

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ К-ФАЗЫ КАК ПОТЕРЯ ТЕПЛОВОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Т. А. Боднарь

(Бийск)

Под самовоспламенением конденсированной фазы (к-фазы) понимается один из двух режимов протекания самоускоряющихся экзотермических реакций, для которого характерна тепловая однородность массы к-фазы [1]. Здесь самовоспламенение будет рассмотрено как потеря системой тепловой устойчивости. Идея теплового самовоспламенения, основанная на заключении о невозможности теплового равновесия между реагирующей системой и окружающей средой, была высказана Вант-Гоффом и получила дальнейшее развитие в работах других авторов [2]. Ниже приведен анализ условий самовоспламенения методами теории устойчивости динамических систем с распределенными параметрами, в результате которого определена граница, разделяющая область состояний системы на зоны устойчивости и неустойчивости.

Уравнение теплопроводности для бесконечной пластины реакционноспособной к-фазы имеет вид [2]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{QZ}{c} \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где T — абсолютная температура, К; t — время, с; x — координата, м; κ — температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$; Q — тепловой эффект реакций к-фазы, отнесенный к единице массы, Дж/кг; z — предэкспонент, с^{-1} ; E — энергия активации, Дж/моль; c — удельная теплоемкость, Дж/(кг · К); R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Как указывалось выше, режиму самовоспламенения соответствует начальное условие, характеризующее тепловую однородность к-фазы:

$$T(x, 0) = T_0, \quad 0 \leq x \leq L, \quad (2)$$

L — толщина пластины.

В качестве граничных рассмотрены условия

$$T(0, t) = T(L, t) = T_0, \quad t \geq 0, \quad (3)$$

отражающие постоянство температур на поверхностях $x = 0, L$. В дальнейшем будут рассмотрены и другие граничные условия.

Используя в качестве характеристической начальную температуру T_0 и переходя к безразмерным параметрам, определяемым соотношениями (1)

$$\Theta = E(T - T_0)R^{-1}T_0^{-2}, \quad \tau = tt_x^{-1}, \quad \eta = xx_x^{-1}, \\ t_a = cRT_0^2(EQZ)^{-1} \exp(E/RT_0), \quad x_a = (\kappa t_a)^{0,5},$$

можно записать (1) — (3) в виде

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \eta^2} + \exp(\Theta/(1 + \beta\Theta)), \quad (4)$$

$$\Theta(\eta, 0) = 0, \quad 0 \leq \eta \leq \delta,$$

$$\Theta(0, \tau) = \Theta(\delta, \tau) = 0, \quad \tau \geq 0, \quad (5)$$

где $\beta = RT_0/E$; $\delta = L/x_a$ (δ^2 — параметр Франк-Каменецкого).

Таким образом, ставится задача определения значений параметров, входящих в систему (4), (5), при которых ее решение теряет устойчивость. Обычно находятся критические размеры области, занимаемой

к-фазой, начиная с которых происходит процесс лавинного возрастания температуры [3]. В данном случае область, занимаемая к-фазой, характеризуется толщиной L или ее безразмерным аналогом δ .

Условия устойчивости решений уравнения (4) с начальными и граничными условиями, характерными для стационарной теории теплового взрыва, проанализированы для симметричного сосуда в [4]. В [5—7] решалась более общая задача, охватывающая сосуды произвольной формы и функции тепловыделения общего вида. Результаты этих и других работ по устойчивости решений стационарной теории теплового взрыва проанализированы в [8], где получены общие свойства этих решений для сосудов произвольной формы. Общее для этих работ — метод малых возмущений, приводящий к линейризации задачи с последующим ее решением. Ниже устойчивость решения системы (4), (5) будет исследована методом проекций [9], в котором линейризованная система используется лишь на нулевом шаге. Последний наряду с методом Ляпунова — Шмидта [10] центральным многообразием [11] строго обоснован и сводится в случае уравнений с частными производными к притягиванию решения бесконечномерной задачи к пространству конечной размерности.

Для построения процедуры решения будем непосредственно следовать [9] и представим второе слагаемое в правой части (4) в виде ряда

$$\exp(\Theta/(1 + \beta\Theta)) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \Theta^n, \quad (6)$$

$$a_n = \frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{\partial \Theta^n} \exp(\Theta/(1 + \beta\Theta)) \Big|_{\Theta=0}.$$

Первые три коэффициента разложения (6) равны $a_0 = 1$, $a_1 = 1$, $a_2 = 0,5 - \beta$.

