

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОСТЕЙШЕЙ МОДЕЛИ ТЕОРИИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА — МОДЕЛИ ЗЕЛЬДОВИЧА — СЕМЕНОВА

В. И. Быков, С. Б. Цыбенова*

Институт вычислительного моделирования СО РАН, 660036 Красноярск

*Красноярский государственный технический университет, 660074 Красноярск

Для базовой модели теории теплового взрыва — модели Зельдовича — Семенова, описывающей динамику экзотермической реакции с произвольной кинетикой в проточном реакторе идеального смешения, реализована процедура параметрического анализа. Специально выделены случаи реакции первого порядка, n -го порядка, окисления и реакции с произвольной кинетикой. Построены параметрические зависимости стационарных состояний от безразмерных параметров, кривые кратности и нейтральности стационарных состояний, параметрические и фазовые портреты системы. Выделены области множественности стационарных состояний и автоколебаний, а также область технологически безопасных режимов.

ВВЕДЕНИЕ

Математическая модель теплового взрыва в среде с осредненными параметрами (реактор идеального смешения) является традиционным объектом исследования в теории горения и к настоящему времени уже имеет свою историю [1–8]. Современный этап ее параметрического анализа, можно сказать, начат в работе [1]. Далее в [4] выделено 35 различных фазовых портретов соответствующей динамической системы. Затем в работах [5, 6, 9, 10] было уточнено все многообразие динамического поведения этой модели. Построение бифуркационных кривых, разбивающих плоскость параметров на области с разным динамическим поведением системы, и анализ их эволюции при изменении третьего параметра позволяют получить дополнительную информацию о характере критических явлений в рассматриваемых процессах.

В данной работе выполнен параметрический анализ модели одной экзотермической реакции, осуществляемой в режиме идеального перемешивания в реакторе непрерывного действия. В отличие от других публикаций, где, как правило, соответствующие параметрические портреты даются схематически и в одной из выбранных плоскостей безразмерных параметров, в нашей работе кривые локальных бифуркаций строятся для всех возможных комбинаций параметров. С учетом специфики моделей они выписываются в явном виде. С точки зрения практики результатов анализа локаль-

ных бифуркаций часто вполне достаточно, чтобы выделить основные характеристики динамики процесса.

Кроме реакции первого порядка рассматриваются более общие кинетические зависимости. Специально выделены частные случаи, отвечающие часто используемым схемам превращений: $A + O_2 \rightarrow P$; $nA \rightarrow P$; $nA + O_2 \rightarrow P$, где A — реагирующее вещество, P — продукт реакции. Везде, где это возможно, условия критичности (кривые смены числа стационарных состояний (Ст.С) и типа их устойчивости) выписываются в явном виде. Полученные результаты позволяют оценить влияние кинетических особенностей на критические условия воспламенения, существование множественности Ст.С и автоколебательных режимов горения.

Универсальность процедуры параметрического анализа позволяет разработать эффективные численные алгоритмы построения параметрических зависимостей и бифуркационных кривых и для тех случаев, когда соответствующие аналитические выражения получить не удастся. На основе параметрического анализа серии базовых моделей создана информационная система, оформленная в виде банка моделей. Эта система объединяет в себе как результаты анализа рассмотренных моделей, так и технологии параметрического анализа, позволяющие исследовать новые модели и включать их вместе с результатами численного и качественного анализа в банк моделей.

Процедура параметрического анализа [11–15] включает исследование числа Ст.С исходной математической модели, анализ их устойчивости, построение зависимостей стационарных характеристик от параметров, определение кривых локальных бифуркаций (кривых кратности и нейтральности Ст.С), построение параметрических и фазовых портретов исследуемой динамической системы, расчет временных зависимостей ее решений.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Модель экзотермического процесса в реакторе идеального смешения для реакции первого порядка



имеет вид

$$V \frac{dX}{dt} = -Vk(T)X + q(X^0 - X),$$

$$c_p \rho V \frac{dT}{dt} = (-\Delta H)Vk(T)X + q\rho c_p(T_0 - T) + hS(T_w - T), \quad (1)$$

$$k(T) = k^0 \exp(-E/RT),$$

где V — объем реактора, см^3 ; $k(T)$ — константа скорости реакции, с^{-1} ; E — энергия активации, Дж/моль ; R — универсальная газовая постоянная, $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$; k^0 — предэкспоненциальный множитель; X , X^0 — текущая концентрация и концентрация реагента на входе, моль/см^3 ; T , T_0 — текущая температура и температура смеси на входе, К ; q — объемный расход, $\text{см}^3/\text{с}$; ρ — плотность смеси, моль/см^3 ; c_p — теплоемкость реакционной смеси, $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$; S — площадь поверхности теплообмена, см^2 ; h — коэффициент теплопередачи через стенку реактора, $\text{Дж/(см}^2\cdot\text{с}\cdot\text{К)}$; $(-\Delta H)$ — тепловой эффект реакции, Дж/моль ; t — астрономическое время, с ; T_w — температура стенок реактора, К .

Следуя Франк-Каменецкому [16], введем безразмерные параметры и переменные:

$$T^* = \frac{hST_w + c_p \rho q T_0}{hS + c_p \rho q}, \quad \alpha_* = h + \frac{c_p \rho q}{S},$$

$$\text{Da} = (V/q)k(T_0),$$

$$\text{Se} = \frac{(-\Delta H)\rho}{\alpha_*(S/V)} \frac{E}{RT^*2} k^0 \exp\left(-\frac{E}{RT^*}\right),$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H)X^0}{c_p \rho T_0}, \quad \gamma = \frac{E}{RT_0}, \quad x = \frac{X^0 - X}{X^0},$$

$$y = \frac{E}{RT^*2}(T - T^*), \quad \tau = k^0 t \exp\left(-\frac{E}{RT^*}\right).$$

Предположим, что начальные и входные условия для реактора совпадают:

$$X(0) = X^0, \quad q\rho c_p(T_0 - T(0)) = hS(T(0) - T_w).$$

В безразмерном виде модель (1) запишется так:

$$\frac{dx}{d\tau} = f(x) \exp\left(\frac{y}{1 + \beta y}\right) - \frac{x}{\text{Da}} = f_1(x, y),$$

$$\gamma \frac{dy}{d\tau} = f(x) \exp\left(\frac{y}{1 + \beta y}\right) - \frac{y}{\text{Se}} = f_2(x, y),$$

где $f(x) = 1 - x$ — кинетическая функция первого порядка; x , y — безразмерные концентрация и температура; Da , Se , β , γ — безразмерные параметры. Эту модель и называют моделью Зельдовича — Семенова.

