

ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДЫ НА ТЕПЛОЙ ВЗРЫВ ОДИНОЧНОЙ ЧАСТИЦЫ

И. В. Деревич

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005 Москва
DerevichIgor@gmail.com

На основе статистического подхода исследовано влияние случайного поля температуры среды на границы тепловой устойчивости частицы с химической экзотермической реакцией. Флуктуации температуры среды моделируются пространственно-однородным статистически-стационарным случайным процессом Гаусса с конечным временем затухания автокорреляционной функции. Методом функционального дифференцирования получено замкнутое уравнение для плотности вероятности температуры частицы. С использованием обратного уравнения Колмогорова для плотности вероятности перехода исследован стохастический дрейф в пространстве температур, приводящий частицу к достижению критической температуры начала теплового взрыва. На основе численного решения уравнения для плотности вероятности температуры частицы показано, что стационарное распределение вероятности имеет бимодальную структуру. Исследовано влияние времени тепловой релаксации частицы и временного интегрального масштаба флуктуаций температуры среды на процесс потери тепловой устойчивости частицы с объемным тепловыделением.

Ключевые слова: тепловой взрыв, плотность вероятности, флуктуации температуры, тепло-выделение, диаграмма Семенова, закон Аррениуса, прямое и обратное уравнения Колмогорова.

ВВЕДЕНИЕ

Изучается влияние флуктуаций температуры жидкой или газообразной среды на процесс потери тепловой устойчивости одиночной частицей, в объеме которой протекает гетерогенная химическая реакция.

Результаты работы имеют практическое значение при моделировании процессов воспламенения дисперсного топлива (частицы, капли) в энергетике, авиационной технике, при оценке безопасности по отношению к взрыву дисперсных материалов на шахтах, складах, при оценке тепловой стабильности каталитических реакторов синтеза.

В классической теории потеря тепловой устойчивости, приводящая к тепловому взрыву, рассматривается в рамках детерминированной связи между температурой окружающей среды и мощностью тепловыделения, генерируемого химическими реакциями [1–3]. Баланс между мощностью, отводимой в окружающую среду, и мощностью тепловыделения в объеме частицы определяет границы тепловой устойчивости. В элементарной теории анализ гра-

ниц теплового взрыва осуществляется на основе диаграммы Семенова. В классической теории не учитываются случайные колебания температуры окружающей среды, которые приводят к заметному изменению скорости химических реакций [4]. Основными причинами флуктуаций температуры среды являются турбулентность [5, 6] или случайные колебания параметров в реакторах синтеза [7, 8]. Наличие флуктуаций температуры смещает границы тепловой устойчивости и качественно меняет динамику теплового взрыва частицы по сравнению со случаем детерминированной температуры среды.

В работах [9–11] рассмотрено влияние внешних шумов на стационарные режимы гетерогенной реакции и на процесс воспламенения одиночной частицы. В приближении белого дельта-коррелированного во времени случайного шума в [9–11] записано стандартное уравнение Фоккера — Планка для плотности вероятности температуры частицы. Показан бимодальный характер стационарной плотности вероятности температуры частицы. В рамках известного решения Крамерса оценено время перехода частицы под воздействием внешнего шума из кинетического в диффузионный режим горения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-08-00645-а).

Цель данной работы — разработка подхода, позволяющего включить тепловые эффекты, обусловленные экзотермической химической реакцией в объеме частицы, в единую теорию дисперсных турбулентных течений на основе переменных Эйлера [5, 6]. Переход от переменных Лагранжа, описывающих динамику и теплообмен одиночной частицы, к переменным Эйлера основан на уравнении для плотности вероятности температуры частицы с экзотермической химической реакцией. В работе учитывается, что флуктуации температуры несущей среды имеют конечное время затухания автокорреляционной функции. В рамках единого подхода, основанного на уравнении для плотности вероятности перехода температуры частицы, исследуется время потери частицей тепловой устойчивости.

Работа выполнена в модельной постановке, позволяющей выявить ряд эффектов в поведении температуры частицы с внутренним тепловыделением, появляющихся при случайных колебаниях температуры несущей среды. Рассматриваются сферические частицы с однородным распределением температуры по радиусу частицы. Скорость химической реакции моделируется законом Аррениуса. Не учитываются флуктуации концентрации окислителя. Результаты получены в приближении однородного в пространстве распределения температуры несущей фазы, что позволяет провести замкнутое исследование. Флуктуации температуры моделируются статистически-стационарным случайным процессом Гаусса. Показано, что учет конечного времени затухания автокорреляционной функции флуктуаций температуры несущей среды приводит к появлению принципиально новых эффектов, пропадающих в приближении дельта-коррелированного шума.

1. УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ПЛОТНОСТИ ВЕРОЯТНОСТИ

Уравнение для актуальной температуры частицы $\Theta_p(t)$ с учетом теплообмена с окружающей средой, имеющей однородную в пространстве температуру $\Theta_f(t)$, и с учетом тепловыделения в результате химической реакции имеет вид

$$m_p c_p \frac{d\Theta_p(t)}{dt} = \alpha_p S_p [\Theta_f(t) - \Theta_p(t)] +$$

$$+ Q m_p A \exp\left(-\frac{E}{R\Theta_p(t)}\right). \quad (1.1)$$

Здесь m_p — масса частицы, c_p — теплоемкость материала частицы, Q — тепловой эффект реакции, A — скорость химической реакции, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, S_p — площадь поверхности частицы, α_p — коэффициент теплоотдачи.

Время тепловой релаксации частицы, описывающее эффекты тепловой инерции, определяется из (1.1):

$$\tau_\theta = \frac{1}{6} \frac{\rho_p c_p}{\rho_f c_f} \frac{d_p^2}{\text{Nu}_p a_f}, \quad (1.2)$$

где d_p — диаметр частицы, ρ_p — плотность материала частицы, ρ_f , c_f — плотность и теплоемкость жидкой фазы, a_f — коэффициент теплопроводности несущей среды, Nu_p — число Нуссельта.