Структура уравнения (4) с учетом (6) показывает, что это — типичная задача с дефектом $a_0 \neq 0$, разрушающим бифуркацию. Поэтому сначала будет построена граница между областями устойчивости и неустойчивости решений (4), (5) с учетом (6) при $a_0 = 0$, а затем эта граница будет уточнена с учетом $a_0 \neq 0$.

При $a_0 = 0$ определяется оператор

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \eta^2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \Theta^n = F(\mu, \Theta) \quad (7)$$

и его линейная часть

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \eta^2} + a_1 \Theta = \frac{\partial F(0,0)}{\partial \Theta} \Theta + \mu \frac{\partial^2 F(0,0)}{\partial \Theta \partial \mu} \Theta, \quad (8)$$

где μ — параметр из интервала, содержащего ноль. Собственные значения оператора (8) с учетом (5) $\sigma_n = 1 - \pi^2 n^2 \delta^{-2}$, $n = 1, 2, \dots$

Максимальное значение δ_n достигается при $n = 1$, поэтому нулевое решение устойчиво, если $\sigma_1 < 0$. В дальнейшем значение σ_1 будет отождествлено с параметром μ и условие устойчивости приобретет вид

$$\mu = 1 - \pi^2 \delta^{-2} < 0, \quad (9)$$

который совпадает с полученным в [3]. Собственный и сопряженный к нему векторы, соответствующие собственному значению σ_1 находим из выражений

$$y = \sin \pi \eta \delta^{-1}, \quad y^* = A \sin \pi \eta \delta^{-1}, \quad A = \text{const.}$$

Решение нелинейного уравнения (7) разыскивается в виде рядов

$$\Theta(\varepsilon) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \Theta_n \varepsilon^n, \quad \mu(\varepsilon) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \mu_n \varepsilon^n, \quad (10)$$

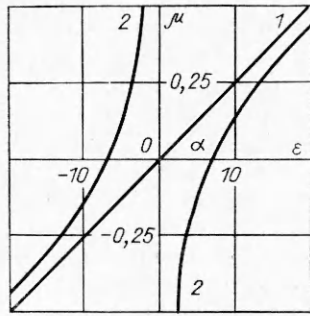


Рис. 1.

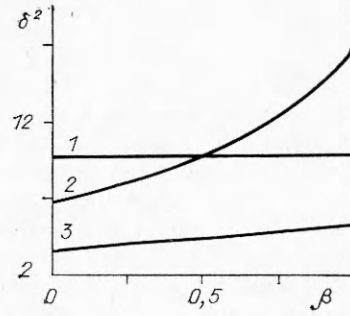


Рис. 2.

где ε — амплитуда, определяемая как скалярное произведение $\varepsilon = \langle \Theta, y^* \rangle$.

Подставляя (10) в (7) и отождествляя члены при одинаковых степенях ε , можно записать

$$\frac{\partial F(0,0)}{\partial \Theta} \Theta_1 = 0, \quad (11)$$

$$\frac{\partial F(0,0)}{\partial \Theta} \Theta_2 + 2\mu_1 \Theta_1 + (1 - 2\beta) \Theta_1^2 = 0. \quad (12)$$

Уравнения при более высоких степенях ε в дальнейшем не понадобятся.

Из (11) непосредственно следует $\Theta_1 = \sin \pi \eta \delta^{-1}$. Для решения (12) используется альтернатива Фредгольма, в соответствии с которой решение существует, если $\langle \frac{\partial F(0,0)}{\partial \Theta} \Theta_2, y^* \rangle = 0$ и, следовательно,

$$2\mu_1 \langle \Theta_1, y^* \rangle + (1 - 2\beta) \langle \Theta_1^2, y^* \rangle = 0,$$

откуда вытекает $\mu_1 = 4(2\beta - 1)/3\pi$, что с учетом (10) дает

$$\mu = 4(2\beta - 1)/3\pi \cdot \varepsilon. \quad (13)$$

Таким образом, в фазовой плоскости (μ, ε) бифуркационное решение будет представлять прямую с $\text{tg } \alpha = 4(2\beta - 1)/3\pi$, ограничивающую сверху область устойчивых решений. На рис. 1, 1 приведена зависимость (13), рассчитанная при $\beta = 0,53$.

