

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ АДИАБАТИЧЕСКОГО ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

В. Г. Медведев, В. Г. Телегин, Г. Г. Телегин

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова, 428015 Чебоксары, mvg@chuvsu.ru

Исследовались стохастические явления в кинетике химических реакций при тепловом взрыве. Статистический анализ проведен на основе нелинейных дифференциальных уравнений для температуры газа и концентрации реагирующих частиц со случайными начальными условиями, а также соответствующих уравнений для плотности распределения вероятностей переменных состояния системы. Результаты численного решения этих уравнений представлены графически в виде статистического набора ансамбля кинетических кривых концентрации реагирующих частиц и температуры газа, а также эволюции их плотности распределения вероятности во времени. Показано, что малые случайные пульсации температуры и концентрации в начале реакции приводят к существенным флуктуациям периода индукции.

Ключевые слова: тепловой взрыв, химические реакции, температура газа, концентрация реагентов, флуктуации, период индукции, статистический анализ, численные методы, нелинейные дифференциальные уравнения, кинетические кривые, эволюция плотности вероятности.

1. Исследования процессов теплового взрыва имеют важное значение для решения как научных, так и практических задач. Эти исследования получили широкое развитие и отражены в монографиях и обзорных статьях, например, [1–5]. Постановка задачи о тепловом взрыве в классической теории заключается в том, чтобы при заданных начальных и граничных условиях определить основные характеристики явления: критические условия и период индукции (время, в течение которого развивается автоускорение реакции до начала возгорания горючей смеси).

Одним из вопросов, которые представляют особый интерес при анализе процесса теплового самовоспламенения, является адиабатический взрыв, когда высвобождающееся в химических реакциях тепло расходуется на нагрев горючей смеси. Эта задача решена в [4] применительно к случаю горения углеводородов на основе системы дифференциальных уравнений для температуры газа и концентрации реагентов. При этом в качестве переменных состояния, описывающих систему, берутся их средние значения, а флуктуациями пренебрегают.

Однако в работе [6] отмечено, что расчеты на основе детерминированных уравнений не могут претендовать на большую точность в отношении правильной передачи всех особенностей теплового взрыва. Причиной этого являются внутренние термодинамические флукту-

ации, которые всегда имеются в любой физико-химической системе и приводят к ее сложному случайному поведению [6]. Причины таких флуктуаций могут быть связаны, например, с тем, что воспламенение всегда начинается в некоторой точке, которая может быть локализована хаотично внутри сосуда, а затем процесс распространяется по всему объему [3].

Как показали последующие исследования [6], учет флуктуаций концентрации приводит не только к количественным, но и к качественным изменениям поведения системы, в частности, под их воздействием возможны случайные переходы из одних состояний в другие и т. п.

С математической точки зрения это означает, что при наличии достаточно сильных флуктуаций описание неравновесных химических реакций кинетическими моделями, основанными на детерминированных уравнениях, не представляется полностью адекватным.

Цель настоящей работы — исследование влияния флуктуаций переменных состояния системы на нестационарные режимы экзотермической химической реакции. Выполнен статистический анализ кинетики адиабатического теплового взрыва при случайных начальных значениях температуры и концентрации в плане дальнейшего развития исследований, изложенных, например, в [4, 6].

2. Хорошо известно, что адиабатический взрыв может быть описан следующей системой

уравнений для концентрации частиц реагента (горючего) C и температуры газа T [4, 6]:

$$c_v \frac{dT}{dt} = -r_v \frac{dC}{dt} = r_v k(T)C, \quad (1)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k(T)C, \quad (2)$$

где c_v и r_v — соответственно теплоемкость и теплота реакции при постоянном объеме.

С ростом температуры константа скорости реакции $k(T)$ возрастает в соответствии с законом Аррениуса:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где k_0 — частота столкновений реагирующих молекул, E — энергия активации, R — газовая постоянная.

Следуя [4, 6], в уравнении (1) для упрощения дальнейших выкладок не будем учитывать зависимость теплоемкости c_v от температуры. Известно, что такое допущение приближенно применимо для реальных газов при высоких температурах и низких давлениях.

