

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В СЛУЧАЕ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ С УЧЕТОМ РАСХОДА РЕАГЕНТА И ОКИСЛИТЕЛЯ¹

Соболев В.А., Щепакина Е.А.

*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королёва, Самара, Россия*

v.sobolev@ssau.ru, shchepakina@ssau.ru

Аннотация. Работа посвящена решению задачи о критических условиях самовоспламенения газовой смеси. Рассматривается достаточно общая модель горения с учетом расхода реагента и окислителя, в которой допускаются дробные степени порядков реакций. Роль управляющего играет параметр, характеризующий, в частности, теплоотвод из реакционной фазы.

Ключевые слова: горение, сингулярные возмущения, интегральные многообразия, траектории-утки, асимптотические методы.

Введение

Хорошо известно, что при протекании экзотермических реакций в смеси горючего газа с воздухом может наблюдаться явление самовоспламенения, которое характеризуется резким увеличением скорости реакций и сопровождается пламенным горением и/или тепловым взрывом. Основоположителем теории теплового взрыва является Н. Н. Семенов [1], идеи которого получили свое развитие усилиями многих авторов в нашей стране и за рубежом (см. обзоры [2,3]). При этом одной из центральных задач теории горения остается нахождение критерия теплового взрыва [2-4]. Интересно, что авторы классической работы [2] совершенно справедливо отметили, что аппарат качественной теории дифференциальных уравнений оказывается бесполезным при решении этой задачи. Подход к решению этой проблемы основывается на известном из экспериментов факте, что процессы горения характеризуются большими различиями в скорости изменения переменных, что позволяет применять для их анализа асимптотические методы (см., например, [5-7]), и фактически был указан в первых работах Н. Н. Семенова, который рассмотрел предельный случай, пренебрегая расходом реагента и окислителя. Важно отметить, что при реализации этого подхода (см. [8,9] и литературу в этих работах) принимался во внимание только расход реагента при предположении о том, что порядки реакций целочисленные. Впервые задача о критических условиях теплового взрыва с учетом расхода окислителя была рассмотрена в [10], при этом в соответствии с данными, приведенными в [11], допускалось рассматривать дробные степени реакций, что позволило применить полученные асимптотические формулы для нахождения условий самовоспламенения в дизельных двигателях различных типов. При решении задачи о критических условиях теплового взрыва для случая автокаталитического горения в работах [9,12-14] применялась теория так называемых траекторий-уток. Эта теория применяется и в данной работе при рассмотрении случая автокаталитической реакции с учетом расхода окислителя.

1. Модель автокаталитического горения

Рассматривается модель горения газовой смеси с учетом расхода реагента и окислителя. Считаем, что однородная смесь паров топлива и воздуха занимает объем V и окружена поверхностью площадью S . Изменение во времени температуры газовой смеси T_g и молярных концентраций паров топлива C_f и кислорода C_{ox} описывается следующими обыкновенными дифференциальными уравнениями:

$$c_{pg}\rho_g \frac{dT_g}{d\bar{t}} = \dot{\omega} M_f Q_f - h_{\text{ext}}(T_g - T_{\text{amb}}) \frac{S}{V},$$

$$\frac{dC_f}{d\bar{t}} = -\nu_f \dot{\omega},$$

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 21-19-00876, <https://rscf.ru/en/project/21-19-00876/>)

$$\frac{dC_{ox}}{d\bar{t}} = -v_{ox}\dot{\omega},$$

где

$$\dot{\omega} = C_f^a C_{ox}^b A \exp\left(-\frac{E}{RT_g}\right),$$

с начальными условиями:

$$C_f(0) = C_{f0}, C_{ox}(0) = C_{ox0}, T_g(0) = T_{g0}.$$

Здесь \bar{t} – время, c_{pg} – удельная теплоемкость реагента, ρ_g – плотность горючего газа, M_f – молярная масса, Q_f – тепловой эффект реакции, $\dot{\omega}$ – кинетическая функция, E – энергия активации, A – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная, h_{ext} – коэффициент теплоотдачи, T_{amb} – температура окружающей среды, ν_f и ν_{ox} – стехиометрические коэффициенты паров топлива и окислителя, соответственно. Предполагается, что ρ_g , h_{ext} и температура окружающей среды T_{amb} , которую можно отождествить с температурой стенок корпуса, являются постоянными. Значения постоянных a и b для типичных горючих углеводородов приведено в [11].