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Стационарные состояния системы (2) являются решениями уравнений

$$f_1(x, y) = 0, \quad f_2(x, y) = 0. \quad (3)$$

Сложив уравнения системы (3), выразим x через y :

$$x = (\text{Da}/\text{Se})y \quad \text{или} \quad x = \nu y,$$

где $\nu = \text{Da}/\text{Se}$. Из второго уравнения системы имеем

$$\left(1 - y \frac{\text{Da}}{\text{Se}}\right) \exp\left(\frac{y}{1 + \beta y}\right) = \frac{y}{\text{Se}}. \quad (4)$$

Равенство (4) является уравнением для определения Ст.С, где правая часть представляет собой функцию тепловыделения ($F(y)$), а левая — функцию теплоотвода ($P(y)$):

$$F(y) = (1 - y \text{Da}/\text{Se})e(y), \quad P(y) = y/\text{Se},$$

где $e(y) = \exp(y/(1 + \beta y))$.

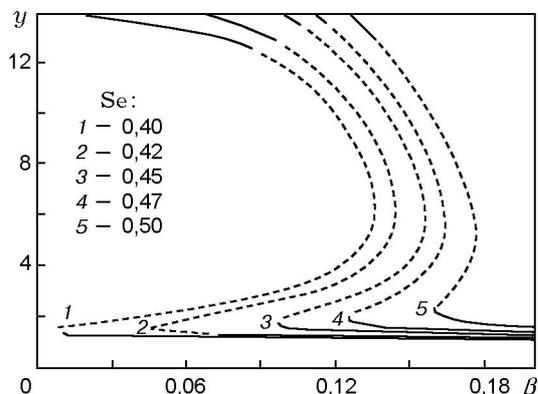


Рис. 1. Зависимости стационарной температуры от параметра β при $Da = 0,03$: штриховые линии — неустойчивые Ст.С

Ст.С системы (2) исследуются с помощью диаграммы Семенова, на которой изображаются зависимости функций тепловыделения и теплоотвода от температуры вещества в реакторе. Точки пересечения кривых $F(y)$ и $P(y)$ определяют значения температуры в Ст.С. Стационарные значения концентрации $x = \nu y$. Необходимым и достаточным условием единственности Ст.С является условие $1/Se = P' > F'$, т. е. скорость теплоотвода должна быть больше скорости тепловыделения в Ст.С.

Параметрические зависимости. Безразмерные параметры Da , Se , β входят в уравнение стационарности (4) линейно, поэтому можно записать параметрические зависимости в виде $Da = Da(y)$, $Se = Se(y)$ и т. д.

Из (4) получим, например, выражение

$$Se(y) = (Da + 1/e(y))y. \quad (5)$$

Аналогично имеем параметрические зависимости и для остальных параметров:

$$Da(y) = \frac{Se}{y} - \frac{1}{e(y)}, \quad (6)$$

$$\beta(y) = \frac{1}{\ln(y/(Se - Da y))} - \frac{1}{y}, \quad (7)$$

$$\nu(y) = \frac{1}{y} - \frac{1}{e(y)Se}.$$

Построив в соответствии с (6) зависимость $Da(y)$, получим функцию, обратную искомой параметрической зависимости $y = y(Da)$. Если (6) задается в графическом виде,

то необходимое значение y для любого фиксированного значения Da находится легко. Пример зависимости (7) приведен на рис. 1. Штриховой линией отмечены неустойчивые Ст.С.

Тип устойчивости стационарных состояний определяется корнями характеристического уравнения $\lambda^2 - \sigma\lambda + \Delta = 0$, где σ и Δ находятся с помощью элементов матрицы Якоби:

$$a_{11} = \frac{\partial f_1}{\partial x} = -e(y) - \frac{1}{Da},$$

$$a_{12} = \frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{e(y)f(x)}{(1 + \beta y)^2},$$

$$a_{21} = \frac{\partial f_2}{\partial x} = \frac{-e(y)}{\gamma}, \quad (8)$$

$$a_{22} = \frac{\partial f_2}{\partial y} = \frac{e(y)f(x)}{\gamma(1 + \beta y)^2} - \frac{1}{\gamma Se},$$

а именно: $\sigma = a_{11} + a_{22}$, $\Delta = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$.

Кривые кратности. Кривая кратности $L_\Delta(\Delta = 0)$ является границей, разделяющей область параметров на области с одним и тремя Ст.С. Выделим, например, плоскость параметров (Da, Se) и выпишем уравнение для кривой кратности L_Δ . Для этого необходимо решить систему

$$f_1(x, y, Da, Se) = 0, \quad f_2(x, y, Da, Se) = 0, \quad (9)$$

$$\Delta(x, y, Da, Se) = 0.$$

Используя (4), приведем (9) к системе из двух уравнений:

$$G(y, Da, Se) = 0, \quad \Delta(y, Da, Se) = 0. \quad (10)$$

Подставив явное выражение $Se(y, Da)$ во второе уравнение (10), получим уравнение границы области множественности Ст.С в плоскости параметров (Da, Se) :

$$L_\Delta(Da, Se): \begin{cases} Da(y) = \frac{y - (1 + \beta y)^2}{(1 + \beta y)^2 e(y)}, \\ Se(y, Da) = \left(Da + \frac{1}{e(y)}\right)y. \end{cases} \quad (11)$$

Аналогично выпишем кривую кратности L_Δ для плоскости (Se, ν) :

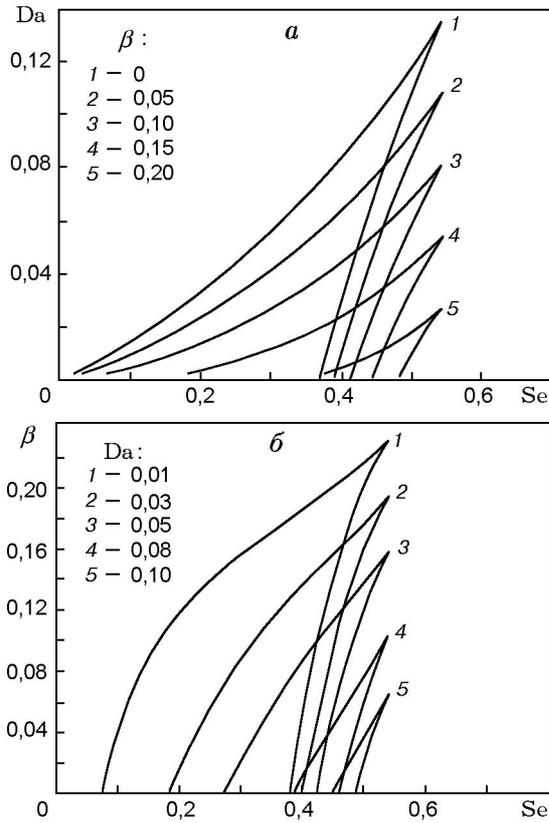


Рис. 2. Кривые кратности

$$L_{\Delta}(Se, \nu): \begin{cases} Se(y) = \frac{y^2}{(1 + \beta y)^2 e(y)}, \\ \nu(y, Se) = \frac{1}{y} - \frac{1}{e(y)Se}. \end{cases} \quad (12)$$

Для плоскостей параметров с участием γ кривые кратности представлены двумя параллельными прямыми, выделяющими в соответствующей плоскости полосу существования трех Ст.С. Примеры кривых кратности в плоскости параметров (Da, Se) даны на рис. 2, а.

