла величины δ , характеризующей интенсивность объемного тепловыделения, и глубины фазового превращения ξ_* легко понять, что уменьшение δ способствует фазовому переходу и должно приводить к уменьшению ξ_* , так что физический смысл могут иметь решения ξ_* , попадающие на возрастающий участок $\delta(\xi_*)$. Исследуя (23) на экстремум убеждаемся, что равенство $\delta' = 0$ приводит к квадратному уравнению:

$$f^2 - (1 + s)f + 2s = 0, \quad f = s(\ln(\xi_*^{-1}))^{-1}, \quad (24)$$

и к двум корням

$$f_{\pm} = \frac{1}{2} [1 + s \pm \sqrt{(1 - s)^2 - 4s}]. \quad (25)$$

С учетом $f_+ \cdot f_- = 2s$ имеем точки экстремума:

$$\xi_*^- = \exp(-f_+/2), \quad \xi_*^+ = \exp(-f_-/2) \quad (26)$$

и два пороговых значения δ :

$$\delta_- = 2f_-(2 - f_-) \exp f_+; \quad \delta_+ = 2f_+(2 - f_+) \exp f_-. \quad (27)$$

В интервале $\delta_- < \delta < \delta_+$ уравнение $\delta(\xi_*) = \delta$ при каждом δ имеет три корня ξ_* , крайние из которых попадают на убывающие участки $\delta(\xi_*)$, и следовательно неустойчивы, а промежуточный попадает на возрастающий участок $\delta(\xi_*)$, то есть в интервал

$$\xi_*^- < \xi_* < \xi_*^+, \quad (28)$$

и этот последний корень и представляет устойчивое стационарное положение фазовой границы.

Формулы (25), а тем самым и (26), (27), (28) справедливы лишь в интервале

$$0 < s < s_* = 3 - 2\sqrt{2} \approx 0,172. \quad (29)$$

При $s > s_*$ зависимость (23) становится монотонно убывающей. Таким образом, область устойчивого стационарного решения (область трех решений) в плоскости параметров (δ, s) определяется неравенствами

$$0 < s < s_* \approx 0,172, \quad \delta_-(s) < \delta < \delta_+(s). \quad (30)$$

Верхнее пороговое значение $\delta_+ = \delta(\xi_*^+)$ выражает предел теплового взрыва (при $\delta > \delta_+$), нижнее $\delta_- = \delta(\xi_*^-)$ – предел полного фазового превращения (при $\delta < \delta_-$).

Можно ожидать, что и при $s > s_*$ существует зависимость $\delta_{кр}(s)$, разделяющая нестационарные режимы полного фазового превращения и теплового взрыва. В рамках стационарной задачи эта зависимость, вообще говоря, не определяется. К приближенному расчету $\delta_{кр}(s)$ можно подойти следующим образом. Предел теплового взрыва в цилиндре радиуса ξ_* (см. (9) при $n = 0$, (11), (12)) равно $\delta_{кр} = 2\xi_*^{-2}$ (для цилиндра радиуса 1 $\delta_{кр} = 2$). Это максимально возможное значение δ согласно (23) достигается при $s(\ln(\xi_*^{-1}))^{-1} = 1$, то есть при $\xi_* = \exp(-s)$ и, следовательно,