Введем следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\theta = \frac{E}{RT_{g0}} \left(\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} \right), \quad \theta_{amb} = \frac{E}{RT_{g0}} \left(\frac{T_{amb} - T_{g0}}{T_{g0}} \right), \quad \eta = \frac{C_f}{C_{f0}}, \quad \xi = \frac{C_{ox}}{C_{ox0}}, \quad \tau = \bar{t} \nu_f C_{f0}^{a-1} C_{ox0}^b A \exp\left(-\frac{E}{RT_{g0}}\right),$$

$$\beta = \frac{RT_{g0}}{E}, \quad \gamma = \nu_f \frac{c_{pg} \rho_g \beta T_{g0}}{M_f Q_f C_{f0}}, \quad \lambda = \frac{C_{f0} \nu_{ox}}{C_{ox0} \nu_f}, \quad \alpha = h_{ext} \frac{RT_{g0}^2 S}{E V} \left[M_f Q_f C_{f0}^a C_{ox0}^b A \exp\left(-\frac{E}{RT_{g0}}\right) \right]^{-1}.$$

В безразмерной форме исходная модель принимает вид:

$$\gamma \frac{d\theta}{d\tau} = \varphi(\eta, \xi) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) - \alpha(\theta - \theta_{amb}), \quad (1)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -\varphi(\eta, \xi) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right), \quad (2)$$

$$\frac{d\xi}{d\tau} = -\lambda \varphi(\eta, \xi) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right), \quad (3)$$

где $\varphi(\eta, \xi)$ – кинетическая функция для безразмерных переменных. В случае автокаталитической реакции по реагенту и окислителю $\varphi(\eta, \xi)$ имеет вид:

$$\varphi(\eta, \xi) = \eta^{a_1} (1 + \eta_0 - \eta)^{a_2} \xi^{b_1} (1 + \xi_0 - \xi)^{b_2},$$

где величины η_0, ξ_0 характеризуют автокаталитические константы скорости реакции [15].

Начальные условия для уравнений (1)-(3) имеют вид:

$$\theta(0) = 0, \quad \eta(0) = 1, \quad \xi(0) = 1. \quad (4)$$

Следует отметить, что величина θ_{amb} положительна в случае, когда начальная температура газовой смеси ниже температуры окружающей среды, и отрицательна в противоположном случае. Во всех известных авторам публикациях при решении задачи о критических условиях теплового взрыва эта величина предполагается равной нулю. Очевидный первый интеграл системы (1)-(3) представим в следующем виде:

$$\xi - 1 = \lambda(\eta - 1),$$

и позволяет свести рассмотрение (1)-(4) к задаче

$$\gamma \frac{d\theta}{d\tau} = \varphi(\eta, \lambda\eta + 1 - \lambda) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) - \alpha(\theta - \theta_{amb}), \quad \theta(0) = 0, \quad (5)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -\varphi(\eta, \lambda\eta + 1 - \lambda) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right), \quad \eta(0) = 1. \quad (6)$$

Если ввести в рассмотрение функцию $\psi(\eta) = \varphi(\eta, \lambda\eta + 1 - \lambda)$, то (5)-(6) примет вид

$$\gamma \frac{d\theta}{d\tau} = \psi(\eta) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) - \alpha(\theta - \theta_{\text{amb}}) = g(\theta, \eta), \quad \theta(0) = 0, \quad (7)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -\psi(\eta) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) = f(\theta, \eta), \quad \eta(0) = 1. \quad (8)$$

Преимущество системы (7)-(8) перед системой (5)-(6) состоит в том, что она в равной степени пригодна для анализа, как с учетом расхода окислителя, так и без его учета.

Известно, что величина β обычно мала, и многие авторы для простоты анализа полагают $\beta = 0$. Анализ асимптотических формул для критических условий теплового взрыва показывает, что во многих случаях это вполне допустимо. Например, для типичных видов дизельного топлива эта величина принимает значения около 0,01, что влечет за собой поправку в соответствующие асимптотические формулы того же порядка. На основании детального асимптотического анализа можно сделать вывод, что учет значений этого параметра в формулах для критических условий теплового взрыва вносит изменения порядка первой степени его значений.