В том случае, когда выражения для кривых кратности в каких-либо плоскостях параметров в явном виде получить затруднительно, можно предложить процедуру графического построения L_{Δ} . Она состоит в построении серии параметрических зависимостей по одному из параметров при варьировании второго параметра. Заметим, что соответствующие зависимости удастся построить для всех параметров. При этом интервал множественности Ст.С заключается между точками поворота параметрической кривой (максимальными и минимальными значениями кривых). При варьировании второго параметра границы этого ин-

тервала определяют область множественности Ст.С на соответствующей плоскости. Пример программной реализации описанной графической процедуры представлен на рис. 2, б.

Кривые нейтральности. Кривая нейтральности L_{σ} ($\sigma = 0$) определяет тип устойчивости Ст.С. Для построения L_{σ} необходимо решить следующую систему уравнений:

$$G(y, Da, Se) = 0, \quad \sigma(y, Da, Se) = 0. \quad (13)$$

Подставляя явное выражение зависимости $Da(y, Se)$ из (6) во второе уравнение (13), получим уравнение для L_{σ} в явном виде:

$$L_{\sigma}(Da, Se): \begin{cases} Da(y) = \frac{a}{e(y)} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{e(y)}\right)^2 - \frac{1}{e^2(y)}}, \\ Se(y, Da(y)) = (Da + 1/e(y))y, \end{cases} \quad (14)$$

где $a(y) = 1/2\gamma(1 + \beta y)^2 - 1/2\gamma y - 1$. Аналогично получаем L_{σ} в других плоскостях параметров:

$$L_{\sigma}(Se, \nu): \begin{cases} Se(y) = \\ = \frac{Da(y - (1 + \beta y)^2)}{y(1 + \beta y)^2(Da e(y) + 1)}, \\ \nu(y, Se) = 1/y - 1/e(y)Se; \end{cases}$$

$$L_{\sigma}(\gamma, Da): \begin{cases} \gamma(y, Da) = \\ = \frac{Da e(y)(y - (1 + \beta y)^2)}{y(1 + \beta y)^2(Da e(y) + 1)^2}, \\ Da(y) = Se/y - 1/e(y); \end{cases} \quad (15)$$

$$L_{\sigma}(\gamma, Se): \begin{cases} \gamma(y, Se) = \\ = \frac{(e(y)Se - y)(y - (1 + \beta y)^2)}{e^2(y)Se^2(1 + \beta y)^2}, \\ Se(y) = (Da + 1/e(y))y; \end{cases}$$

$$L_{\sigma}(\gamma, \beta): \begin{cases} \gamma(y, \beta) = \frac{Da e(y)(y - (1 + \beta y)^2)}{y(1 + \beta y)^2(Da e(y) + 1)^2}, \\ \beta(y) = \frac{1}{\ln(y/(Se - Da y))} - \frac{1}{y}; \end{cases}$$

$$L_{\sigma}(\gamma, \nu): \begin{cases} \gamma(y, \nu) = \frac{\nu e(y)Se(y - (1 + \beta y)^2)}{y(1 + \beta y)^2(e(y)\nu Se + 1)^2}, \\ \nu(y) = 1/y - 1/e(y)Se. \end{cases}$$

Примеры кривых нейтральности в плоскости параметров (Se, γ) при варьировании третьего параметра приведены на рис. 3.

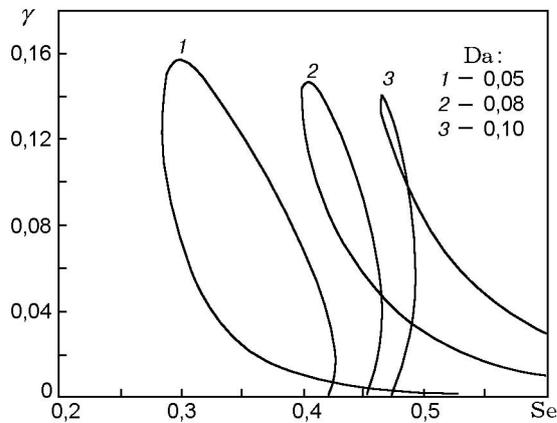


Рис. 3. Кривые нейтральности в плоскости (Se, γ) при $\beta = 0,01$

Если выражения для кривых нейтральности в каких-либо плоскостях параметров в явном виде получить затруднительно, как и выше, можно предложить процедуру графического построения L_σ . Аналогично строятся серии параметрических зависимостей по одному из параметров при варьировании второго параметра. На параметрическую плоскость наносятся точки, отвечающие смене знака σ .

Параметрические портреты. Взаимное расположение кривых кратности (L_Δ) и нейтральности (L_σ) задает параметрический портрет системы. Он определяет различные области параметров, отличающиеся числом и типом устойчивости Ст.С. В нашем случае таких областей может быть до шести (рис. 4).

Фазовые портреты. В соответствии с параметрическим портретом (см. рис. 4) можно выделить шесть типов фазовых портретов [8]. Об-

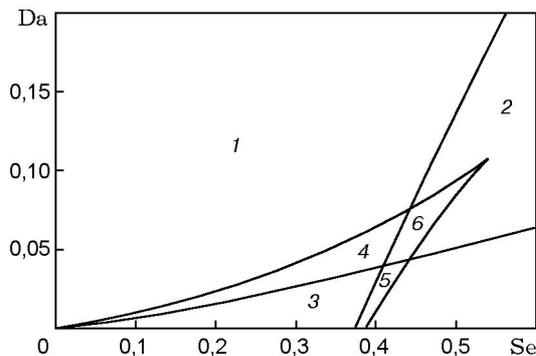


Рис. 4. Параметрический портрет в плоскости (Se, Da) при $\beta = 0,05$, $\gamma = 0,01$:

описание областей 1–6 см. в тексте

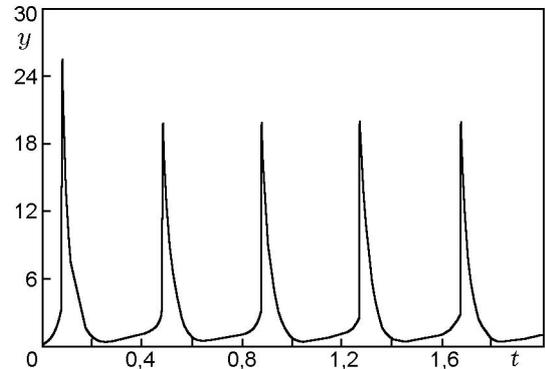


Рис. 5. Зависимость стационарной температуры от времени при $Da = 0,14$, $Se = 0,6$, $\beta = 0$, $\gamma = 0,035$, $x(0) = 0$, $y(0) = 0$

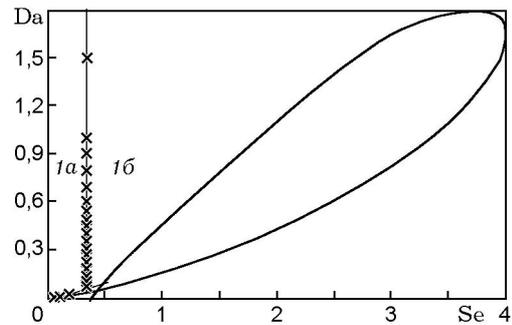


Рис. 6. Области низко- (1a) и высокотемпературных (1b) режимов на параметрическом портрете в плоскости (Se, Da) при $\beta = 0,05$, $\gamma = 0,025$

ласть 1 характеризуется единственным устойчивым Ст.С (низкотемпературным или высокотемпературным). Области 2 и 6 отвечают неустойчивым Ст.С, которые обеспечивают наличие автоколебаний в системе. Они отличаются тем, что в области 2 одно Ст.С, а в области 6 — три Ст.С. В областях 3–5 также существуют три Ст.С. Для области 3 характерны одно неустойчивое и два устойчивых низко- и высокотемпературных Ст.С. Области 4 и 5 соответствуют одному устойчивому и двум неустойчивым Ст.С.