Умножение второго из этих уравнений на r_v и сложение его с первым приводит к следующему закону сохранения: $c_v T_0 + r_v C_0 = c_v T + r_v C \equiv c_v T_{\max}$, где T_0 и C_0 — начальные значения температуры газа и концентрации реагента, а T_{\max} — конечная температура, достигаемая после завершения реакции. Благодаря этому закону уравнения (1) и (2) можно переписать в замкнутом виде:

$$\frac{dT}{dt} = (T_{\max} - T)k(T), \quad (3)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_0 \exp\left(-\frac{E}{R\Theta}\right)C, \quad \Theta = T_{\max} - \frac{r_v}{c_v}C. \quad (4)$$

Результаты решения этих уравнений в работах [4, 6] выявили следующий временной ход концентрации и температуры при адиабатическом протекании реакции: на протяжении большого промежутка времени (период индукции) температура газа повышается сравнительно медленно, после чего начинается интенсивный рост температуры (воспламенение), сопровождающийся быстрым расходом реагировавшего вещества.

3. Для учета внутренних термодинамических флуктуаций предположим, что значения

концентрации и температуры в системе в начале реакции имеют случайные значения при каждой реализации процесса. Длительность начальных пульсаций считается значительно меньше характерных временных масштабов изменения переменных состояний системы. Таким образом, приходим к задаче определения статистических характеристик случайного процесса, описываемого детерминированными уравнениями с флуктуирующими начальными условиями.

Для решения задачи используем методы статистического анализа динамики нелинейных систем, подверженных случайным воздействиям в виде аддитивных шумов [7]. Они основаны на нелинейных дифференциальных уравнениях для переменных величин состояния системы и/или на уравнениях в частных производных для их плотности распределения вероятности. Очевидно, статистическая информация для рассматриваемых нестационарных случайных процессов может быть получена только из ансамбля их реализаций.

Ввиду известных ограничений аналитических методов решения уравнений такого типа, в настоящей работе использовались численные методы анализа в среде математического программирования Maple V.

Запишем систему уравнений (3), (4) в виде

$$\frac{dx}{d\tau} = (1 - x) \exp\left(-\frac{1}{x}\right), \quad (5)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = y \exp\left(-\frac{1}{1 - y}\right). \quad (6)$$

Здесь используются следующие безразмерные переменные и параметры: $x = \frac{T}{T_{\max}}$, $y = \frac{r_v C}{c_v T_{\max}}$, $\tau = k_0 t$, и при проведении расчетов принято $\frac{E}{RT_{\max}} = 1$.

Результаты численного решения уравнений (5) и (6) представлены на рис. 1. Он иллюстрирует типичное поведение кривых, описывающих зависимость температуры и концентрации от времени, приведенных на рис. 126 в книге [4] и на рис. 4.10 в книге [6]. Существенным дополнением, полученным нами в результате статистического анализа, является наглядная демонстрация флуктуаций периода индукции реакций, возникающих вследствие

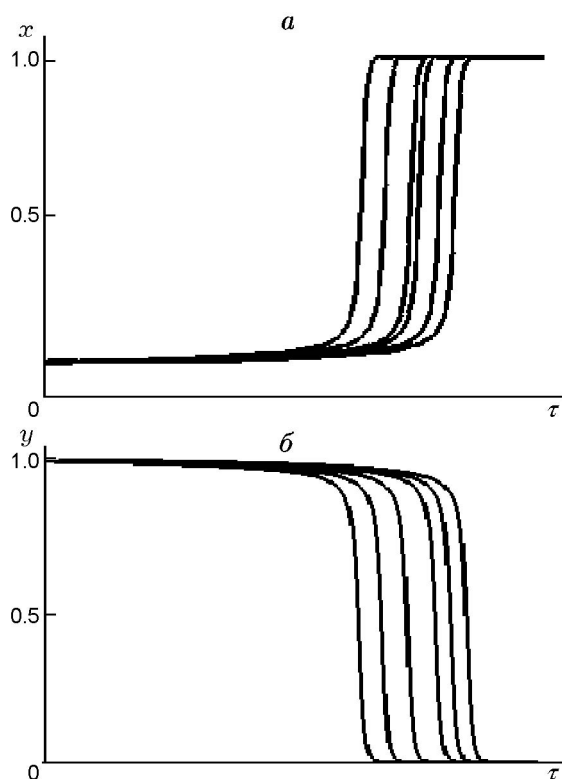


Рис. 1. Графики решения уравнения (5) при случайных начальных значениях температуры (а) и уравнения (6) при случайных начальных значениях концентрации частиц (б)

случайного характера начальных условий. При проведении расчетов начальные условия задаются генератором псевдослучайных чисел.