Вводя новые обозначения

$$\bar{\theta} = \theta - \theta_{\text{amb}}, \quad t = \tau \exp(\theta_{\text{amb}}), \quad \bar{\alpha} = \alpha \exp(-\theta_{\text{amb}}),$$

приведем (7)-(8) к начальной задаче

$$\gamma \frac{d\bar{\theta}}{dt} = \psi(\eta) \exp(\bar{\theta}) - \bar{\alpha}\bar{\theta} = g(\bar{\theta}, \eta), \quad \bar{\theta}(0) = -\theta_{\text{amb}} \quad (9)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = -\psi(\eta) \exp(\bar{\theta}) = f(\bar{\theta}, \eta), \quad \eta(0) = 1. \quad (10)$$

Преимущество сингулярно возмущенной системы (9)-(10) перед системой (7)-(8) состоит в том, что она содержит только один дополнительный параметр, $\bar{\alpha}$, который будем рассматривать как управляющий. В зависимости от его значения в химической системе могут наблюдаться либо режимы медленного выгорания, либо режимы теплового взрыва.

2. Критические условия теплового взрыва

Врожденное уравнение, которое следует из быстрой подсистемы (9) для $\gamma = 0$, описывает медленную кривую

$$g(\bar{\theta}, \eta) = \psi(\eta) \exp(\bar{\theta}) - \bar{\alpha}\bar{\theta} = 0$$

на фазовой плоскости. Поток системы (9)-(10) вблизи медленной кривой имеет скорость порядка единицы при $\gamma \rightarrow 0$, а вдали от медленной кривой переменная $\bar{\theta}$ изменяется очень быстро. В γ -окрестности медленной кривой существует медленное инвариантное многообразие системы, которое определяется как инвариантное множество медленных движений [6,13].

Множество точек медленной кривой, в которых $\partial g / \partial \bar{\theta} < 0$ ($\partial g / \partial \bar{\theta} > 0$) образует ее устойчивую (неустойчивую) часть. Устойчивые и неустойчивые части медленной кривой являются аппроксимации нулевого порядка ($\gamma = 0$) устойчивых (или притягивающих) и неустойчивых (или отталкивающих) медленных инвариантных многообразий системы (9)-(10), соответственно.

При $\bar{\alpha} > \alpha_0$ медленная кривая имеет форму, аналогичную форме, показанной на рисунке 1. Левая ветвь медленной кривой устойчива, а правая неустойчива. Траектория системы, начиная с начальной точки, стремится к устойчивой части медленной кривой и следует вдоль нее вплоть до устойчивого стационара, отвечающего завершению процесса горения. Такой сценарий отвечает режиму медленного выгорания топлива. В случае $\lambda < 1$, что отвечает обедненной горючей смеси, стационар системы совпадает с началом координат фазовой плоскости, и завершение процесса горения связано с полным выгоранием горючего. В случае $\lambda > 1$, что отвечает богатой горючей смеси, стационар системы имеет координаты $\bar{\theta} = 0$ и $\eta = (\lambda - 1)/\lambda$, завершение процесса горения связано с полным расходом окислителя. В случае стехиометрической смеси и горючее, и окислитель заканчиваются одновременно. На рисунках 1-3 приведены траектория системы (9)-(10) и графики безразмерных температуры и концентрации горючего от времени для стехиометрической смеси ($\lambda = 1$) и $\gamma =$

0,01; $a_1 = a_1 = b_1 = 1$; $b_2 = 0$; $\eta_0 = 0,1$; $\theta_{amb} = -1,5$. Значения параметра $\bar{\alpha}$ указано в подписях к рисункам.

При $\bar{\alpha} < \alpha_0$ медленная кривая имеет форму, аналогичную форме, показанной на рисунке 2. Обе ее ветви состоят из устойчивых (слева) и неустойчивых (справа) частей, разделенных точками экстремума. В этом случае траектория системы после движения вдоль устойчивой части медленной кривой, попадая в область влияния ее неустойчивого участка, срывается с медленного инвариантного многообразия и переходит на участок быстрого движения, почти параллельного оси температуры. С момента срыва с медленного инвариантного многообразия реакция переходит в режим самоускорения: температура стремительно растет, при почти неизменных значениях концентрации горючего, см. рисунок 2. Такой сценарий отвечает режиму теплового взрыва.