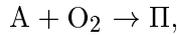
Временные зависимости. Численное интегрирование исходной динамической системы (2) позволяет получить временные зависимости $x(t)$ и $y(t)$ при разных начальных условиях и варьировании параметров. Пример временной зависимости приведен на рис. 5.

Области технологически безопасных режимов. Анализ временных зависимостей и фазовых портретов позволяет заметить, что стремле-

ние перехода решений к низкотемпературному Ст.С может происходить с существенным динамическим «забросом» (резким повышением температуры в определенный момент времени), что с технологической точки зрения может быть нежелательным. Для других начальных данных и параметров системы стремление перехода решений к Ст.С может иметь монотонный характер. На соответствующем параметрическом портрете эта область (1а на рис. 6) выделена и представлена как область технологически безопасных режимов. Заметим, что она существенно зависит от начальных данных и других параметров системы.

РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ $A+O_2 \rightarrow П$

В простейшем случае при моделировании процессов горения предполагается, что кислород имеется в избытке [10]. Однако в ряде случаев это предположение неоправданно и окислитель должен быть включен в схему реакции. Поэтому рассматривается следующая реакция окисления:



где A — исходное газообразное вещество, $П$ — продукт горения.

Математическая модель реактора идеального смешения для этой схемы превращения имеет вид

$$\begin{aligned} V \frac{dX_A}{dt} &= -Vk(T)X_A X_{O_2} + q(X_A^0 - X_A), \\ V \frac{dX_{O_2}}{dt} &= -Vk(T)X_A X_{O_2} + q(X_{O_2}^0 - X_{O_2}), \\ c_p \rho V \frac{dT}{dt} &= (-\Delta H_p)Vk(T)X_A X_{O_2} + \\ &+ q\rho c_p(T_0 - T) + hS(T_w - T), \end{aligned} \quad (16)$$

где X_A , X_{O_2} — концентрации реагентов.

В предположении равенства начальных и входных условий

$$X_A(0) - X_A^0 = X_{O_2}(0) - X_{O_2}^0,$$

$$q\rho c_p(T_0 - T(0)) = hS(T(0) - T_w)$$

модель (16) в безразмерном виде (по Франк-Каменецкому) запишется так:

$$\frac{dx}{dt} = f(x)(1 - \alpha x)e(y) - \frac{x}{Da} = f_1(x, y), \quad (17)$$

$$\gamma \frac{dy}{dt} = f(x)(1 - \alpha x)e(y) - \frac{y}{Se} = f_2(x, y),$$

где $f(x) = 1 - x$, $e(y) = \exp(y/(1 + \beta y))$, α — безразмерный параметр, характеризующий отношение топливо/кислород. Другие безразмерные параметры определяются аналогично модели (2).

Стационарные состояния (17) определяются из системы

$$(1 - x)(1 - \alpha x)e(y) - x/Da = 0, \quad (18)$$

$$(1 - x)(1 - \alpha x)e(y) - y/Se = 0.$$

Выразив x из первого уравнения системы (18) и подставив во второе получим уравнение стационарности в виде

$$\left(1 - y \frac{Da}{Se}\right) \left(1 - \alpha \frac{Da}{Se}\right) e(y) = \frac{y}{Se}, \quad (19)$$

где функции тепловыделения и теплоотвода определяются как

$$F(y) = (1 - \nu y)(1 - \alpha \nu y)e(y), \quad P(y) = y/Se.$$

Как и прежде, $\nu = Da/Se$. По сравнению с простейшей моделью (система (2)) теперь имеется уже пять безразмерных параметров. Здесь большее внимание мы уделим влиянию параметра α на стационарные и динамические характеристики модели.

Тип устойчивости стационарных состояний.

Исследование устойчивости Ст.С проводится по стандартной схеме. Напомним лишь, что условия критичности для динамических систем на плоскости представляют собой равенство нулю коэффициентов характеристического уравнения σ , Δ , выражения для которых определяются через элементы матрицы Якоби:

$$a_{11} = \frac{\partial f_1}{\partial x} = (2\alpha x - \alpha - 1)e(y) - \frac{1}{Da},$$

$$a_{12} = \frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{(1 - x)(1 - \alpha x)e(y)}{(1 + \beta y)^2}, \quad (20)$$

$$a_{21} = \frac{\partial f_2}{\partial x} = \frac{(2\alpha x - \alpha - 1)e(y)}{\gamma},$$

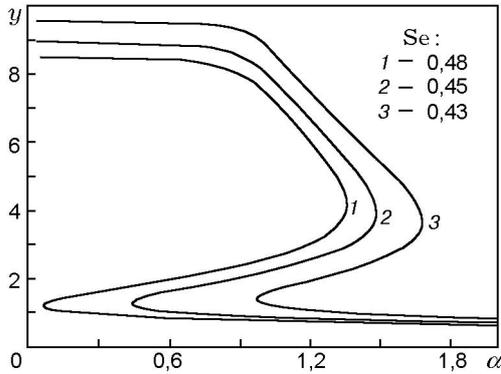


Рис. 7. Зависимости стационарной температуры от параметра α при $Da = 0,05$, $\beta = 0,01$

$$a_{22} = \frac{\partial f_2}{\partial y} = \frac{(1-x)(1-\alpha x)e(y)}{\gamma(1+\beta y)^2} - \frac{1}{\gamma Se}.$$

Параметрические зависимости. Вид функций F и P для (19) позволяет, как и ранее, получить явный вид зависимостей Ст.С от различных параметров (вернее, их обратные зависимости):

$$Da(y) = \frac{Se}{2y} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) - \sqrt{\left(\frac{Se}{2y} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right)^2 - \frac{Se}{\alpha y} \left(\frac{Se}{y} - \frac{1}{e(y)}\right)},$$

$$Se(y) = \frac{Da y}{2} (1 + \alpha) + \frac{y}{2e(y)} + \sqrt{\left(\frac{Da y}{2} (1 + \alpha) + \frac{y}{2e(y)}\right)^2 - \alpha Da^2 y^2},$$

$$\beta(y) = \frac{1}{\ln(Se y / (Se - Da y)(Se - \alpha Da y))} - \frac{1}{y},$$

$$\nu(y) = \frac{1}{2y} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) - \sqrt{\left(\frac{1}{2y} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right)^2 - \frac{1}{\alpha y} \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{e(y)Se}\right)},$$

$$\alpha(y) = \frac{Se}{Da} \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{e(y)(Se - Da y)}\right).$$

С учетом (21) аналогично можно записать и зависимости стационарных концентраций от параметров системы.

