

УДК 544.45+519.2

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ГРАНУЛЫ КАТАЛИЗАТОРА С ВНУТРЕННИМ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕМ В СЛУЧАЙНОМ ПОЛЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДЫ

И.В. Деревич, Д.Д. Галдина

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
e-mail: DerevichIgor@gmail.com; galdaria@mail.ru

Предложен метод имитационного моделирования температуры гранулы с внутренним тепловыделением, погруженной в среду со случайными флуктуациями температуры. Метод основан на решении системы обыкновенных дифференциальных стохастических уравнений, представляющей флуктуации температуры среды случайным процессом с конечным временем затухания автокорреляционной функции. Проведено тестирование метода на основе сопоставления с точными аналитическими результатами. Показано, что поведение температуры гранулы с внутренним тепловыделением в случайной среде качественно отличается от результатов, получаемых в рамках детерминированного подхода. Рассчитаны времена ожидания теплового взрыва в среде с флуктуациями температуры при различных режимных параметрах.

Ключевые слова: стохастическое обыкновенное дифференциальное уравнение, автокорреляционная функция, тепловой взрыв, диаграмма Семенова, флуктуации температуры.

NUMERICAL STUDY OF THERMAL STABILITY OF A CATALYST GRANULE WITH INTERNAL HEAT RELEASE IN THE RANDOM FIELD OF MEDIUM TEMPERATURE

I.V. Derevich, D.D. Galdina

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
e-mail: DerevichIgor@gmail.com; galdaria@mail.ru

A method is proposed for simulating the temperature of a granule with internal heat release that is immersed in a medium with random temperature fluctuations. The method is based on solving the system of stochastic ordinary differential equations that presents the medium temperature fluctuations as a random process with the finite time of the autocorrelation function decay. The method testing is conducted on the basis of comparing the test data with exact analytical results. It is shown that the behavior of temperature of the granule with internal heat release in a random medium differs qualitatively from the results obtained within the deterministic approach. The time that elapses before the heat explosion in a medium with temperature fluctuations is calculated for different regime parameters.

Keywords: stochastic ordinary differential equation, autocorrelation function, heat explosion, Semenov's diagram, temperature fluctuations.

Введение. Постановка задачи. Как правило, каталитические процессы синтеза сопровождаются выделением теплоты. Практический

пример — синтез тяжелых углеводородов в процессе синтеза Фишера–Тропша [1]. Синтез искусственной нефти позволяет решить экологические проблемы, связанные с утилизацией попутного жирного газа на нефтяных месторождениях, вовлечь в экономическую деятельность труднодоступные месторождения природного газа, обеспечить экономическую независимость стран от импорта углеводородного сырья.

В Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов (ФГБНУ ТИСНУМ, Троицк) разрабатывается промышленный реактор на $5\,000\text{ м}^3/\text{ч}$ синтез-газа с проектной мощностью до 500 кг/ч стабилизированных жидких углеводородов. В реакторе с неподвижным слоем гранулированного катализатора синтез происходит внутри пористых гранул и сопровождается выделением большого количества теплоты. Теплота экзотермической реакции отводится из объема гранулы к границе, с которой отводится за счет теплоотдачи в жидкие продукты синтеза. Превышение мощности тепловыделения над мощностью теплоотвода с поверхности приводит к неконтролируемому увеличению температуры — тепловому взрыву. Потеря тепловой стабильности гранул катализатора может вызвать тепловой взрыв всего реактора. В связи с этим исследование границ и условий начала теплового взрыва — актуальная задача, определяющая стабильные технологические режимы работы установок синтеза.

Условия, приводящие к потере тепловой стабильности в детерминированных условиях, достаточно хорошо изучены [1–6]. Существует критическая температура, превышение которой вызывает существенное увеличение температуры гранулы. Ситуация качественно меняется, когда температура среды является случайной величиной. В этом случае всегда с ненулевой вероятностью существует флуктуация температуры, значение которой превысит критическое значение, что может вызвать потерю тепловой стабильности. Исследованию влияния случайного шума на поведение систем с резким изменением состояний посвящены, например, работы [7–11]. Результаты настоящего исследования также могут быть использованы при расчетах условий воспламенения дисперсного топлива в авиационных и ракетных двигателях, в энергетике, для оценок вероятности возникновения взрыва при хранении и транспортировке дисперсных горючих материалов.