Из результатов выполненных расчетов видно, что нарастание температуры (переменной x) каждый раз начинается со случайных значений, что приводит к значительным флуктуациям периода индукции. При больших временах относительные флуктуации температуры уменьшаются, так что их влияние, существенное в начале реакции, сводится к хаотическим почти «параллельным» смещениям кинетических кривых относительно друг друга в режиме воспламенения (взрыва).

Что касается поведения концентрации реагента, то видно, что случайный характер ее начальных значений приводит к флуктуациям времени выгорания реагента при сохранении вида кривых спада концентрации.

4. Для более полного статистического анализа процесса воспламенения рассмотрим эволюцию плотности распределения вероятности температуры $P(x, \tau)$ и вероятности концентра-

ции $P(y, \tau)$, которые характеризуют плотность кривых на рис. 1 в различные моменты времени τ . В соответствии с решениями уравнений (5) и (6) влияние шумов в процессе эволюции системы не будем учитывать. Речь идет об установлении стационарных режимов в системе, когда начальные условия определяются внутренними флуктуациями, т. е. собственным шумом. В этом случае эволюция плотности распределения вероятности описывается уравнениями неразрывности [7]:

$$\frac{\partial P(x, \tau)}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[(1-x) \exp\left(-\frac{1}{x}\right) P(x, \tau) \right], \quad (7)$$

$$\frac{\partial P(y, \tau)}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial y} \left[y \exp\left(-\frac{1}{1-y}\right) P(y, \tau) \right]. \quad (8)$$

Следуя [8], начальные плотности вероятностей выбираются в виде экспонент, наиболее вероятные значения которых располагаются над окрестностью начальных значений соответствующих переменных состояния:

$$P(x, 0) = \frac{1}{\bar{x}} \exp\left(-\frac{x}{\bar{x}}\right), \quad 0 \leq x \leq 1, \quad (9)$$

$$P(y, 0) = \frac{1}{\bar{y} \left(\exp \frac{1}{\bar{y}} - 1 \right)} \exp \frac{y}{\bar{y}}, \quad 0 \leq y \leq 1, \quad (10)$$

где \bar{x} и \bar{y} — средние значения x и y , а $1/\bar{x}$ и $1/\bar{y}$ — нормировочные множители.

Результаты решения уравнений (7) и (8) с начальными распределениями (9) и (10) представлены на рис. 2, который иллюстрирует типичный характер эволюции плотности распределения вероятностей $P(x, \tau)$ и $P(y, \tau)$ при временах, соответствующих области воспламенения. Эти временные интервалы находятся в области случайного разброса (кинетических) кривых на рис. 1. При малых временах, соответствующих области «гладкого» поведения этих кривых, функции $P(x, \tau)$ и $P(y, \tau)$ сохраняют вид начальных распределений (9) и (10). Они не приведены на рис. 2 в целях более наглядного представления их наиболее интересной модификации при больших временах.

В начальный момент времени температура газа преимущественно низкая, затем в ходе реакции она возрастает, и со временем появляется вероятность достижения максимальных значений, так что функция распределения приобретает бимодальный характер. При