С учетом (1.1) и (1.2) уравнение для актуальной температуры частицы записывается в виде

$$\frac{d\Theta_p(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_\theta} [\Theta_f(t) - \Theta_p(t)] + \frac{QA}{c_p} \exp\left(-\frac{E}{R\Theta_p(t)}\right). \quad (1.3)$$

В результате осреднения по ансамблю случайных реализаций флуктуаций температуры несущей среды выделяем осредненную (обозначена угловыми скобками) и флуктуирующую компоненты температуры жидкой среды:

$$\Theta_f(t) = \langle \Theta_f \rangle + \theta_f(t), \quad \langle \theta_f(t) \rangle = 0. \quad (1.4)$$

Введем индикаторную функцию [12], которая с помощью дельта-функции Дирака $\delta(x)$ вырезает случайную «траекторию» в фазовом пространстве температур:

$$\varphi(\Theta_p, t) = \delta(\Theta_p - \Theta_p(t)). \quad (1.5)$$

Здесь Θ_p — температура (координата) в фазовом пространстве, $\Theta_p(t)$ — актуальная температура частицы. Осредняя индикаторную функцию (1.5) по ансамблю флуктуаций температуры несущей среды, получаем плотность вероятности температуры частицы

$$\Phi(\Theta_p, t) = \langle \delta(\Theta_p - \Theta_p(t)) \rangle = \langle \varphi(\Theta_p, t) \rangle, \quad (1.6)$$

которая имеет нормировку

$$\int_0^{\infty} \Phi(\Theta_p, t) d\Theta_p = \int_0^{\infty} \langle \delta(\Theta_p - \Theta_p(t)) \rangle d\Theta_p = 1.$$

На основе плотности вероятности можно вычислить все моменты случайной температуры частицы, например ее среднее значение:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \Theta_p \Phi(\Theta_p, t) d\Theta_p &= \int_0^{\infty} \Theta_p \langle \delta(\Theta_p - \Theta_p(t)) \rangle d\Theta_p = \\ &= \langle \Theta_p(t) \rangle. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Флуктуации температуры частицы определяются с привлечением (1.7) по формуле

$$\theta_p = \Theta_p - \langle \Theta_p(t) \rangle. \quad (1.8)$$

С учетом (1.7) и (1.8) осредненное значение флуктуации температуры равно

$$\begin{aligned} \langle \theta_p \rangle &= \int_0^{\infty} \theta_p \Phi(\Theta_p) d\Theta_p = \\ &= \int_0^{\infty} [\Theta_p - \langle \Theta_p(t) \rangle] \Phi(\Theta_p) d\Theta_p = 0. \end{aligned}$$

Кроме средней температуры частицы практический интерес представляет квадрат дисперсии флуктуаций температуры частицы:

$$\begin{aligned} \langle \theta_p^2 \rangle &= \int_0^{\infty} \theta_p^2 \Phi(\Theta_p) d\Theta_p = \\ &= \int_0^{\infty} [\Theta_p - \langle \Theta_p(t) \rangle]^2 \Phi(\Theta_p) d\Theta_p = \\ &= \int_0^{\infty} [\Theta_p - \langle \Theta_p(t) \rangle]^2 \langle \delta(\Theta_p - \langle \Theta_p(t) \rangle) \rangle d\Theta_p = \\ &= \langle \Theta_p^2(t) \rangle - \langle \Theta_p(t) \rangle^2. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Вывод уравнения для плотности вероятности температуры частицы проводим по методике, предложенной в [12]. Дифференцируя индикаторную функцию (1.4), учитывая свойства

дельта-функции Дирака и уравнение для актуальной температуры частицы (1.3), приходим к уравнению для плотности вероятности температуры

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(\Theta_p, t)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial \Theta_p} \left\{ \delta(\Theta_p - \Theta_p(t)) \frac{d\Theta_p}{dt} \right\} = \\ &= -\frac{\partial}{\partial \Theta_p} \left\{ \varphi(\Theta_p, t) \left[\frac{\Theta_f(t) - \Theta_p}{\tau_\theta} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{QA}{c_p} \exp\left(-\frac{E}{R\Theta_p}\right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1.10)$$

которое является уравнением Лиувилля в фазовом пространстве температур. С учетом (1.3)–(1.6) в результате осреднения уравнения (1.10) по ансамблю реализаций флуктуаций температуры несущей среды получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(\Theta_p, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \Theta_p} \left\{ \left[\frac{\langle \Theta_f \rangle - \Theta_p}{\tau_\theta} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{QA}{c_p} \exp\left(-\frac{E}{R\Theta_p}\right) \right] \Phi(\Theta_p, t) \right\} = \\ = -\frac{1}{\tau_\theta} \frac{\partial}{\partial \Theta_p} \langle \theta_f(t) \varphi(\Theta_p, t) \rangle. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Здесь второе слагаемое слева связано с изменением температуры в результате теплообмена частицы с окружающей средой и тепловыделения в объеме частицы в ходе химической реакции; член в правой части описывает тепловое взаимодействие частицы с флуктуациями температуры несущей фазы — порождение случайных колебаний температуры частицы.

Уравнение (1.11) незамкнуто в силу корреляции между индикаторной функцией частицы (1.5) и флуктуациями температуры несущей среды θ_f .

Для расщепления корреляции $\langle \theta_f(t) \varphi(\Theta_p, t) \rangle$ используем предположение о том, что флуктуации температуры жидкой фазы являются случайным процессом Гаусса. Формула Фурутсу — Новикова [12] и аппарат функционального дифференцирования приводят к следующему результату:

$$\begin{aligned} \langle \theta_f(t) \varphi(\Theta_p, t) \rangle &= \\ &= \int_0^t ds \langle \theta_f(t) \theta_f(s) \rangle \left\langle \frac{\delta \varphi(\Theta_p, t)}{\delta \theta_f(s)} \right\rangle. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Для статистически-стационарного случайного процесса двухвременная корреляция флуктуаций температуры несущей среды имеет вид

$$\langle \theta_f(t)\theta_f(\xi) \rangle = \langle \theta_f^2 \rangle \Psi_\theta(t - \xi),$$

где $\Psi_\theta(s)$ — корреляционная функция статистически-стационарного процесса флуктуаций температуры жидкой среды, $s = t - \xi$, $\langle \theta_f^2 \rangle$ — квадрат дисперсии флуктуаций температуры жидкой фазы.