Влияние шума на взрывное поведение систем рассмотрено в работах [9–16] в рамках аппарата функции плотности вероятности. Это требует использования современных методов случайных процессов и функционального анализа и позволяет получить результаты, имеющие практическое значение. Однако метод функции плотности вероятности абстрагируется от некоторых важных деталей химической кинетики,

например, сложно включить детальную кинетическую схему процесса синтеза, а также внутреннюю структуру каталитической гранулы.

В этой ситуации следует использовать методы прямого численного моделирования динамики изменения температуры на основе решения стохастических обыкновенных дифференциальных уравнений [1–19]. Классический подход, развиваемый в методах имитационного моделирования, основан на уравнении Ланжевена [20], где случайным источником является процесс Гаусса с дельта-коррелированной во времени автокорреляционной функцией (белый шум).

Известно, что белый шум — абстракция, энергия этого процесса бесконечна и процесс недифференцируем [21]. Для генерации случайного процесса с конечным временем затухания автокорреляционной функции используется прием, основанный на решении системы стохастических дифференциальных уравнений [17–19]. С помощью такой технологии можно моделировать случайные процессы с широкой гаммой автокорреляционных функций.

В настоящей работе предложен метод численного моделирования случайной температуры гранулы с внутренним тепловыделением в среде с флуктуациями температуры, имеющими конечное время затухания автокорреляционной функции. Этот метод позволяет изучить особенности процесса потери тепловой устойчивости и может быть применен в дальнейшем для моделирования стохастического поведения как температуры, так и концентраций реагентов внутри гранулы с учетом детальной кинетики синтеза. Проведено тестирование предложенного метода на примере динамики случайных систем, осредненные параметры которых имеют аналитическое описание. Проиллюстрированы различные сценарии поведения температуры частицы в стохастической среде. Представлены результаты расчетов среднего времени ожидания теплового взрыва. Сформулированы задачи дальнейших исследований.

Уравнения для температуры частицы с внутренним тепловыделением. Диаграмма Семенова. Рассмотрим сферическую частицу радиусом d_p , м, находящуюся в жидкой среде с температурой Θ_f , К. Внутри частицы протекают экзотермические химические реакции с тепловым эффектом Q , Дж/моль. Скорость химической реакции задан по закону Аррениуса с энергией активации E , Дж/моль. Теплота с поверхности частицы отводится в жидкость за счет теплоотдачи, по закону Ньютона, коэффициент теплоотдачи α , Вт/(м²·К). Уравнение для средней температуры частицы Θ_p имеет вид

$$m_p c_p \frac{d\Theta_p}{dt} = \alpha S_p (\Theta_f - \Theta_p) + V_p Q A e^{-\frac{E}{R\Theta_p}},$$

где m_p — масса частицы, кг; $S_p = \pi d_p^2$ — площадь поверхности частицы, м²; $V_p = \pi d_p^3/6$ — объем сферической частицы, м³; A — предэкспоненциальный множитель, моль/(м³·с); R° — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); c_p — теплоемкость материала частицы.

Уравнение для температуры частицы можно переписать в релаксационном виде

$$\frac{d\Theta_p}{dt} = \frac{\Theta_f - \Theta_p}{\tau_\Theta} + \frac{QA}{\rho_p c_p} e^{-\frac{E}{R^\circ \Theta_p}}. \quad (1)$$

Здесь $\tau_\Theta = d_p c_p / \alpha_p$ — время тепловой релаксации частицы, т.е. характерное время, за которое температура частицы достигает постоянной температуры жидкой среды.

Уравнение (1) приводим к безразмерному виду. Выбираем соответствующие масштабы. Поскольку далее исследуется влияние флуктуаций температуры несущей фазы, температура жидкой фазы задается как

$$\Theta_f(t) = \langle \Theta_f \rangle + \theta_f(t),$$

где осредненная температура $\langle \Theta_f \rangle$ не зависит от времени и однородна в пространстве; угловые скобки обозначают осреднение по множеству случайных “траекторий” в пространстве температур — осреднение по ансамблю. Флуктуации температуры среды θ_f заданы так, что $\langle \theta_f \rangle = 0$. В качестве временного масштаба выбран интегральный временной масштаб T_E затухания автокорреляционной функции температуры среды. Определение этого масштаба будет приведено далее. Масштаб температуры — осредненная температура несущей среды. Для выбранных масштабов уравнение (1) принимает вид

$$\frac{d\Gamma_p}{d\tau} = \frac{(1 + \gamma_f) - \Gamma_p}{\Omega_\Theta} + Q^* e^{-\frac{E^*}{\Gamma_p}}, \quad (2)$$