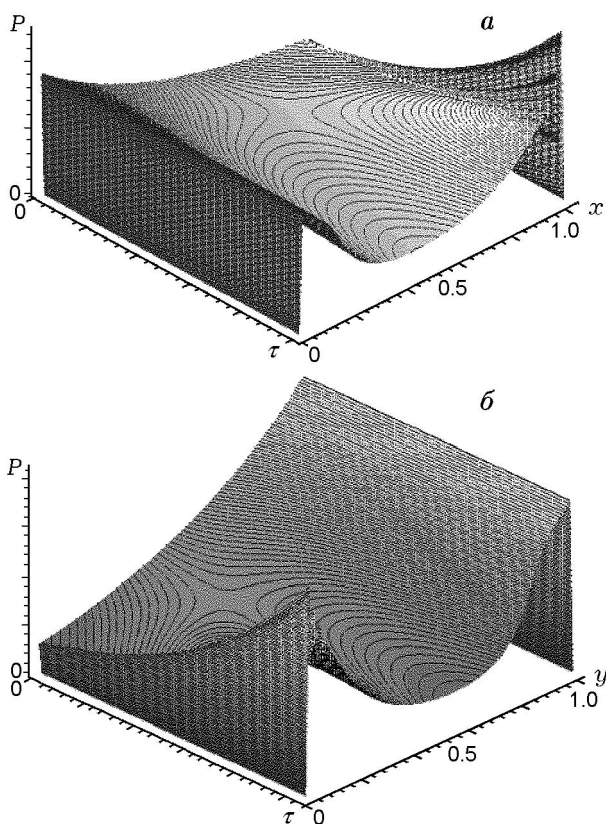


Рис. 2. Эволюция зависимостей $P(x, \tau)$ (а) и $P(y, \tau)$ (б)

этом один из максимумов функции распределения вероятности состояния остается центрированным вблизи начального состояния, соответствующего начальной температуре, а через некоторое время образуется второй максимум вблизи конечного значения температуры.

Расчеты показывают, что при достаточно больших временах максимум кривой вблизи низких температур стремится к нулю, а под частью кривой вблизи максимальной температуры стремится к единице в момент взрыва.

Рассмотрим далее поведение нестационарной плотности распределения вероятности концентрации. Наиболее вероятное значение y приблизительно следует по кривой зависимости концентрации от времени на рис. 1, б, а в области взрыва наблюдается бимодальный характер зависимости $P(y, \tau)$. Расчеты показывают, что при больших временах первый пик исчезает и система переходит в единственное устойчивое состояние полного сгорания реагента. В целом характер эволюции $P(y, \tau)$, представленной на рис. 2, б, согласуется с результатами численных расчетов плотности распре-

деления вероятности концентрации, которые приведены графически в [6] для основных стадий реакции при некоторых фиксированных значениях τ .

Пренебрежение флуктуациями концентрации частиц горючего в ходе реакции проявляется в том, что при стремлении x к своему асимптотическому стационарному значению $C \rightarrow 0$ в процессе эволюции ширина плотности распределения вероятности резко уменьшается, а высота резко возрастает, так что она модифицируется в δ -функцию.

5. В заключение следует отметить, что представляло бы интерес получить более детальное решение поставленной задачи, в котором флуктуации переменных состояния учитывались бы не только в начальный момент, как это сделано в настоящей работе, но и в процессе реакции. Процедура решения таких задач на основе стохастических дифференциальных уравнений для переменных состояния и соответствующих уравнений Фоккера — Планка для их плотности распределения вероятности изложена, например, в книге [7]. В ней показано, что основную роль в эволюции плотности распределения вероятности играет дрейфовое слагаемое (правые части уравнений (7) и (8)), а учет диффузионных слагаемых приводит лишь к незначительному (в зависимости от интенсивности флуктуаций) увеличению ее дисперсии. Поэтому можно предположить, что результаты проведенного нами упрощенного статистического анализа кинетики адиабатического теплового взрыва адекватно отражают основные черты этого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И. Современное состояние теории теплового взрыва // Успехи химии. — 1966. — Т. 35, вып. 4. — С. 656–683.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплотапередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1967.
4. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. — М.: Наука, 1975.
5. Мержанов А. Г., Руманов Э. Н. Нелинейные эффекты в макроскопической кинетике // Успехи физ. наук. — 1987. — Т. 151, вып. 4. — С. 553–593.

6. **Николис Г., Пригожин И.** Познание сложного. — М.: Мир, 1990.
7. **Ахманов С. А., Дьяков Ю. Е., Чиркин А. С.** Введение в статистическую радиофизику и оптику. — М.: Наука, 1981.
8. **Сердюков С. И., Бельнов В. К.** Обобщение уравнения Фоккера — Планка и флуктуации в термодинамических системах // Докл. АН. — 1999. — Т. 367, № 3. — С. 363–366.

*Поступила в редакцию 28/XI 2007 г.,
в окончательном варианте — 16/IX 2008 г.*