Пример расчетов по одной из формул (21) приведен на рис. 7 при варьировании одного параметра. Расчеты зависимостей стационарных концентраций от параметров по формулам могут быть выполнены аналогично. Здесь мы их не приводим. Явный вид полученных зависимостей позволяет достаточно легко анализировать влияние других параметров на стационарные характеристики. Например, анализ зависимости стационарной температуры горения от параметра Se при варьировании α показывает, что область множественности Ст.С сокращается при росте отношения топливо/кислород. Она максимальна при избытке кислорода ($\alpha = 0$) и исчезает при $\alpha > 2$ (для фиксированных остальных параметров). Аналогичный эффект наблюдается и при построении зависимости температуры от параметра Da .

Кривые кратности. Кривую кратности L_Δ , определяющую смену числа Ст.С, получим из системы

$$F(y, \xi) - P(y, \xi) = 0, \quad \Delta(y, \xi) = 0, \quad (22)$$

где ξ — вектор параметров; первое уравнение отвечает условию стационарности, второе — условию критичности. Систему (22) представим в виде

$$(1 - \nu y)(1 - \alpha \nu y)e(y) - y/Se = 0, \quad (23)$$

$$(1 - \nu y)(1 - \alpha \nu y)e(y)/(1 + \beta y)^2 + (2\alpha \nu y - \alpha - 1)\nu e(y) - 1/Se = 0. \quad (24)$$

Из (23), (24) выписываем уравнение линии кратности Ст.С в плоскости (Se, α) :

$$L_\Delta(Se, \alpha): \begin{cases} Se(y) = Da y + 1/2bc + \\ + \sqrt{\left(Da y + \frac{1}{2bc}\right)^2 - Da \left(Da y^2 + c \left(1 + \frac{y}{b}\right)\right)}, \\ \alpha = \alpha(y, Se), \end{cases} \quad (25)$$

где $b = (1 + \beta y)^2$, $c = y^2/e(y)$. В других плоскостях параметров явные формулы типа (25) становятся слишком громоздкими, и мы их здесь не приводим. Пример построения зависимостей (25) при варьировании третьего параметра дан на рис. 8. Прямых вычислений громоздких выражений можно избежать, применяя процедуру графического построения кривых кратности по известным параметрическим зависимостям (21).

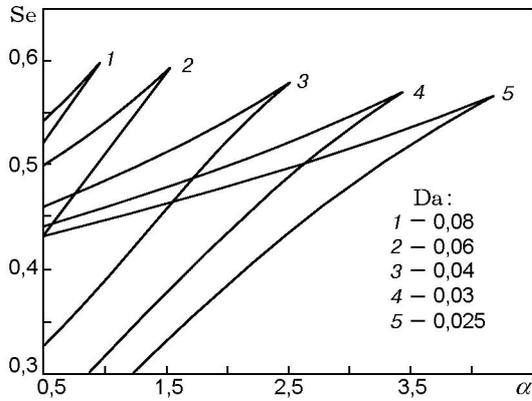


Рис. 8. Кривые кратности в плоскости (α, Se) при $\beta = 0,05$

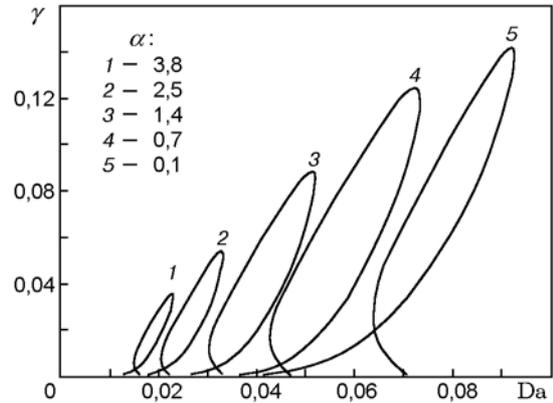


Рис. 9. Кривые нейтральности в плоскости (Da, γ) при $\beta = 0,01, Se = 0,45$

Кривые нейтральности. Для построения кривой нейтральности L_σ (кривой смены типа устойчивости Ст.С) необходимо решить следующую систему уравнений:

$$(1 - \nu y)(1 - \alpha \nu y)e(y) - y/Se = 0, \quad (26)$$

$$(2\alpha \nu y - \alpha - 1)e(y) + \frac{(1 - \nu y)(1 - \alpha \nu y)e(y)}{\gamma(1 + \beta y)^2} - \frac{1}{Da} - \frac{1}{\gamma Se} = 0.$$

Подставив $\alpha(y)$ из первого уравнения системы (26) во второе, получим выражения для линии нейтральности в плоскостях (γ, ξ) :

$L_\sigma(\gamma, Da)$:

$$\begin{cases} Da(y) = \frac{Se}{2y} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) + \\ + \sqrt{\left(\frac{Se}{2y} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right)^2 - \frac{Se}{\alpha y} \left(\frac{Se}{y} - \frac{1}{e(y)}\right)}, \\ \gamma = \gamma(y), \end{cases}$$

$L_\sigma(\gamma, Se)$:

$$\begin{cases} Se(y) = \frac{Da y}{2}(1 + \alpha) - \frac{y}{2e(y)} \pm \\ \pm \sqrt{\left(\frac{Da y}{2}(1 + \alpha) - \frac{y}{2e(y)}\right)^2 - \alpha Da^2 y^2}, \\ \gamma = \gamma(y), \end{cases} \quad (27)$$

$$L_\sigma(\gamma, \alpha): \begin{cases} \alpha(y) = \frac{Se}{Da} \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{e(y)(Se - Da y)}\right), \\ \gamma = \gamma(y), \end{cases}$$

$L_\sigma(\gamma, \beta)$:

$$\begin{cases} \beta(y) = \\ = \frac{1}{\ln\left(\frac{Se y}{(Se - Da y)(Se - \alpha Da y)}\right)} - \frac{1}{y}, \\ \gamma = \gamma(y), \end{cases}$$

где

$$\gamma(y) = \frac{Da y(Se - Da y)}{Se(1 + \beta y)^2} \times \frac{(y - (1 + \beta y)^2)}{Da y^2(Da e(y) + 1) + e(y)Se(Se - 2Da y)}.$$

Варьируя параметр α , характеризующий долю топлива в среде окислителя, можно наблюдать за изменением линии нейтральности (рис. 9). Как и для линии кратности, в других плоскостях параметров явные формулы типа (27) становятся слишком громоздкими, и мы их здесь не приводим. В этом случае предпочтительнее использовать численную процедуру построения L_σ , основанную на использовании явных формул параметрических зависимостей (21).