Интегральный временной масштаб флуктуаций температуры несущей среды равен

$$T_\theta = \int_0^\infty \Psi_\theta(s) ds.$$

Он характеризует «время жизни» крупномасштабных флуктуаций температуры несущей среды. Основной вклад от функциональной производной в интеграле (1.12) сосредоточен на временном промежутке $t - \xi \approx T_\theta$.

В (1.12) $\delta\varphi(\Theta_p, t)/\delta\theta_f(\xi)$ — функциональная производная от индикаторной функции по случайному полю флуктуаций температуры несущей среды:

$$\frac{\delta\varphi(\Theta_p, t)}{\delta\theta_f(\xi)} = -\frac{\partial}{\partial\Theta_p} \left[\varphi(\Theta_p, t) \frac{\delta\Theta_p(t)}{\delta\theta_f(\xi)} \right]. \quad (1.13)$$

Для расчета функциональной производной от актуальной температуры частицы переходим от дифференциального уравнения (1.3) к интегральному уравнению для температуры частицы:

$$\Theta_p(t) = \frac{1}{\tau_\theta} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau_\theta}\right) \times \\ \times \{ \Theta_f(s) + \tau_\theta W_Q(\Theta_p(s)) \} ds, \quad (1.14)$$

где $W_Q(\Theta_p)$ — скорость роста температуры частицы за счет внутреннего тепловыделения,

$$W_Q(\Theta_p) = \frac{QA}{c_p} \exp\left(-\frac{E}{R\Theta_p}\right). \quad (1.15)$$

Применение к (1.14) операции функционального дифференцирования $\delta/\delta\theta_f(\xi)$ приводит к интегральному уравнению для функциональной производной от температуры частицы по флуктуациям температуры среды:

$$\frac{\delta\Theta_p(t)}{\delta\theta_f(\xi)} = \frac{1}{\tau_\theta} \exp\left(-\frac{t-\xi}{\tau_\theta}\right) + \\ + \int_\xi^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau_\theta}\right) \frac{dW_Q(\Theta_p(s))}{d\Theta_p} \frac{\delta\Theta_p(s)}{\delta\theta_f(\xi)} ds. \quad (1.16)$$

Методика получения формулы (1.16) на основе функционального дифференцирования представлена в приложении А. Начальное условие для функциональной производной $t \rightarrow \xi$ имеет вид

$$\frac{\delta\Theta_p(\xi)}{\delta\theta_f(\xi)} = \frac{1}{\tau_\theta}. \quad (1.17)$$

В (1.16) первое слагаемое в правой части связано с теплообменом между частицей и несущей средой. Второе слагаемое в правой части (1.15) представляет нелинейные эффекты, обусловленные тепловыделением по закону Аррениуса.

Приближенное решение уравнения (1.16) строится по методу, предложенному в [13]. Дифференцируя (1.16) по текущему моменту времени t , запишем

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta\Theta_p(t)}{\delta\theta_f(\xi)} = -\frac{1}{\tau_\theta^2} \exp\left(-\frac{t-\xi}{\tau_\theta}\right) + \\ + \frac{dW_Q(\Theta_p(t))}{d\Theta_p} \frac{\delta\Theta_p(t)}{\delta\theta_f(\xi)} - \quad (1.18)$$

$$- \frac{1}{\tau_\theta} \int_\xi^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau_\theta}\right) \frac{dW_Q(\Theta_p(s))}{d\Theta_p} \frac{\delta\Theta_p(s)}{\delta\theta_f(\xi)} ds.$$

Исключив с помощью (1.16) из формулы (1.18) последнее слагаемое, получаем

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta\Theta_p(t)}{\delta\theta_f(\xi)} = \\ = -\frac{1}{\tau_\theta} \left[1 - \tau_\theta \frac{dW_Q(\Theta_p)}{d\Theta_p} \right] \frac{\delta\Theta_p(t)}{\delta\theta_f(\xi)}. \quad (1.19)$$

Интегрируя уравнение (1.19) по промежутку времени $t - \xi$ и учитывая начальное условие (1.17), находим

$$\frac{\delta\Theta_p(t)}{\delta\theta_f(\xi)} = \frac{1}{\tau_\theta} \exp[-\gamma(t - \xi)]. \quad (1.20)$$

Здесь показатель экспоненты γ зависит не только от времени тепловой релаксации частицы, но и от характерного времени роста температуры за счет химической реакции

$$\gamma = \frac{1}{\tau_\theta} \left[1 - \tau_\theta \frac{dW_Q(\Theta_p)}{d\Theta_p} \right]. \quad (1.21)$$

В приложении Б показано, что аналогичный вид показателя экспоненты γ получается и при анализе устойчивости стационарных температур частицы с внутренним тепловыделением. В приложении Б также введено характерное время роста температуры частицы за счет химической экзотермической реакции τ_Q .

При $\gamma > 0$ интенсивность флуктуаций температуры частицы зависит от тепловой инерции частицы. При $\gamma < 0$ амплитуда флуктуаций температуры определяется генерацией тепла за счет химической реакции.

Подстановка (1.20) и (1.21) в (1.12) приводит к появлению функции отклика частицы на флуктуации температуры жидкой среды и внутреннее тепловыделение:

$$F_\theta(\gamma) = \frac{1}{\tau_\theta} \int_0^\infty \Psi(\xi) \exp(-\gamma\xi) d\xi. \quad (1.22)$$

Выражения (1.11), (1.12), (1.13) с учетом (1.22) приводят к замкнутому уравнению для плотности вероятности температуры частицы:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(\Theta_p, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \Theta_p} \left\{ \left[\frac{\langle \Theta_f(t) \rangle - \Theta_p}{\tau_\theta} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{QA}{c_p} \exp\left(-\frac{E}{R\Theta_p}\right) \right] \Phi(\Theta_p, t) \right\} = \\ = \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{\tau_\theta} \frac{\partial^2}{\partial \Theta_p^2} [F_\theta(\gamma) \Phi(\Theta_p, t)]. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Для закона Аррениуса (1.15) производная от скорости изменения температуры в ходе химической реакции связана с характерным временем роста температуры частицы в результате тепловыделения:

$$\begin{aligned} \tau_Q^{-1} &= \frac{dW_Q(\Theta_p)}{d\Theta_p} = \\ &= \frac{QA}{c_p \Theta_p} \frac{E}{R\Theta_p} \exp\left(-\frac{E}{R\Theta_p}\right). \end{aligned} \quad (1.24)$$