Критический режим соответствует случаю, когда при $\bar{\alpha} = \alpha_0$ медленная кривая системы имеет точку самопересечения. Тогда при некотором значении $\bar{\alpha} = \alpha^* = \alpha_0 + O(\gamma)$ траектория системы после участка, лежащего в γ -окрестности устойчивого участка медленной кривой, непрерывно продолжает движение вдоль ее неустойчивого участка, см. рисунок 3. Такие траектории носят названия траекторий-уток [6,9,12-14].

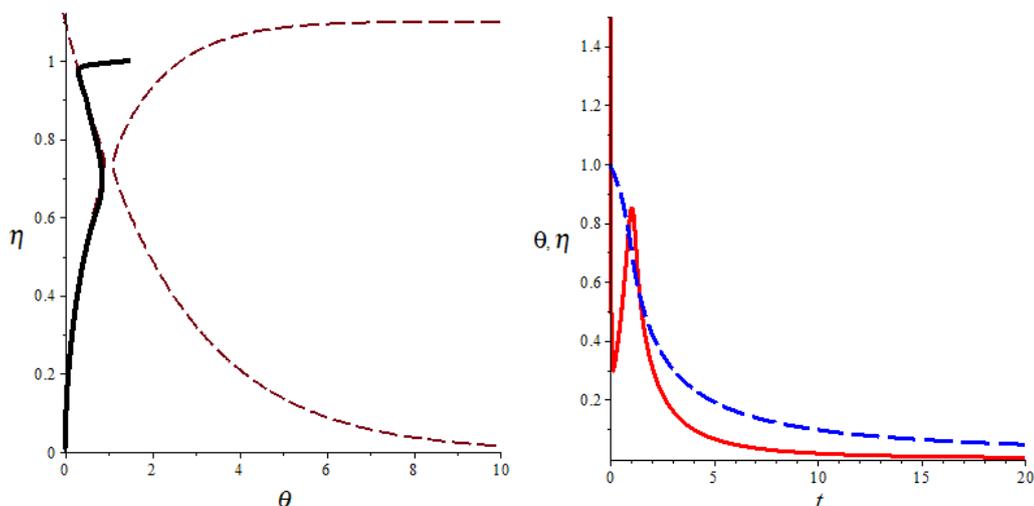


Рис. 1. Медленная кривая (пунктирная линия) и траектория (сплошная линия) системы (9)-(10) (слева) и графики зависимости $\bar{\theta}$ (сплошная линия) и η (пунктирная линия) от времени (справа) в случае режима медленного выгорания; $\bar{\alpha} = 0,5388$