Параметрические портреты. Характерный параметрический портрет (кривые L_Δ, L_σ) приведен на рис. 10, где L_Δ (область между штриховыми линиями) ограничивает область трех Ст.С, L_σ определяет смену устойчивости Ст.С (сплошная линия). Легко выделить область единственного неустойчивого Ст.С — ниже кривой L_σ и правее второй штриховой линии, что обеспечивает наличие в системе (17) автоколебаний.

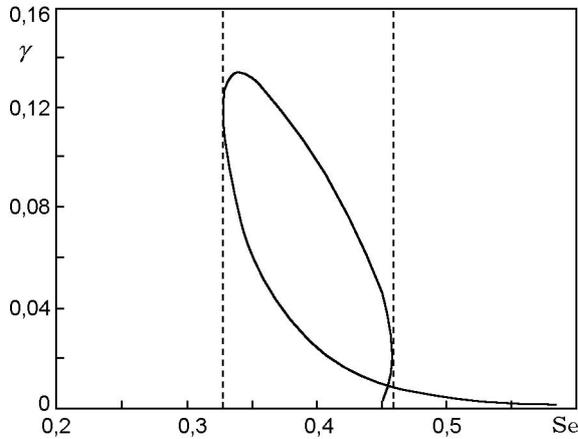


Рис. 10. Параметрический портрет в плоскости (Se, γ) при $Da = 0,05$, $\beta = 0,01$, $\alpha = 0,6$

Таким образом, результаты параметрического анализа модели (17) при варьировании отношения топливо/окислитель показывают, что максимальной областью существования критических условий обладают системы с относительно малыми значениями α (см. рис. 9). При росте этого отношения области существования множественности Ст.С и автоколебаний уменьшаются, т. е. при прочих равных условиях избыток кислорода приводит с большей вероятностью к критическим явлениям.

РЕАКЦИЯ $nA \rightarrow P$

Модель Зельдовича — Семенова в безразмерном виде для реакции n -го порядка имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = (1-x)^n e(y) - \frac{x}{Da}, \quad (28)$$

$$\gamma \frac{dy}{dt} = (1-x)^n e(y) - \frac{y}{Se}.$$

Стационарные состояния определяются из системы

$$(1-x)^n e(y) - x/Da = 0, \quad (29)$$

$$(1-x)^n e(y) - y/Se = 0,$$

которая аналогично вышеописанным преобразованиям приводится к виду

$$(1-\nu y)^n e(y) - y/Se = 0. \quad (30)$$

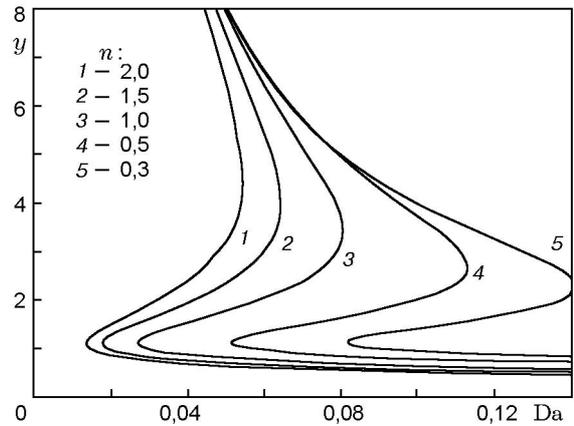


Рис. 11. Зависимости стационарной температуры от параметра Da при $\beta = 0,01$, $Se = 0,4$

Параметрические зависимости. Запишем зависимости Ст.С от параметров системы из уравнения (30):

$$Da(y) = \frac{Se}{y} \left(1 - \left(\frac{y}{e(y)Se} \right)^{1/n} \right),$$

$$\nu(y) = \frac{1}{y} \left(1 - \left(\frac{y}{e(y)Se} \right)^{1/n} \right), \quad (31)$$

$$\beta(y) = \frac{1}{\ln(y/Se(1-\nu y)^n)} - \frac{1}{y}.$$

Считая $\nu = \text{const}$, можно выразить $Se(y)$:

$$Se(y) = \frac{y}{(1-\nu y)^n e(y)}. \quad (32)$$

Пример построения зависимостей стационарной температуры от параметров при варьировании порядка реакции n приведен на рис. 11. Видно, что соответствующие кривые существенно зависят от n .

Кривые кратности. Условия множественности Ст.С (кривые L_Δ) определяются в соответствии с системой

$$(1 - (Da/Se) y) e(y) - y/Se = 0, \quad (33)$$

$$\frac{e(y)}{(1+\beta y)^2} - \frac{Da}{Se} e(y) - \frac{Da}{Se} \frac{y e(y)}{(1+\beta y)^2} - \frac{1}{Se} = 0.$$

Аналогично предыдущему из (33) получим выражения для линий кратности в разных плоскостях параметров:

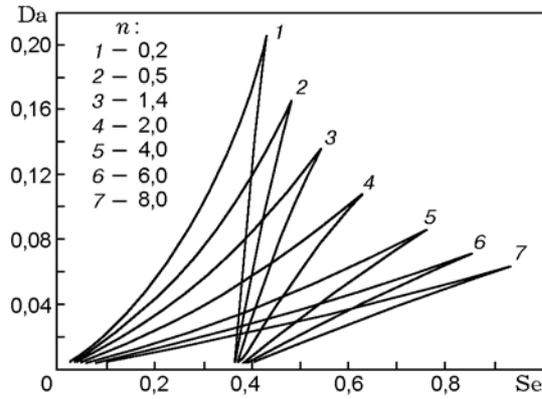


Рис. 12. Кривые кратности в плоскости (Se, Da) при $\beta = 0$

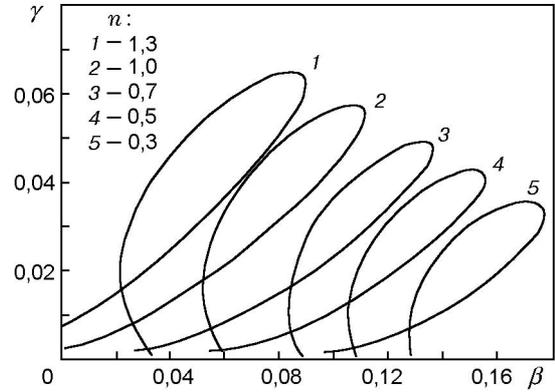


Рис. 13. Кривые нейтральности в плоскости (β, γ) при $Da = 0,05, Se = 0,45$

$$L_{\Delta}(Da, Se): \begin{cases} Da(y, Se) = \frac{Se}{y} \left(1 - \left(\frac{y}{e(y)Se}\right)^{1/n}\right), \\ Se(y) = \frac{y}{e(y)} \left(1 - \frac{1}{n} + \frac{y}{n(1 + \beta y)^2}\right)^n, \end{cases} \quad (34)$$

$$L_{\sigma}(\gamma, \beta): \begin{cases} \beta(y) = \frac{1}{\ln(y/Se(1 - \nu y)^n)} - \frac{1}{y}, \\ \gamma = \gamma(y, \beta); \end{cases} \quad (36)$$

$$L_{\Delta}(Se, \nu): \begin{cases} \nu(y) = \frac{1}{y} \left(1 - \left(\frac{y}{e(y)Se}\right)^{1/n}\right), \\ Se(y) = \frac{y}{e(y)} \left(1 - \frac{1}{n} + \frac{y}{n(1 + \beta y)^2}\right). \end{cases}$$

$$L_{\sigma}(\gamma, \nu): \begin{cases} \nu(y) = \frac{1}{y} \left(1 - \left(\frac{y}{e(y)Se}\right)^{1/n}\right), \\ \gamma = \gamma(y, \nu), \end{cases}$$

где

$$\gamma(y) = \left(\frac{1}{(1 + \beta y)^2} - \frac{1}{y}\right) \frac{1 - \nu y}{n}.$$

Пример построения зависимостей (34) при варьировании третьего параметра дан на рис. 12. Варьирование n приводит к существенному изменению области множественности Ст.С.