Выражения (1.21)–(1.24) представляют замкнутую систему для плотности вероятности температуры частицы с внутренним тепловыделением за счет химической реакции. Уравнение (1.23) является прямым уравнением Колмогорова, позволяющим рассчитывать динамику изменения плотности вероятности температуры частицы в зависимости от ее начального распределения (см., например, [14–17]). В литературе [12–16] уравнение (1.23) называется также уравнением Фоккера — Планка. Член справа в (1.23) представляет «диффузию» в фазовом пространстве температур. Уравнение (1.23) учитывает влияние внутренней микроструктуры флуктуаций температуры несущей среды на интенсивность генерации случайных колебаний температуры частицы.

С целью упрощения получения уравнений для моментов переходим в (1.23) к флуктуациям температуры частицы θ_p (1.8):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(\theta_p, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \theta_p} \left\{ \left[-\frac{d\langle \Theta_p(t) \rangle}{dt} + \frac{\langle \Theta_f \rangle - \langle \Theta_p(t) \rangle}{\tau_\theta} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{QA}{c_p} \exp\left(-\frac{E}{R\langle \Theta_p(t) \rangle}\right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp\left(\frac{E}{R\langle \Theta_p(t) \rangle} \frac{\theta_p / \langle \Theta_p(t) \rangle}{1 + \theta_p / \langle \Theta_p(t) \rangle}\right) \right] \Phi(\theta_p, t) \right\} = \\ = \frac{\partial}{\partial \theta_p} \left[\frac{\theta_p}{\tau_\theta} \Phi(\theta_p, t) \right] + \\ + \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{\tau_\theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta_p^2} [F_\theta(\gamma) \Phi(\Theta_p, t)], \end{aligned} \quad (1.25)$$

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{\tau_\theta} \left\{ 1 - \tau_\theta \frac{QA T_\theta}{c_p \langle \Theta_p(t) \rangle} \frac{E}{R\langle \Theta_p(t) \rangle} \times \right. \\ &\times \exp\left(-\frac{E}{R\langle \Theta_p(t) \rangle}\right) \frac{\langle \Theta_p(t) \rangle^2}{(\langle \Theta_p(t) \rangle + \theta_p)^2} \times \\ &\left. \times \exp\left(\frac{E}{R\langle \Theta_p(t) \rangle} \frac{\theta_p / \langle \Theta_p(t) \rangle}{1 + \theta_p / \langle \Theta_p(t) \rangle}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Левая часть уравнения (1.25) учитывает вклад в плотность вероятности осредненной температуры частицы вследствие конвективного теплообмена и тепловыделения. Первое слагаемое в правой части (1.25) связано с

затуханием температурных флуктуаций в результате тепловой инерции частицы. Последнее слагаемое в правой части (1.25) представляет порождение температурных флуктуаций частицы. Выражение (1.26) следует из (1.23) и (1.24) при учете разложения актуальной температуры частицы на осредненную и флуктуирующую компоненты (1.8).

Из (1.22), (1.25) и (1.26) видно, что в отличие от приближения белого шума при аппроксимации внешнего воздействия на температуру частицы [9–11] член, описывающий порождение флуктуаций температуры частицы, является сложной функцией осредненной температуры частицы и случайной амплитуды флуктуаций температуры.

2. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ МОМЕНТОВ ФЛУКТУАЦИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Система уравнений для первого и второго моментов флуктуаций температуры частицы следует из уравнения (1.25) при условии исчезновения плотности распределения $\Phi(\theta_p, t)$ при бесконечных значениях флуктуации температуры $\Phi(\theta_p, t) \rightarrow 0$, $\theta_p \rightarrow \pm\infty$.

Уравнение для осредненной температуры частицы получается из (1.25) в результате интегрирования по флуктуациям температуры θ_p в интервале $-\infty < \theta_p < \infty$:

$$\frac{d\langle\Theta_p(t)\rangle}{dt} = \frac{\langle\Theta_f\rangle - \langle\Theta_p(t)\rangle}{\tau_\theta} + \frac{QA}{c_p} \exp\left(-\frac{E}{R\langle\Theta_p(t)\rangle}\right) \langle S(t) \rangle, \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} \langle S(t) \rangle &= \left\langle \exp\left(\frac{E}{R\langle\Theta_p(t)\rangle} \frac{\theta_p/\langle\Theta_p(t)\rangle}{1 + \theta_p/\langle\Theta_p(t)\rangle}\right) \right\rangle = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} S(\theta_p, t) \Phi(\theta_p, t) d\theta_p. \quad (2.2) \end{aligned}$$

В (2.1) множитель $\langle S(t) \rangle$ увеличивает мощность тепловыделения в результате флуктуаций температуры.

Умножив уравнение (1.26) на θ_p^2 и проинтегрировав по θ_p в интервале $-\infty < \theta_p < \infty$, получаем уравнение для среднего квадрата флуктуаций температуры частицы:

$$\frac{d\langle\theta_p^2(t)\rangle}{dt} = \frac{2}{\tau_\theta} (\langle\theta_f^2\rangle \langle F_\theta(\gamma) \rangle - \langle\theta_p^2(t)\rangle), \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} \langle F_\theta(\gamma) \rangle &= \frac{1}{\tau_\theta} \int_0^\infty \Psi(\xi) \langle \exp(-\gamma\xi) \rangle d\xi, \\ \langle \exp(-\gamma\xi) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\gamma\xi) \Phi(\theta_p, t) d\theta_p. \end{aligned}$$

Из (2.1)–(2.3) видно, что осредненная температура и дисперсия флуктуаций температуры частицы являются сопряженными параметрами. Дополнительная генерация тепла при химической реакции, появляющаяся при флуктуациях температуры частицы, вызывает рост ее осредненной температуры. При этом рост тепловыделения в ходе экзотермической реакции в частице увеличивает в свою очередь дисперсию случайных колебаний температуры частицы. Отметим, что в рамках дельта-коррелированного во времени случайного шума [9–11] средний квадрат флуктуаций температуры частицы — константа, зависящая только от дисперсии флуктуации температуры среды. В приближении белого шума [11] пропадает также зависимость среднего квадрата флуктуаций температуры частицы от ее осредненной температуры и утрачивается сопряженный характер связи последней с дисперсией температуры частицы.