Используя условие нормировки $\varepsilon = 1$, $A = 2\delta^{-1}$, из (9), (13) находим границу устойчивости в плоскости (δ^2, β)

$$\delta^2 = 3\pi^3(3\pi - 8\beta + 4)^{-1}. \quad (14)$$

На рис. 2, 1, 2 приведены границы устойчивости нулевого (см. [3]) (9) и бифуркационного (14) решений.

Для уточнения границы устойчивости с учетом $a_0 \neq 0$, разрушающим бифуркацию (13), положим $a_0 = \Delta(\mu, \varepsilon)$ и перепишем (4) с учетом (6), (9) в виде

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \eta^2} + \Delta(\mu, \varepsilon) + (\mu + \pi^2 \delta^{-2}) \sum_{n=1}^{\infty} a_n \Theta^n = G(\mu, \Theta, \Delta). \quad (15)$$

Стационарные решения (15) $G(\mu, \Theta, \Delta) = 0$ при $\Delta = 0$ разветвляются в двойной точке $(\mu, \Theta) = (0, 0)$, а при $\Delta \neq 0$ распадаются на изолированные решения, разрушающие бифуркацию в $(\mu, \Theta) = (0, 0)$, так как

$$\left\langle \frac{\partial G(0,0,0)}{\partial \Delta}, y^* \right\rangle 4\pi^{-1} > 0. \quad (16)$$

Условие (16) совместно с теоремой о неявной функции гарантируют существование стационарного решения $a_0 = \Delta(\mu, \varepsilon)$ уравнений

$$G(\mu, \Theta, \Delta) = 0, \quad \varepsilon = \langle \Theta, y^* \rangle. \quad (17)$$

Двукратное дифференцирование (17) по ε , μ в точке $(\varepsilon, \mu) = (0, 0)$ с последующим применением альтернативы Фредгольма позволяет получить первые два ненулевых члена ряда Тэйлора относительно $\Delta(\mu, \varepsilon)$:

$$\Delta(\mu, \varepsilon) = - \frac{\langle \partial^2 G(0, 0, 0) / \partial \Theta^2 \Theta_1^2, y^* \rangle}{2 \langle \partial G(0, 0, 0) / \partial \Delta, y^* \rangle} \varepsilon^2 - \frac{\langle \partial^2 G(0, 0, 0) / \partial \Theta \partial \mu \Theta_1, y^* \rangle}{\langle \partial G(0, 0, 0) / \partial \Delta, y^* \rangle} \mu \varepsilon,$$

откуда

$$4(2\beta - 1)(3\pi)^{-1} \varepsilon^2 - \varepsilon \mu - 4\pi^{-1} = 0. \quad (18)$$

Граница устойчивости, определяемая уравнением (18) при $\beta = 0,53$, приведена на рис. 1, 2. Снова, используя условие нормировки $\varepsilon = 1$, вместо (18) получим зависимость

$$\delta^2 = 3\pi^3(3\pi - 8\beta + 16)^{-1}. \quad (19)$$

Результаты расчета δ^2 по формуле (19) изображены на рис. 2, 3. Расчет критического значения δ^2 по (19) в точке $\beta = 0$ дает $\delta^2(0) = 3,66$. Погрешность определения данного параметра по сравнению с точным значением $\delta_*^2(0) = 3,52$ [2] составляет $\sim 4\%$. Сопоставление расчетов $\delta^2(\beta)$ по (19) с численными результатами [12] показывает, что с возрастанием β погрешность уменьшается и достигает $0,25\%$ при $\beta = 0,05$.

Необходимо отметить, что хорошую сходимость с численными результатами [12] дают асимптотические выражения $\delta^2(\beta) = \delta_*^2(0)(1 - \beta)^{-1}$ [1], $\delta^2(\beta) = \delta_*^2(0)(1 + \beta)$ [13]. На интервале $0 \leq \beta \leq 0,05$ максимальная погрешность определения $\delta^2(\beta)$ составляет $\sim 1\%$ методом [1] и $\sim 3\%$ методом [13]. Таким образом, уравнение (19) определяет в конечном итоге границу, разделяющую область состояний бесконечной пластины реакционноспособной к-фазы на зоны тепловой устойчивости и неустойчивости. Отметим существенное отличие между выражениями (9), (19), полученными для линейной (8) и нелинейной (4) задач теплопроводности.

Переход в (9), (14), (19) к размерным параметрам дает

$$L = \pi [\psi c \kappa R T_0^2 (EQZ)^{-1} \exp(E/RT_0)]^{0,5},$$

где

$$\psi = 1, 3\pi(3\pi - 8\beta + 4)^{-1}, 3\pi(3\pi - 8\beta + 16)^{-1},$$

соответственно для уравнений (9), (14), (19).