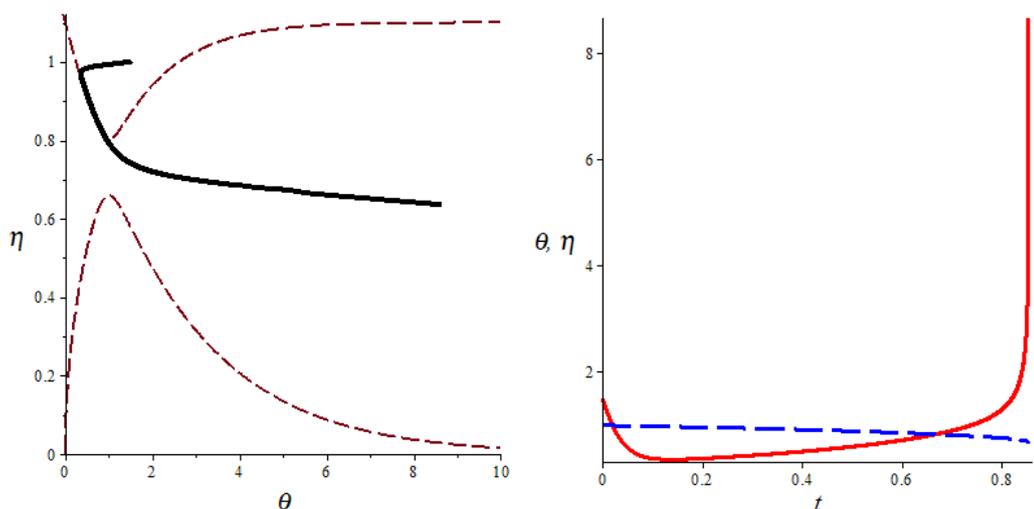


Рис. 2. Медленная кривая (пунктирная линия) и траектория (сплошная линия) системы (9)-(10) (слева) и графики зависимости $\bar{\theta}$ (сплошная линия) и η (пунктирная линия) от времени (справа) в случае режима теплового взрыва; $\bar{\alpha} = 0,493$

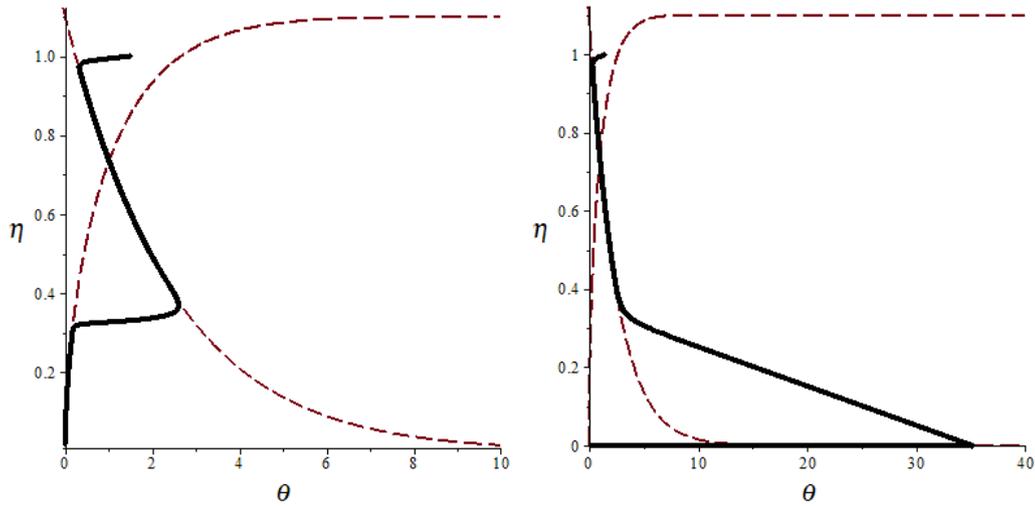


Рис. 3. Медленная кривая (пунктирная линия) и траектория (сплошная линия) системы (9)-(10) в случае критического режима; $\gamma = 0,01$ и $\bar{\alpha} = 0,51784498$ (слева) и $\bar{\alpha} = 0,51784497$ (справа)

3. Асимптотический анализ модели

Будем искать критическую траекторию и соответствующее значение управляющего параметра в виде асимптотических представлений:

$$\bar{\theta} = h_0(\eta) + \gamma h_1(\eta) + O(\gamma^2), \quad (11)$$

$$\bar{\alpha} = \alpha^* = \alpha_0 + \gamma \alpha_1 + O(\gamma^2). \quad (12)$$

Для определенности рассмотрим случай стехиометрической смеси и $a_1 = a_1 = b_1 = 1$; $b_2 = 0$. Как уже было отмечено ранее, значение $\bar{\alpha} = \alpha_0$ находится из условия самопересечения медленной кривой: $g = \partial g / \partial \bar{\theta} = \partial g / \partial \eta = 0$. Прямые вычисления дают

$$\alpha_0 = \frac{4e}{27} (1 + \eta_0)^3, \quad \theta^* = 1, \quad \eta^* = \frac{2}{3} (1 + \eta_0),$$

где $\bar{\theta} = \theta^*$, $\eta = \eta^*$ – координаты точки самопересечения медленной кривой.