В рассматриваемой задаче три временных масштаба: время тепловой релаксации частицы τ_θ , интегральный временной масштаб флуктуаций температуры несущей среды T_θ и характерное время роста температуры частицы за счет экзотермической химической реакции τ_Q . Для иллюстрации их влияния на флуктуации температуры частицы используем экспоненциальную аппроксимацию флуктуации температуры несущей среды (см., например, [5, 6])

$$\Psi_\theta(\xi) = \exp\left(-\frac{\xi}{T_\theta}\right). \quad (2.4)$$

В (2.3) параметр γ , входящий в формулу для отклика частицы (1.22), оцениваем при осредненной температуре частицы. В результате подстановки формул (1.23), (1.24) в (1.22) получаем выражение для функции отклика частицы

$$F_\theta = \frac{1}{1 + \Omega_\theta(1 - T_\theta/\tau_Q)}, \quad (2.5)$$

где $\Omega_\theta = \tau_\theta/T_\theta$ — параметр тепловой инерции частицы.

Из (2.5) видно, что если невысокий уровень тепловыделения обеспечивает выполнение неравенства $\tau_Q \gg T_\theta$, то амплитуда флуктуаций температуры частицы определяется тепловой инерцией частицы. При этом рост времени тепловой релаксации снижает дисперсию температуры частицы. Из (2.5) также следует, что вклад случайных колебаний скорости экзотермической химической реакции в дисперсию флуктуаций температуры частицы становится существенным, если $\tau_Q < T_\theta$.

Для частиц с малой тепловой инерцией ($\Omega_\theta \rightarrow 0$) дисперсия флуктуаций температуры частицы совпадает с дисперсией флуктуаций температуры несущей среды. Для частиц с большим временем тепловой релаксации ($\Omega_\theta \gg 1$) эффекты, связанные с влиянием флуктуаций температуры несущей среды, исчезают.

Возможность расходимости в (2.5) свидетельствует о необходимости совместного решения уравнений (2.1) и (2.4) для осредненной температуры и квадрата дисперсии температуры частицы. Отметим, что получить эти результаты в рамках дельта-коррелированной во времени аппроксимации случайных флуктуаций температуры среды [11] принципиально невозможно.

3. СРЕДНЕЕ ВРЕМЯ ПЕРВОГО ДОСТИЖЕНИЯ ЧАСТИЦЕЙ ЗАДАННОГО ЗНАЧЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Динамика случайных процессов качественно отличается от поведения детерминированных систем. Например, для случайного процесса всегда существует отличная от нуля вероятность выхода за любой уровень. Вследствие этого время достижения случайным процессом границ выделенного интервала конечно [14–18].

Практический интерес представляет расчет вероятности первого момента времени достижения частицей критического значения температуры, после которого наступает тепловой взрыв. Этот вопрос исследуется на основе обратного уравнения Колмогорова для плотности вероятности перехода температуры частицы (см., например, [14–18]). Оператор обратного уравнения Колмогорова является сопряженным к оператору прямого уравнения Колмогорова (см. (1.23)). Обратное уравнение Колмого-

рова, представляющее зависимость от начальных условий, имеет вид

$$\begin{aligned} -\frac{\partial G(\Theta_p, t|\Theta_p^0, t^0)}{\partial t^0} = \\ = A(\Theta_p^0) \frac{\partial G(\Theta_p, t|\Theta_p^0, t^0)}{\partial \Theta_p^0} + \\ + B(\Theta_p^0) \frac{\partial^2 G(\Theta_p, t|\Theta_p^0, t^0)}{\partial \Theta_p^0{}^2}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Здесь

$$A(\Theta_p^0) = \frac{\langle \Theta_f \rangle - \Theta_p^0}{\tau_\theta} + \frac{QA}{c_p} \exp\left(-\frac{E}{R\Theta_p^0}\right),$$

$$B(\Theta_p^0) = \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{\tau_\theta} F_\theta(\gamma).$$

Функция $G(\Theta_p, t|\Theta_p^0, t^0)$ описывает плотность вероятности достижения частицей температуры Θ_p к моменту времени t , если в начальный момент времени t^0 температура частицы равна Θ_p^0 .

Уравнение для среднего значения времени первого выхода за пределы интервала $[\Theta_{\min}, \Theta_{\max}]$ получается на основе обратного уравнения Колмогорова (3.1) (см., например, [14–17]):

$$A(\Theta_p^0) \frac{d\Xi(\Theta_p^0)}{d\Theta_p^0} + B(\Theta_p^0) \frac{d^2\Xi(\Theta_p^0)}{d\Theta_p^0{}^2} + 1 = 0. \quad (3.2)$$

Краевая задача для уравнения (3.2) ставится из следующих соображений. Для среднего значения времени первого пересечения любого из концов интервала $[\Theta_{\min}, \Theta_{\max}]$ граничные условия имеют вид

$$\Xi(\Theta_{\min}) = \Xi(\Theta_{\max}) = 0.$$

Для расчета среднего времени первого достижения максимальной температуры Θ_{\max} полагаем нижнюю границу температурного интервала Θ_{\min} отражающей:

$$\left. \frac{d\Xi(\Theta_p^0)}{d\Theta_p^0} \right|_{\Theta_{\min}} = 0, \quad \Xi(\Theta_{\max}) = 0. \quad (3.3)$$

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Представленные ниже результаты расчетов иллюстрируют плотность стационарной вероятности температуры частицы (1.23) и среднее время первого достижения температурой частицы критического значения, после которого наступает тепловой взрыв.