На рис. 3 приведены зависимости $L = L(T_0)$ при $\psi = 1$ (кривая 1) и $\psi = 3\pi(3\pi - 8\beta + 16)^{-1}$ (кривая 2). В качестве исходных данных использовались значения параметров $QZ = 1,025 \cdot 10^{20}$ Вт/кг, $\kappa = 9,94 \cdot 10^{-8}$ м²/с, $c = 1,47 \cdot 10^3$ Дж/(кг · К), $E/R = 17\,500$ К, приведенные в [1].

Представляет интерес анализ тепловой устойчивости к-фазы при других граничных условиях. Так, например, для теплоизолированных границ

$$\frac{\partial \Theta(0, \tau)}{\partial \eta} = \frac{\partial \Theta(\delta, \tau)}{\partial \eta} = 0, \quad \tau \geq 0 \quad (20)$$

нет устойчивых решений, поскольку максимальное собственное значение оператора (8) с учетом (20) больше нуля ($\sigma_{\max} = 1$). Это следует из очевидного факта, что тепловая устойчивость систем с источниками возможна лишь при наличии отвода тепла из объема, занимаемого к-фазой, через его границы.

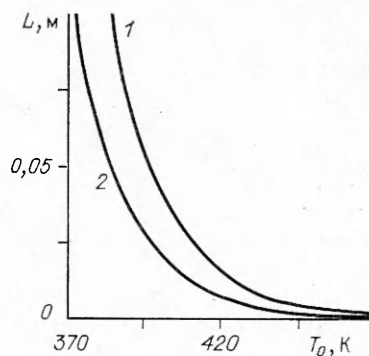


Рис. 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Видюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.
2. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.
3. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики.— М.: Наука, 1966.
4. Истратов А. Г., Либрович В. Б. ПММ, 1963, 27, 2, 343.
5. Каганов С. А. ПМТФ, 1963, 1, 133.
6. Сивашинский Г. И. ПММ, 1967, 31, 1, 137.
7. Каганов С. А. ПММ, 1967, 31, 6, 1081.
8. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
9. Йосс Ж., Джозеф Д. Элементарная теория устойчивости и бифуркаций.— М.: Мир, 1983.
10. Вайнберг М. М., Триогоин В. А. Теория ветвлений решений нелинейных уравнений.— М.: Наука, 1969.
11. Марсен Дж., Мак-Кракен М. Бифуркация рождения цикла и ее приложения.— М.: Мир, 1981.
12. Parks J. R. J. Chem. Phys., 1960, 34, 1, 46
13. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики.— М.: Наука, 1975.

Поступила в редакцию 14/III 1988,
после доработки — 29/VIII 1988

УДК 614.838.66

РАСПРОСТРАНЕНИЕ МЕТАНОВОЗДУШНОГО ПЛАМЕНИ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ТВЕРДОГО МАТЕРИАЛА

М. А. Гликин, А. Д. Тюльпинов

(Северодонецк)

На технологические процессы окисления органических веществ налагаются ограничения, вызываемые необходимостью обеспечения взрывобезопасности. Чаще всего ограничения касаются концентрации органических веществ в смеси с окислителем, которая должна быть ниже нижнего или выше верхнего пределов воспламенения [1]. В большинстве случаев это приводит к снижению скорости и селективности химических реакций. В результате повышается расход сырья, энерго- и металлоемкость производства, сбросы в окружающую среду.

В последние годы появились работы, в которых рассматривается проблема эффективности — взрывобезопасность [2—6]. Показано, что в ряде случаев возможна оптимизация процессов путем выбора управляющего воздействия, обеспечивающего различные функциональные зависимости скорости целевого процесса и области распространения пламени. Особые надежды со снижением ограничений, вводимых в технологию по соображениям взрывобезопасности, связаны с применением псевдоожигенного слоя твердого материала.

Из экспериментального исследования этого явления [2] следует, что в псевдоожигенном слое инертного материала область распространения пламени сужается и при уменьшении порозности слоя ϵ приближается к стехиометрическому составу. При определенных условиях существует критическая порозность, ниже которой по смеси любого состава пламя не распространяется. В процессе исследования распространения пламени в псевдоожигенный слой установлено, что глубина проникновения пламени в слой, в отличие от стационарной насадки, на несколько порядков больше [7]. Теоретически предсказать характер взаимодействия