Подставляя разложения (11)-(12) в уравнение инвариантности [6,13]

$$[h'_0(\eta) + \gamma h'_1(\eta) + O(\gamma^2)] g(\bar{\theta}, \eta) = \gamma f(\bar{\theta}, \eta)$$

и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях малого параметра γ , найдем коэффициенты разложения в (11). Коэффициенты разложения управляющего параметра находятся из условия непрерывности функций $h_0(\eta)$, $h_1(\eta)$ и т.д. в точке самопересечения медленной кривой. Детали данного алгоритма читатели могут найти, например, в [6,7,9,12-14]. Для рассматриваемого случая критическое значение управляющего параметра имеет вид

$$\alpha^* = \frac{4e}{27} (1 + \eta_0)^3 \left[1 - \gamma \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{2}(1+\eta_0)} \right] + O(\gamma^2).$$

Следует отметить высокую чувствительность рассматриваемой модели к значению управляющего параметра в окрестности его критического значения, см. рис. 3.

4. Заключение

Рассмотрена достаточно общая модель горения газовой смеси в реакционном сосуде в случае квазистационарного режима протекания реакции горения, включающая случаи автокаталитического горения и дробных порядков реакций с учетом расхода не только реагента, но и окислителя. Исследована классическая задача о критических условиях теплового взрыва. Для моделирования критических режимов используются неустойчивые инвариантные многообразия медленных движений и траектории-утки. Особое внимание уделено анализу чувствительности критических условий теплового взрыва к изменениям параметров модели, в частности случаям, когда начальная температура газовой смеси отличается от температуры окружающей среды.

Литература

1. Семенов Н.Н. К теории процессов горения // Журнал Русск. физ.-хим. о-ва. – 1928. – Т. 60, № 3. – С. 247–250.
2. Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. Современное состояние теории теплового взрыва // Успехи химии. – 1966. – Т. 35, № 4. – С. 656–683.
3. Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г. Теория теплового взрыва: от Н. Н. Семёнова до наших дней // Хим. физ. – 1996. – Т. 15, № 6. – С. 3–44.
4. Gray B.F. Critical behaviour in chemically reacting systems: II - an exactly soluble model // Combustion and Flame. – 1973. – Vol. 20, N 3. – P. 317–325.
5. Gol'dshtein V., Sobolev V.A. Integral manifolds in chemical kinetics and combustion // Singularity theory and some problems of functional analysis: American Mathematical Society, Series 2. – 1992. – Vol. 153 – P. 73–92.
6. Соболев В.А., Щепакина Е.А. Редукция моделей и критические явления в макрокинетике. – М.: Физматлит, 2010. – 320 с.
7. Shchepakina E., Sobolev V. Black swans and canards in laser and combustion models // Mortell, M., O'Malley, R., Pokrovskii, A., Sobolev, V. (eds.) Singular Perturbations and Hysteresis. – SIAM, Philadelphia, 2005. – P. 207–256.
8. Babushok V.I., Goldshtein V.M., Sobolev V.A. Critical conditions for thermal explosion with reactant consumption // Combustion Science and Technology. – 1990. — Vol. 70, Issue 1-3. — P. 81–89.
9. Gorelov G.N., Sobolev V.A. Mathematical modeling of critical phenomena in thermal explosion theory // Combustion and Flame. – 1991. – Vol. 87. – P. 203–210.
10. Sazhin S.S., Shchepakina E., Sobolev V. Critical phenomena in non-adiabatic combustion // Combustion and Flame. – 2022. – Vol. 245. – 112376.
11. Westbrook C.K., Dryer F.L. Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames // Combustion Science and Technology. – 1981. – Vol. 27. – P. 31–43.
12. Shchepakina E. Black swans and canards in self-ignition problem // Nonlinear Analysis: Real World Applications. – 2003. – Vol. 4. – P. 45–50.
13. Shchepakina E., Sobolev V., Mortell V. Singular Perturbations. Introduction to System order Reduction Methods with Applications. – Springer Lecture Notes in Mathematics, vol. 2114, 2014. – 212 с.
14. Соболев В.А., Щепакина Е.А. Самовоспламенение запыленных сред // Физика горения и взрыва. – 1993. – Т. 3. – С. 133–136.
15. Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. Квазистационарная теория теплового взрыва самоускоряющихся реакций // Ж. физ. хим. – 1960. – Т. 34, № 10. – С. 2235–2244.