Введем безразмерные параметры: время $\xi = t/T_\theta$, тепловой эффект реакции $Q^* = QAT_\theta/c_p\langle\Theta_f\rangle$, энергия активации $E^* = E/R\langle\Theta_f\rangle$, квадрат дисперсии флуктуаций температуры несущей среды $\langle\gamma_f^2\rangle = \langle\theta_f^2\rangle/\langle\Theta_f\rangle^2$, актуальная температура частицы $\Gamma_p = \Theta_p/\langle\Theta_f\rangle$, время первого достижения частицей максимальной температуры $\Xi^*(\Gamma^0) = \Xi(\Theta_p^0)/T_\theta$, безразмерные скорости изменения температуры частицы за счет конвективного теплообмена $W_\Omega^*(\Gamma_p) = (1 - \Gamma_p)/\Omega_\theta$ и в результате химической реакции $W_Q^*(\Gamma_p) = Q^* \exp(-E^*/\Gamma_p)$. Численные значения безразмерных параметров $E^* = 7$, $Q^* = 25$, $\sqrt{\langle\gamma_f^2\rangle} = 25\%$ в дальнейших расчетах не менялись. Далее исследуется влияние параметра тепловой инерции частицы Ω_θ на ее тепловую устойчивость.

Флуктуации температуры качественно изменяют характер потери частицей тепловой устойчивости. Для интерпретации полученных ниже результатов без учета флуктуаций темпе-

ратуры воспользуемся классической диаграммой Семенова (рис. 1). Точки пересечения линий W_Ω^* и W_Q^* на рис. 1 обозначают стационарные значения температуры частицы, определяемые из условия $W_Q^* = W_\Omega^*$. Точки I и III — устойчивые корни, II — неустойчивый корень. Значение температуры в точке II можно считать критическим, малое превышение температурой частицы температуры в точке II приводит к развитию теплового взрыва. Из рис. 1 видно, что рост тепловой инерции частицы понижает критическую температуру.

Флуктуации температуры несущей среды приводят к принципиально новому механизму потери тепловой устойчивости — стохастическому дрейфу частицы к критической температуре, после которой наступает тепловой взрыв.

Среднее время достижения заданного максимального значения температуры частицы рассчитывается путем численного интегрирования краевой задачи (3.2), (3.3). Рис. 2 иллюстрирует явление стохастического дрейфа. Независимо от начальной температуры Γ_p^0 , с которой частица погружается во флуктуирующую среду, существует конечное время достижения критической температуры II, которая соответствует началу теплового взрыва. Время первого достижения более высоких температур существенно сокращается, если начальная температура частицы превосходит значение, соответствующее корню II на рис. 1. Резкое уменьшение среднего времени первого дости-

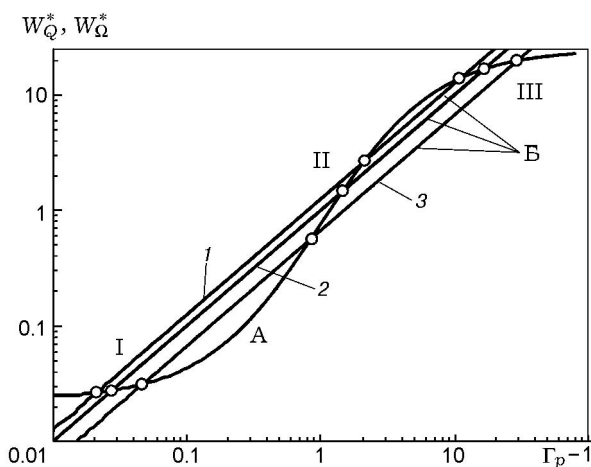


Рис. 1. Диаграмма Семенова:

кривая А — тепловыделение в результате химической реакции, кривые Б — теплоотдача с поверхности частицы; точки I, II, III — стационарные температуры: 1 — $\Omega_\theta = 0.8$, 2 — 1, 3 — 1.5

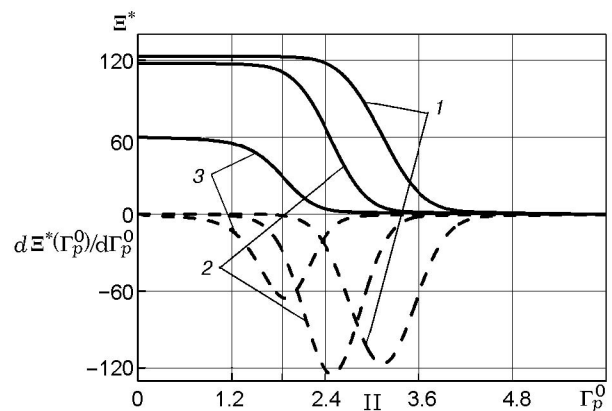


Рис. 2. Среднее время первого достижения частицей заданного уровня температуры в зависимости от начальной температуры частицы Γ_p^0 (сплошные кривые):

штриховые кривые — производные от среднего времени, остальные обозначения — как на рис. 1

жения высоких температур можно трактовать как тепловой взрыв. На зависимости $\Xi^*(\Gamma_p^0)$ существует перегиб, о чем свидетельствует максимум производной $d\Xi^*(\Gamma_p^0)/d\Gamma_p^0$. Точка перегиба расположена близко к координате критической температуры II. Уменьшение времени первого достижения критической температуры с ростом тепловой инерции частицы коррелирует с положением критических температур на диаграмме Семенова (см. рис. 1).

В [9–11] исследовалось влияние внешнего шума, описываемого дельта-коррелированным во времени случайным процессом, на время спонтанного перехода из кинетического (температуры I) в диффузионный режим горения (температуры III). В этом случае время воспламенения зависит только от интенсивности внешнего шума. Все нелинейные эффекты, связанные с конечностью времени затухания корреляционной функции флуктуаций температуры несущей среды, пропадают.