где $\tau = t/T_E$ — безразмерное время; $\Gamma_p = \Theta_p / \langle \Theta_f \rangle$ — безразмерная температура частицы; $\Omega_\Theta = \tau_\Theta / T_E$ — параметр тепловой инерции частицы; $\gamma_f = \theta_f / \langle \Theta_f \rangle$ — безразмерные флуктуации температуры несущей среды; $E^* = E / R^\circ \langle \Theta_f \rangle$ — безразмерная энергия активации; $Q^* = QA / (\rho_p c_p \langle \Theta_f \rangle)$ — безразмерная мощность тепловыделений.

Согласно уравнению (2), температура частицы изменяется в результате двух механизмов: 1) теплоотдачи с поверхности (первое слагаемое в правой части уравнения); 2) тепловыделения (второе слагаемое в правой части уравнения).

На основе анализа диаграммы Семенова покажем существование критической температуры, бесконечно малое превышение, которой приводит к неконтролируемому увеличению температуры частицы —

тепловому взрыву. Анализ диаграммы Семенова выполним для стационарной температуры несущей среды $\gamma_f = 0$. Находим стационарные температуры частицы

$$\frac{d\Gamma_p}{d\tau} = 0, \quad \frac{\Gamma_p - 1}{\Omega_\Theta} = Q^* e^{-\frac{E^*}{\Gamma_p}}.$$

Вводим безразмерные мощность теплоотдачи $W_\Omega^* = (\Gamma_p - 1) / \Omega_\Theta$ и мощность тепловыделения $W_Q^* = Q^* \exp(-E^* / \Gamma_p)$. На рис. 1 представлены функции, описывающие безразмерные тепловыделения и теплоотдачу. Видно, что существует область с тремя стационарными температурами частицы, ограниченная касательными, положение которых определяется значениями параметра тепловой релаксации частицы.

На касательных c и b (см. рис. 1) гранула возвращается в стационарное состояние с низкой или высокой температурой соответственно. В целях изучения типа стационарных температур было проведено численное интегрирование нелинейного уравнения (2) без учета флуктуаций температуры среды. Динамику изменения температуры гранулы, если начальная температура близка к значению второго корня на диаграмме Семенова (см. рис. 1), иллюстрирует рис. 2. Видно, что бесконечно малое превышение температуры Γ_{II} приводит к потере тепловой стабильности, температура гранулы стремится к высокой температуре Γ_{III} . Если начальная температура меньше значения Γ_{II} на малую величину, то температура гранулы переходит в область низких температур Γ_I , близких к температуре среды. С позиции прогнозирования начала теплового взрыва температуру Γ_{II} можно полагать критической: $\Gamma_{cr} = \Gamma_{II}$.

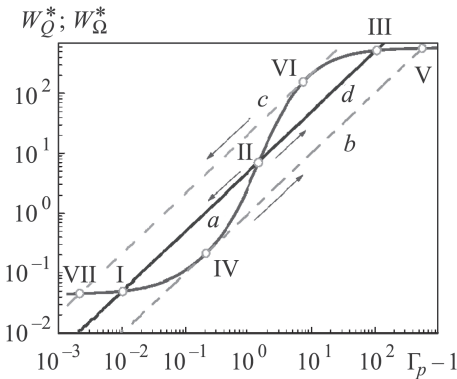


Рис. 1. Диаграмма Семенова

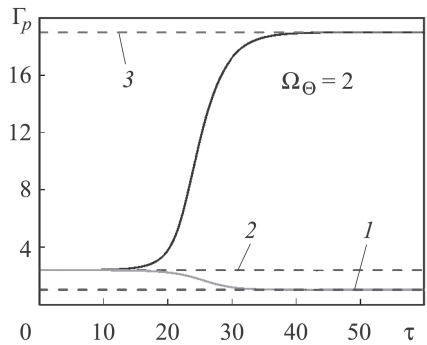


Рис. 2. Диаграмма изменения температуры гранулы с начальной температурой, близкой к значению второго корня, взятого с диаграммы Семенова:

1 – $\Gamma_I = 1,02885$; 2 – $\Gamma_{II} = 2,39015$; 3 – $\Gamma_{III} = 18,98075$