Кривые нейтральности. Области устойчивости Ст.С (кривые L_{σ}) определяются системой

$$\begin{aligned} (1 - \nu y)^n e(y) - y/Se &= 0, \\ -n(1 - \nu y)^{n-1} e(y) + \\ &+ \frac{(1 - \nu y)^n e(y)}{\gamma(1 + \beta y)^2} - \frac{1}{Da} - \frac{1}{\gamma Se} = 0. \end{aligned} \quad (35)$$

При $\nu = \text{const}$ имеем явные выражения для кривых нейтральности:

$$L_{\sigma}(\gamma, Se): \begin{cases} Se(y) = \frac{y}{(1 - \nu y)^n e(y)}, \\ \gamma = \gamma(y, Se); \end{cases}$$

$$L_{\sigma}(\gamma, Da): \begin{cases} Da(y) = \frac{Se}{y} \left(1 - \left(\frac{y}{e(y)Se}\right)^{1/n}\right), \\ \gamma = \gamma(y, Da); \end{cases}$$

Подставив $Da(y, Se)$ во второе уравнение системы (35), получим условия критичности в плоскости (Da, Se) :

$$L_{\sigma}(Da, Se): \begin{cases} Da(y, Se) = \frac{Se}{y} \left(1 - \left(\frac{y}{e(y)Se}\right)^{1/n}\right), \\ Se(y) = \\ = \frac{y(2b)^n}{e(y) \left(b + n - 1 \pm \sqrt{(b + n - 1)^2 - 4bn}\right)^n}, \end{cases}$$

где

$$b = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{1}{(1 + \beta y)^2} - \frac{1}{y}\right).$$

Пример построения зависимостей (36) при варьировании третьего параметра приведен на рис. 13.

Кроме выражений (34), (36) для бифуркационных кривых можно в явном виде записать

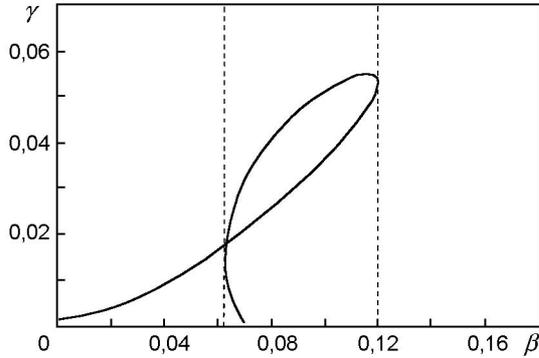


Рис. 14. Параметрический портрет в плоскости (β, γ) при $Da = 0,05$, $Se = 0,45$, $n = 0,9$

L_Δ , L_σ и в других плоскостях параметров, например (n, γ) , (n, Da) и т. д.

Параметрические портреты. Пример построения параметрического портрета на основе явных выражений для кривых кратности и нейтральности показан на рис. 14. Для других комбинаций плоскостей безразмерных параметров соответствующие портреты строятся с использованием либо явных выражений (34), (36), либо описанных выше графических и вычислительных процедур метода продолжения по параметру [8, 11].

РЕАКЦИЯ А → П С ПРОИЗВОЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ

Безразмерная модель для произвольной кинетики выглядит следующим образом:

$$\frac{dx}{dt} = f(x)e(y) - \frac{x}{Da}, \quad (37)$$

$$\gamma \frac{dy}{dt} = f(x)e(y) - \frac{y}{Se},$$

где $f(x)$ — произвольная кинетическая функция. Например, для реакции окисления общего вида $nA + mO_2 \rightarrow \Pi$

$$f(x) = (1-x)^n(1-\alpha x)^m.$$

Стационарные состояния определяются системой

$$f(x)e(y) - \frac{x}{Da} = 0, \quad f(x)e(y) - \frac{y}{Se} = 0. \quad (38)$$

Уравнение для Ст.С имеет вид

$$f(\nu y)e(y) - y/Se = 0. \quad (39)$$

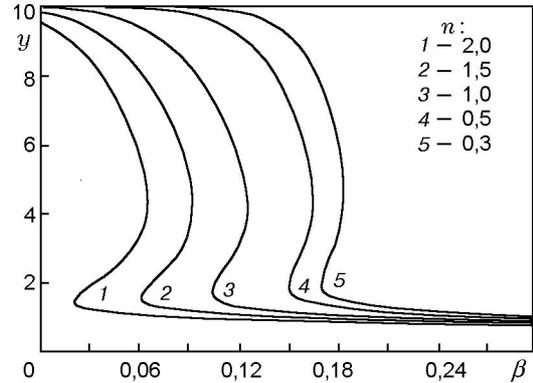


Рис. 15. Зависимости стационарной температуры от параметра β при $Da = 0,05$, $Se = 0,5$, $\alpha = 0,2$

Элементы матрицы Якоби:

$$a_{11} = \frac{\partial f_1}{\partial x} = f'(x)e(y) - \frac{1}{Da},$$

$$a_{12} = \frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{e(y)}{\gamma(1+\beta y)^2} f(x), \quad (40)$$

$$a_{21} = \frac{\partial f_2}{\partial x} = \frac{e(y)}{\gamma} f'(x),$$

$$a_{22} = \frac{\partial f_2}{\partial y} = \frac{e(y)}{\gamma(1+\beta y)^2} f(x) - \frac{1}{\gamma Se},$$

где $f'(x) = df/dx$. Выражения (40) вычисляются в Ст.С в соответствии с (39) и равенством $x = \nu y$.

Параметрические зависимости. Для произвольной кинетической функции $f(x)$ выразим зависимость Ст.С от параметра β из уравнения (39):

$$\beta(y) = \frac{1}{\ln(y/Se f(x))} - \frac{1}{y}. \quad (41)$$

Пример построения зависимостей стационарной температуры от параметра β для реакции окисления n -го порядка ($nA + O_2 \rightarrow \Pi$) приведен на рис. 15.