Эффект потери тепловой устойчивости частицей во флуктуирующем поле температуры подтверждается и стационарным решением замкнутой системы для плотности распределения вероятности температуры частицы (1.23)–(1.26). Стационарное распределение плотности вероятности Φ_{st} имеет ярко выраженную бимодальную структуру (рис. 3). Максимумы Φ_{st} сосредоточены вблизи устойчивых корней I и III на диаграмме Семенова (см. рис. 1). С ростом тепловой инерции частицы максимум Φ_{st} , расположенный в области высоких тем-

ператур, увеличивается по сравнению с максимумом в области низких температур. Этот эффект согласуется с поведением зависимости для времени первого достижения критической температуры частицей с большей тепловой инерцией (см. рис. 2). На основе рис. 3 можно сделать заключение, что в поле флуктуаций температуры несущей фазы всегда произойдет тепловой взрыв, независимо от начальной температуры частицы.

ВЫВОДЫ

В работе исследовано влияние флуктуаций температуры несущей среды на стохастическое поведение температуры частицы с внутренним тепловыделением в результате экзотермической химической реакции. Получено замкнутое уравнение для плотности вероятности температуры частицы в случайном поле температуры несущей среды. Разработанный подход позволяет включить экзотермические химические реакции в дисперсной фазе в общую теорию двухфазных турбулентных потоков, построенную в рамках уравнения для функции плотности вероятности параметров дисперсной фазы [19].

Показано, что учет конечного времени затухания корреляции флуктуаций температуры несущей среды приводит к появлению принципиально новых эффектов, исчезающих при аппроксимации флуктуаций температуры среды дельта-коррелированным во времени случайным процессом.

Флуктуации температуры несущей среды оказывают существенное влияние на процесс потери тепловой устойчивости частицей с внутренним тепловыделением в результате экзотермической химической реакции. Дисперсия флуктуаций температуры частицы зависит не только от уровня флуктуации температуры несущей среды, но и от случайных колебаний скорости химической реакции. Вклад экзотермической реакции в дисперсию флуктуаций температуры частицы регулируется соотношением между временем тепловой релаксации, интегральным временным масштабом флуктуации температуры несущей среды и характерным временем роста температуры частицы за счет тепловыделения. Установлены критерии, определяющие вклад флуктуаций скорости химической реакции в уровень дисперсии флуктуаций температуры частицы.

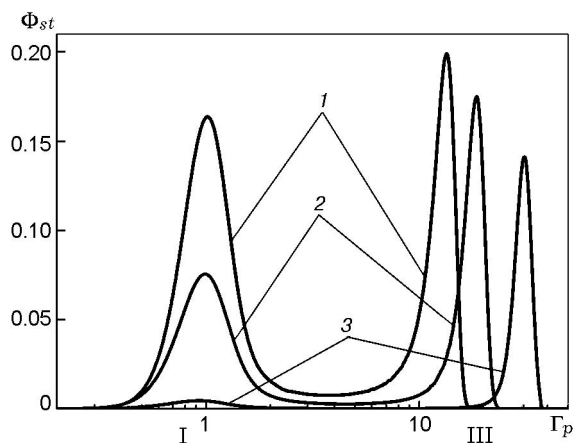


Рис. 3. Стационарное распределение вероятности случайной температуры частицы:

I, III — стационарные температуры: 1 — $\Omega_\theta = 0.8$, 2 — 1, 3 — 1.5

Флуктуации температуры частицы и ее осредненная температура являются сопряженными параметрами. Рост осредненной температуры приводит к увеличению дисперсии флуктуаций температуры частицы, что дополнительно увеличивает тепловыделение. Этот суммарный эффект заметно влияет на границы тепловой устойчивости частицы.

Обнаружено явление стохастического дрейфа температуры частицы к уровню, после которого происходит потеря тепловой стабильности. Этот эффект связан с нелинейностью закона Аррениуса и конечным временем первого выхода температуры частицы за границы заданного интервала. Проиллюстрирована зависимость времени перехода к критической температуре начала теплового взрыва от тепловой инерции и начальной температуры частицы.

В стационарном состоянии плотность вероятности температуры частицы имеет бимодальную структуру. Максимумы плотности стационарной вероятности температуры частицы расположены вблизи устойчивых стационарных температур на диаграмме Семенова. Бимодальная структура плотности вероятности температуры частицы свидетельствует о безусловном переходе частицы с внутренним тепловыделением к режиму теплового взрыва при любых начальных условиях.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ПРОИЗВОДНАЯ

Поясним вывод формулы (1.15). Актуальная температура частицы является функционалом от случайного процесса флуктуаций температуры несущей среды (1.14). При вычислении функциональной производной необходимо учитывать принцип динамической причинности [12], в соответствии с которым в заданный момент времени случайная температура частицы зависит от флуктуаций температуры среды только в более ранние моменты времени:

$$\frac{\delta \Theta_p(s)}{\delta \theta_f(\xi)} = \begin{cases} 0, & s < \xi, \\ \neq 0, & s \geq \xi. \end{cases} \quad (\text{A1})$$

Применяя операцию функционального дифференцирования к актуальной температу-

ре частицы (1.14), находим

$$\frac{\delta \Theta_p(t)}{\delta \theta_f(\xi)} = \frac{1}{\tau_\theta} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau_\theta}\right) \times \\ \times \left\{ \frac{\delta \Theta_f(s)}{\delta \theta_f(\xi)} + \frac{\delta}{\delta \theta_f(\xi)} W_Q(\Theta_p(s)) \right\} ds. \quad (\text{A2})$$

В формуле (A2) используется основное правило функционального дифференцирования [12]

$$\frac{\delta \Theta_f(s)}{\delta \theta_f(\xi)} = \frac{\delta \theta_f(s)}{\delta \theta_f(\xi)} = \delta(s - \xi).$$

Значение нижнего предела в интеграле (A2) устанавливается в соответствии с принципом динамической причинности (A1). В результате вычисления (A2) получаем

$$\frac{\delta \Theta_p(t)}{\delta \theta_f(\xi)} = \frac{1}{\tau_\theta} \exp\left(-\frac{t-\xi}{\tau_\theta}\right) + \\ + \int_s^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau_\theta}\right) \frac{\delta}{\delta \theta_f(\xi)} W_Q(\Theta_p(s)) ds. \quad (\text{A3})$$