Автокорреляционные функции флуктуаций температуры. Точные результаты. В этом разделе будут получены точные результаты, с которыми сопоставим данные прямого численного моделирования стохастического процесса флуктуаций температуры частицы. Точные решения существуют для линейных уравнений. Рассмотрим уравнение для флуктуаций температуры гранулы (1) без источника химической реакции

$$\frac{d\theta_p(t)}{dt} = \frac{\theta_f(t) - \theta_p(t)}{\tau_\Theta}. \quad (3)$$

Здесь предполагается, что средние значения флуктуаций температур гранулы и среды $\langle \theta_p(t) \rangle = \langle \theta_f(t) \rangle = 0$. Уравнение (3) — уравнение релаксационного типа. Для $t \gg \tau_\Theta$ начальное значение температуры гранулы “забудется” и не будет вносить вклад в динамику изменения температуры. Флуктуации температуры гранулы будут определяться только параметрами среды, поэтому для сокращения записи начальное значение температуры гранулы примем равным нулю. Случайный процесс $\theta_f(t)$ — статистически стационарный случайный процесс Гаусса с корреляционной функцией

$$\langle \theta_f(t') \theta_f(t'') \rangle = \langle \theta_f^2 \rangle \Psi_f(t' - t''). \quad (4)$$

Используя метод спектрального анализа случайных процессов [20, 21], находим из уравнений (3) и (4) корреляции и интенсивность флуктуаций температуры гранулы для различных видов автокорреляционной функции флуктуаций температуры среды $\Psi_f(t)$.

Случайные флуктуации температуры среды представим в виде спектрального разложения по частотам

$$\theta_f(t) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega t} d\sigma(\omega), \quad (5)$$

где $d\sigma(\omega)$ — случайная мера в пространстве частот.

Подставив выражение для спектрального разложения (5) в формулу (4), получим

$$\langle \theta_f(t') \theta_f(t'') \rangle = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint e^{i\omega' t' + i\omega'' t''} \langle d\sigma(\omega') d\sigma(\omega'') \rangle. \quad (6)$$

Из условия статистической стационарности случайного процесса (4) вытекает функциональный вид коррелятора случайной меры в пространстве частот:

$$\langle d\sigma(\omega') d\sigma(\omega'') \rangle = 2\pi \langle \theta_f^2 \rangle \psi_f(\omega') \delta(\omega' + \omega''). \quad (7)$$

Здесь $\delta(\omega)$ — дельта-функция Дирака; $\psi_f(\omega)$ — спектр случайного процесса $\theta_f(t)$.

Подставив формулу (7) в выражение (6), запишем связь между автокорреляционной функцией и ее спектром

$$\begin{aligned}
 \langle \theta_f(t') \theta_f(t'') \rangle &= \langle \theta_f^2 \rangle \Psi_f(t' - t'') = \\
 &= \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega'' \psi_f(\omega'') \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' e^{i\omega't' + i\omega''t''} \delta(\omega' + \omega'') = \\
 &= \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega(t'-t'')} \psi_f(\omega) d\omega; \\
 \Psi_f(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \psi_f(\omega) d\omega. \tag{8}
 \end{aligned}$$

При $t' = t''$ из формулы (8) определим условие нормировки спектра

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_f(\omega) d\omega = 1. \tag{9}$$

Процедура нахождения спектра по автокорреляционной функции следует из формулы (8):

$$\psi_f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega s} \Psi_f(s) ds. \tag{10}$$

На основе спектрального представления (5) получим условие дифференцируемости случайного процесса: процесс дифференцируем, если существует величина $\langle (d\theta_f/dt)^2 \rangle$ [21]. Рассмотрим более общую корреляцию

$$\left\langle \frac{d\theta_f(t')}{dt} \frac{d\theta_f(t'')}{dt} \right\rangle = -\frac{1}{(2\pi)^2} \iint \omega' \omega'' e^{i\omega't' + i\omega''t''} \langle d\sigma(\omega') d\sigma(\omega'') \rangle.$$

Для раскрытия корреляции случайных мер используем функциональный вид (7), тогда

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{d\theta_f(t')}{dt} \frac{d\theta_f(t'')}{dt} \right\rangle &= -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega'' \omega'' \psi_f(\omega'') \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \omega' e^{i\omega't' + i\omega''t''} \delta(\omega' + \omega'') = \\
 &= \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega(t'-t'')} \omega^2 \psi_f(\omega) d\omega. \tag{11}
 \end{aligned}$$