Кривые кратности. Соотношения, определяющие кривую смены числа Ст.С, задаются уравнениями

$$f(x)e(y) - y/Se = 0, \quad (42)$$

$$\frac{1}{\gamma Da Se} - \frac{e(y)f'(x)}{\gamma Se} - \frac{e(y)f(x)}{Da\gamma(1+\beta y)^2} = 0.$$

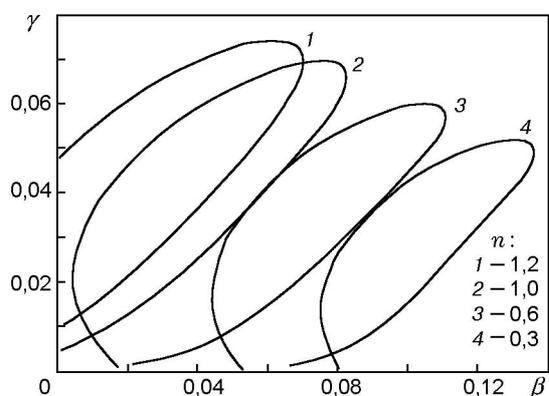


Рис. 16. Кривые нейтральности в плоскости (β, γ) при $Da = 0,05$, $Se = 0,45$, $\alpha = 0,5$

В плоскости (γ, β) линии кратности (L_Δ) — это, как и ранее, две параллельные прямые при любых $f(x)$. Имея явный вид параметрической зависимости $\beta(y)$ (41), можно графически построить кривые кратности и для других комбинаций плоскостей параметров — (β, Da) , (β, Se) и т. д., в том числе дополнительных параметров, входящих в кинетическую функцию $f(x)$.

Кривые нейтральности. Для построения кривой нейтральности необходимо решить систему уравнений

$$f(x)e(y) - y/Se = 0, \quad (43)$$

$$f'(x)e(y) + \frac{e(y)f(x)}{\gamma(1+\beta y)^2} - \frac{1}{Da} - \frac{1}{\gamma Se} = 0.$$

Подставим $\beta(y)$ во второе уравнение системы (43) и выразим $\gamma(y)$:

$L_\sigma(\gamma, \beta)$:

$$\begin{cases} \beta(y) = \frac{1}{\ln(y/Se f(x))} - \frac{1}{y}, \\ \gamma(y, \beta) = \frac{Da(e(y)Se f(x) - (1+\beta y)^2)}{Se(1+\beta y)^2(1 - Da e(y)f'(x))}. \end{cases} \quad (44)$$

Пример расчетов (44) приведен на рис. 16 для кинетической функции вида $f(x) = (1-x)^n(1-\alpha x)$. Графическая процедура построения бифуркационных кривых в других плоскостях параметров может быть использована и здесь на основе явного выражения $\beta(y)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Последовательное применение процедуры параметрического анализа к классической модели Зельдовича — Семенова позволило выписать кривые локальных бифуркаций Ст.С в различных комбинациях плоскостей безразмерных параметров и исследовать влияние на них других параметров. Полученные результаты имеют не только методическое значение, давая достаточно полное описание особенностей одной из базовых моделей теории теплового взрыва, но полезны и с практической точки зрения. Наличие явных выражений для бифуркационных кривых в плоскостях безразмерных параметров позволяет их строить и в плоскостях размерных параметров, отвечающих конкретной геометрии и теплофизическим характеристикам реальных экзотермических процессов, протекающих в реакторах смешения непрерывного действия.

В данной работе кроме реакции первого порядка рассмотрены случаи реакций окисления $A + O_2 \rightarrow P$, $nA + O_2 \rightarrow P$ и реакций n -го порядка $nA \rightarrow P$. В плоскостях безразмерных параметров аналитически и численно построены бифуркационные кривые смены числа и типа устойчивости Ст.С. Для кинетической функции $f(x)$ произвольного вида предложена численно-аналитическая процедура параметрического анализа.

Сравнительный анализ построенных параметрических портретов для разных кинетических функций показывает, что вид кинетики значительно влияет на критические условия воспламенения, множественности Ст.С и существования автоколебаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Абрамов В. Г. Тепловые режимы экзотермических процессов в проточных реакторах идеального смешения. Черногоровка, 1976 (Препр. / АН СССР. ОИХФ).
2. Uppal A., Ray W. H., Poore A. B. On the dynamic behaviour of continuous stirred tank reactors // Chem. Eng. Sci. 1974. V. 29, N 4. P. 967–985.
3. Uppal A., Ray W. H., Poore A. B. On the dynamic behaviour of continuous stirred tank reactors // Chem. Eng. Sci. 1976. V. 31, N 2. P. 205–221.
4. Vaganov D. A., Samoilenko N. G., Abramov V. G. Periodic regimes of continuous stirred tank reactors // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33, N 6. P. 1133–1140.

5. Шеплев В. С., Слинько М. Г. Периодические режимы в проточном реакторе смешения // Докл. АН. 1997. Т. 352, № 6. С. 781–784.
6. Sheplev V. S., Treskov S. A., Volokitin E. P. Dynamics of stirred tank reactor with first-order reaction // Chem. Eng. Sci. 1998. V. 53, N 21. P. 3719–3728.
7. Вольтер Б. В., Сальников И. Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1981.
8. Холоднюк М., Клич А., Кубичек М., Марек М. Методы анализа нелинейных динамических моделей. М.: Мир, 1991.
9. Быков В. И., Волокитин Е. П., Тресков С. А. Математическая модель проточного реактора идеального перемешивания: параметрический анализ // СибЖИМ. 1998. Т. 1, № 1. С. 57–76.
10. Быков В. И., Волокитин Е. П., Тресков С. А. Параметрический анализ математической модели неизотермического реактора идеального смешения // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 3. С. 61–69.
11. Фадеев С. И., Покровская С. А., Березин А. Ю., Гайнова И. А. Пакет программ «СТЕР» для численного исследования систем нелинейных уравнений и автономных систем общего вида. Описание работы пакета «СТЕР» на примерах из учебного курса «Инженерная химия каталитических процессов»: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 1998.
12. Цыбенова С. Б. Анализ математических моделей процессов в неизотермическом реакторе идеального смешения // Третий Сибирский конгресс по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ-98): Тез. докл. Новосибирск: ИМ СО РАН, 1998. Ч. 4. С. 78–79.
13. Цыбенова С. Б. Параметрический анализ математических моделей неизотермического реактора идеального смешения // Математическое моделирование в естественных науках: Тез. докл. Всерос. конф. Пермь, 1998. С. 79.
14. Цыбенова С. Б. Математическое моделирование динамики процесса нитрирования углеводородов в реакторе идеального смешения // Математические модели и методы их исследования: Тез. докл. Междунар. конф. Красноярск, 1999. С. 205.
15. Быков В. И., Цыбенова С. Б. Параметрический анализ некоторых базовых моделей теории горения // Химическая физика процессов горения: Сб. тр., посвященный 70-летию акад. РАТН Г. И. Ксандопуло. Алматы, 1999. С. 133–135.
16. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 3-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1987.

*Поступила в редакцию 5/V 2000 г.,
в окончательном варианте — 5/III 2001 г.*