Функциональное дифференцирование под интегралом в выражении (A3) приводит к формуле (1.15).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ ТЕМПЕРАТУР

Уравнение для температуры частицы с учетом тепловыделения $W_Q(\Theta_p)$ имеет вид

$$\frac{d\Theta_p(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_\theta} [\Theta_f - \Theta_p(t)] + W_Q(\Theta_p(t)). \quad (\text{B1})$$

Стационарные температуры частицы Θ_p^0 являются решением алгебраического уравнения

$$\frac{1}{\tau_\theta} (\Theta_f - \Theta_p^0) + W_Q(\Theta_p^0) = 0. \quad (\text{B2})$$

В зависимости от вида функции, описывающей внутренние тепловыделения, уравнение (B2) может иметь несколько корней. Исследуем стационарные температуры на устойчивость по отношению к малым возмущениям:

$$\Theta_p(t) = \Theta_p^0 + \delta \Theta_p(t), \quad \Theta_p^0 \gg \delta \Theta_p(t).$$

Из уравнения (Б1) получаем уравнение для малых возмущений $\delta\Theta_p(t)$:

$$\frac{d\delta\Theta_p(t)}{dt} = \frac{\langle\Theta_f\rangle - \Theta_p^0}{\tau_\theta} - \frac{\delta\Theta_p(t)}{\tau_\theta} + W_Q(\Theta_p^0 + \delta\Theta_p(t)). \quad (\text{Б3})$$

Нелинейный вклад от химической реакции в (Б3) аппроксимируем, оставляя члены, линейные по возмущению температуры $\delta\Theta_p(t)$:

$$W_Q(\Theta_p^0 + \delta\Theta_p(t)) \approx W_Q(\Theta_p^0) + \frac{dW_Q(\Theta_p^0)}{d\Theta_p^0} \delta\Theta_p(t). \quad (\text{Б4})$$

Принимая во внимание (Б1), (Б2), (Б4), получаем уравнение для малых возмущений:

$$\frac{d\delta\Theta_p(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_\theta} \left\{ 1 - \tau_\theta \frac{dW_Q(\Theta_p^0)}{d\Theta_p^0} \right\} \delta\Theta_p(t). \quad (\text{Б5})$$

Выражение для показателя экспоненты γ , описывающего динамику роста возмущений температуры $\delta\Theta_p(t) = \delta\Theta_p^0 \exp(-\gamma t)$, следует из (Б5):

$$\gamma = \frac{1}{\tau_\theta} \left[1 - \tau_\theta \frac{dW_Q(\Theta_p^0)}{d\Theta_p^0} \right]. \quad (\text{Б6})$$

Устойчивость температур по отношению к малым возмущениям зависит от знака показателя экспоненты γ . Из (Б6) и (1.21) видна идентичность показателя экспоненты, характеризующего вклад тепловыделения, приводящего к порождению температурных флуктуаций частицы.

В формуле (Б6) вводим характерное время роста температуры частицы в результате экзотермической химической реакции τ_Q :

$$\tau_Q^{-1} = \frac{dW_Q(\Theta_p^0)}{d\Theta_p^0}. \quad (\text{Б7})$$

Из формул (Б6) и (Б7) следует, что вклад тепловыделения во флуктуации температуры частицы реализуется, если время тепловой релаксации частицы меньше, чем характерное время роста температуры частицы за счет тепловыделения ($\tau_Q < \tau_\theta$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
2. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.
3. Мержанов А. Г., Руманов Э. Н. Нелинейные эффекты в макроскопической кинетике // Успехи физ. наук. — 1987. — Т. 151, № 4. — С. 553–593.
4. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. — М.: Физматлит, 2003.
5. Зайчик Л. И., Алипченков В. М. Статистические модели движения частиц в турбулентной жидкости. — М.: Физматлит, 2007.
6. Терехов В. И., Пахомов М. А. Теплоперенос и гидродинамика в газочапельных потоках. — Новосибирск: НГТУ, 2008.
7. Медведев В. Г., Телегин В. Г., Телегин Г. Г. Статистический анализ кинетики адиабатического теплового взрыва // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 3. — С. 44–48.
8. Derevich I. V. Temperature oscillation in a catalytic particle of Fischer — Tropch synthesis // Intern. J. of Heat and Mass Transfer. — 2010. — V. 53. — P. 135–153.
9. Федотов С. П., Третьяков М. В. Стационарные режимы гетерогенной химической реакции при наличии внешних шумов // Хим. физика. — 1988. — Т. 7, № 11. — С. 1533–1537.
10. Третьяков М. В., Федотов С. П. Стационарные режимы химической реакции при наличии белого пуассоновского шума // Хим. физика. — 1990. — Т. 9, № 2. — С. 252–257.
11. Федотов С. П., Третьяков М. В. О стохастическом воспламенении частицы // Хим. физика. — 1991. — Т. 10, № 2. — С. 238–241.
12. Кляцкин В. И. Стохастические уравнения глазами физика (основные положения, точные результаты и асимптотические приближения). — М.: Физматлит, 2001.
13. Liang G. Y., Cao L., Wu D. J. Approximate Fokker — Planck equation of system driven by multiplicative colored noises with colored cross-correlation // Physica A. — 2004. — V. 335. — P. 371–384.
14. Хорстхемке В., Лефевр Р. Индуцированные шумом переходы: теория и применение в физике, химии, биологии. — М.: Мир, 1987.
15. Risken H. The Fokker — Planck Equation. — Springer, 1989.
16. Гардинер К. В. Стохастические методы в естественных науках. — М.: Мир, 1986.

-
17. **Тихонов В. И., Миронов М. А.** Марковские процессы. — М.: Сов. радио, 1977.
 18. **Леви П.** Стохастические процессы и броуновское движение. — М.: Наука, 1972.
 19. **Деревич И. В., Зайчик Л. И.** Уравнение для плотности вероятности скорости и температуры частиц в турбулентном потоке, моделируемом гауссовым случайным полем // Прикладная математика и механика. — 1990. — Т. 54. — С. 767–774.

*Поступила в редакцию 28/VII 2010 г.,
в окончательном варианте — 12/I 2011 г.*