$$\delta_{кр}(s) \approx 2e^{2s}. \quad (31)$$

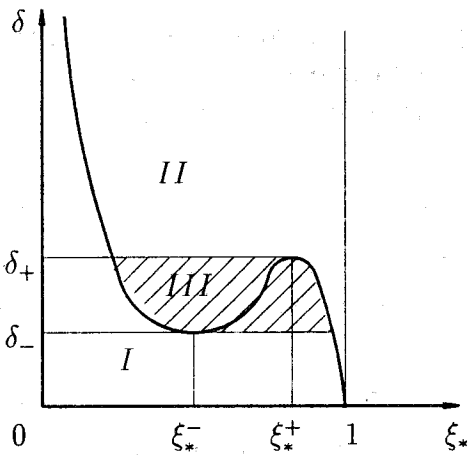


Рис. 1

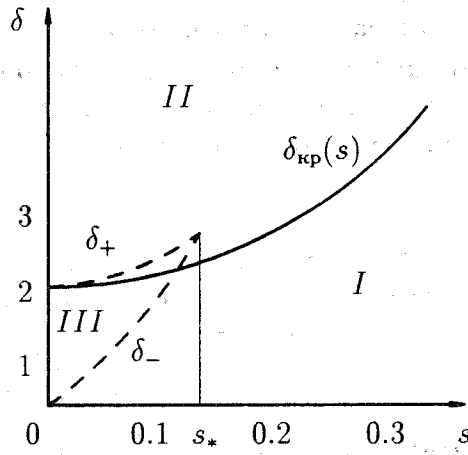


Рис. 2

На рис. 1 схематически представлена зависимость (23) при $s < s_*$. Заштрихована область III – область притяжения устойчивых решений, цифрой II обозначена область теплового взрыва $\delta > \delta_*$, цифрой I – область полного фазового превращения $\delta < \delta_-$. На рис. 2 в плоскости параметров (δ, s) пунктиром показаны зависимости $\delta_{\pm}(s)$, которые сливаются и исчезают при $s = s_*$. Сплошной линией показана приближенная зависимость (31). Цифрой III обозначена область устойчивого промежуточного положения фазовой границы, цифрой II – область теплового взрыва, цифрой I – область полного фазового превращения.

6. Случай $n = -1$. Рисунки 1 и 2 заимствованы из работы [1], посвященной исключительно цилиндрической симметрии. Наличие аналитической зависимости (23) позволяет здесь детально исследовать пороговые явления как по параметру s , так и по параметру δ . В случае $n = -1$ (плоско-параллельная полоса) уравнение (21) также интегрируется, но связь между δ_* и q получается в виде трансцендентного соотношения

$$\text{Ch}^2 \left(\frac{\delta_*}{2} + \frac{q^2}{4} \right)^{1/2} = 1 + \frac{q^2}{2\delta_*}. \quad (32)$$

При $n = -1$ из (16) имеем $q = -2s\xi_*(1 - \xi_*)^{-1}$ и зависимость $\delta(\xi_*)$ или $\xi_*(\delta)$ с учетом $\delta_* = \xi_*^2 \delta$ получаем в виде

$$\text{Ch}^2 \xi_* \left(\frac{\delta}{2} + \frac{s^2}{(1 - \xi_*)^2} \right)^{1/2} = 1 + \frac{2s^2}{\delta(1 - \xi_*)^2}. \quad (33)$$

Можно убедиться, что и здесь существует пороговое значение $s = s_*$, выше которого зависимость $\delta(\xi_*)$ монотонно убывающая, а при $s < s_*$,

как и на рис. 1 эта кривая имеет экстремумы. Качественно сохраняется и картина в плоскости (δ, s) (рис. 2) за исключением численных значений s_* и $\delta_+(0)$. Отметим, что этот случай проанализирован в работе [2], где установлено, что

$$s_* \approx 0,21, \quad \delta_+(0) \approx 0,878, \quad \delta_-(0) = 0. \quad (34)$$

Впрочем, из уравнения (21) следует, что максимум $\delta_*(q)$ при любом n достигается в точке $q = 2$, и $\max \delta_*(q) = \delta_+$ в силу (32) находится как корень уравнения

$$\text{Ch}^2\left(\frac{\delta}{2} + 1\right)^{1/2} = 1 + \frac{2}{\delta}, \quad (35)$$

откуда и следует, что $\delta_+ = \delta_+|_{s=0} \approx 0,878$. Для величин $\delta_{\pm}(s)$ справедливы асимптотические выражения при $s \ll 1$ [2]:

$$\delta_+(s) \approx 0,878(1 + 2s + \dots); \quad \delta_-(s) \approx 8s(1 - \frac{2}{3}s + \dots). \quad (36)$$

7. Случай $n > 0$. При $n > 0$ элементарное интегрирование уравнения (21) невозможно. Поведение ненулевого решения существенно зависит от структуры особых точек $\delta_* = 0, \quad q = 0$ и $\delta_* = 2n, \quad q = 2$. Начало координат является седловой особой точкой, одной из сепаратрис которой является тривиальное решение $\delta_* \equiv 0$. Нас интересует, конечно, другая, ненулевая, сепаратриса, имеющая при $q = 0$ угловой коэффициент $n + 2$. При возрастании q эта сепаратриса попадает в область влияния другой особой точки: $q = 2, \quad \delta_* = 2n$. Легко установить, что при $0 < n < 8$ эта особая точка является фокусом и сепаратриса седла, как и все интегральные кривые, закручивается вокруг нее спиралью, совершая бесконечное число витков. Это обстоятельство свидетельствует, между прочим, о сложной структуре множества решений исходной стационарной задачи (9)-(12). Напротив, при $n \geq 8$ особая точка $q = 2, \quad \delta_* = 2n$ оказывается узлом и сепаратриса седла монотонно возрастая входит в эту точку. В этом случае при любом $\delta_* < \delta_{кр} = 2n$ задача (9)-(12) имеет единственное решение.

При $n > 0$ решение $\delta_*(q)$ уравнения (21) приходится находить численно, обеспечив выход из начала координат вдоль асимптотики решения:

$$\delta_*(q) = (n + 2)\left(q - \frac{q^2}{n + 4}\right), \quad q \ll 1. \quad (37)$$

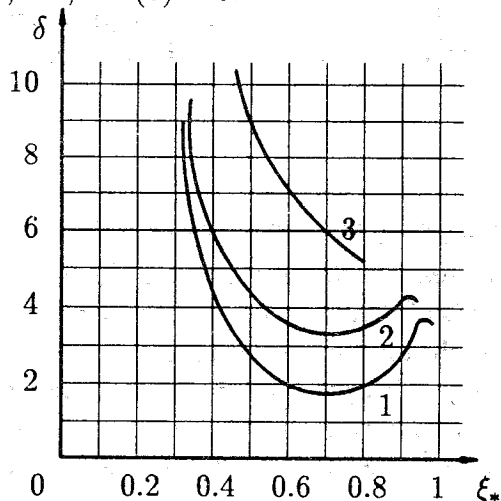
При этом зависимость $\delta(\xi_*)$ находится по формуле

$$\delta(\xi_*) = \frac{\delta_*(q)}{\xi_*^2}, \quad q = \frac{2ns}{1 - \xi_*^n}. \quad (38)$$

Для соблюдения условия $\xi_* < 1$ расчетную кривую $\delta_*(q)$ необходимо учитывать при $q > 2ns$. Качественная картина рисунков 1 и 2 сохраняется и при $n > 0$. Естественно, пороговые значения s_* и $\delta_{\pm}(s)$ численно будут другими. В частности, $s_*(n)$ убывает с увеличением n . Приведем таблицу расчетных значений $\delta_*(q)$ для $n = 1$.

q	δ_*	q	δ_*
0,1	0,294	1,1	2,543
0,2	0,576	1,2	2,695
0,3	0,846	1,3	2,832
0,4	1,103	1,4	2,953
0,5	1,348	1,5	3,059
0,6	1,580	1,6	3,149
0,7	1,799	1,7	3,222
0,8	2,005	1,8	3,280
0,9	2,198	1,9	3,310
1,0	2,378	2,0	3,322

По этим данным по формуле (38) можно рассчитать зависимость $\delta(\xi_*)$ для различных значений s и убедиться в существовании s_* и предельных значений $\delta_{\pm}(s)$. В данном случае при $q = 2$ имеем $\delta_+(0) = 3,322$, $\delta_-(0) = 0$.



На рис. 3 приведены расчетные зависимости $\delta(\xi_*)$ при $n = 1$. Кривая 1 отвечает значению $s = 0,05$, кривая 2 – значению $s = 0,1$, кривая 3 – значению $s = 0,2$. На кривых 1 и 2 четко обозначаются экстремумы этой зависимости, кривая 3 – монотонна. Пороговое значение s_* в данном случае также лежит в интервале $0,1 < s_* < 0,2$, как и при $n = 0$.

Рис. 3

Литература

1. Худяев С.И., Столин А.М. Анализ условий самовоспламенения в цилиндрическом объеме при фронтальном фазовом превращении// *Хим. физика*. 1984. Т. 3. № 11. С. 1616-1621.
2. Худяев С.И., Столин А.М., Маклаков С.В. Тепловой взрыв в условиях фазового превращения// *Физика горения и взрыва*. 1983. № 5. С. 85-91.
3. Худяев С.И. Некоторые оценки собственных значений сферически симметричных задач// В сб. "Численные методы решения задач математической физики". М.: Наука, 1966. С. 68-74.
4. Бостанджиян С.А., Мержанов А.Г., Худяев С.И. О гидродинамическом тепловом взрыве// *Докл. АН СССР*. 1965. Т. 163. №1. С. 133-136.
5. Бостанджиян С.А., Мержанов А.Г., Худяев С.И. Некоторые задачи о неизотермическом стационарном течении вязкой жидкости// *Ж. прикл. мех. и техн. физики*. 1965. № 5. С. 45-50.
6. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
7. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. 394 с.

Summary

Khudyaev S. I. Symmetrical flaming on phase transform conditions

Typical modes of exothermal chemical reaction behavior are analyzed on phase transformation conditions. The fields of these modes instantiation are described in parameter space. The research itself is based upon discovered in the paper direct relation of phase change with parameter, characterizing volumetric heat generation intensity. Such an approach gives just as special cases solutions of problem for cylinder and fringe, previously considered in [1, 2].

Сыктывкарский университет

Поступила 25.05.02