В соответствии с формулой (11) существование производной случайного процесса связано со сходимостью интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 \psi_f(\omega) d\omega.$$

Из формул (8) и (11) также следует представление для среднего квадрата производной случайного процесса через автокорреляционную функцию

$$\left\langle \left(\frac{d\theta_f}{dt} \right)^2 \right\rangle = - \langle \theta_f^2 \rangle \frac{d^2 \Psi_f(t)}{dt^2} \Big|_{t=0}.$$

Решение уравнения (3) с нулевым начальным условием имеет вид

$$\theta_p(t) = \frac{1}{\tau_\Theta} \int_0^t e^{-\frac{t-s}{\tau_\Theta}} \theta_f(s) ds.$$

Двухвременная корреляция флуктуаций температуры гранулы равна

$$\langle \theta_p(t') \theta_p(t'') \rangle = \frac{1}{\tau_\Theta} \int_0^{t'} ds' e^{-\frac{t'-s'}{\tau_\Theta}} \frac{1}{\tau_\Theta} \int_0^{t''} ds'' e^{-\frac{t''-s''}{\tau_\Theta}} \langle \theta_f(s') \theta_f(s'') \rangle. \quad (12)$$

Корреляцию флуктуаций температуры среды в формуле (12) представляем в спектральном виде (8):

$$\begin{aligned} & \langle \theta_p(t') \theta_p(t'') \rangle = \\ & = \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{\tau_\Theta} \int_0^{t'} ds' e^{-\frac{t'-s'}{\tau_\Theta}} \frac{1}{\tau_\Theta} \int_0^{t''} ds'' e^{-\frac{t''-s''}{\tau_\Theta}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega(s'-s'')} \psi_f(\omega). \quad (13) \end{aligned}$$

Интегралы в формуле (13) вычисляются в предположении $t \gg \tau_\Theta$:

$$\begin{aligned} \frac{e^{-\frac{t'}{\tau_\Theta}}}{\tau_\Theta} \int_0^{t'} e^{\frac{s'}{\tau_\Theta}(1-i\omega\tau_\Theta)} ds' &= \frac{1}{1-i\omega\tau_\Theta} \left(e^{-i\omega t'} - e^{-\frac{t'}{\tau_\Theta}} \right) = \frac{e^{-i\omega t'}}{1-i\omega\tau_\Theta}; \\ \frac{e^{-\frac{t''}{\tau_\Theta}}}{\tau_\Theta} \int_0^{t''} e^{\frac{s''}{\tau_\Theta}(1+i\omega\tau_\Theta)} ds'' &= \frac{1}{1+i\omega\tau_\Theta} \left(e^{i\omega t''} - e^{-\frac{t''}{\tau_\Theta}} \right) = \frac{e^{i\omega t''}}{1+i\omega\tau_\Theta}. \end{aligned}$$

Подставим эти формулы в выражение (13) и найдем связь между спектром флуктуаций температуры среды и корреляционной функцией флуктуаций температуры гранулы

$$\langle \theta_p(t') \theta_p(t'') \rangle = \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega(t'-t'')} \frac{\psi_f(\omega)}{1+(\omega\tau_\Theta)^2} d\omega. \quad (14)$$

Согласно формуле (14), для времени бóльшего, чем время тепловой релаксации гранулы, флуктуации температуры также являются статистически стационарным случайным процессом. Из формулы (14) можно получить выражения для автокорреляционной функции и квадрата дисперсии флуктуаций температуры гранулы:

$$\langle \theta_p^2 \rangle \Psi_p(t) = \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \frac{\psi_f(\omega)}{1 + (\omega\tau_\Theta)^2} d\omega; \quad (15)$$

$$\langle \theta_p^2 \rangle = \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi_f(\omega)}{1 + (\omega\tau_\Theta)^2} d\omega.$$

Рассмотрим два частных случая автокорреляционной функции флуктуаций температуры среды. Случайный процесс $\theta_f(t)$ — *дельта-коррелированный во времени случайный процесс*. Автокорреляционная функция (4) имеет вид

$$\langle \theta_f(t') \theta_f(t'') \rangle = \langle \theta_f^2 \rangle \Psi_f(t' - t'') = \langle \theta_f^2 \rangle 2\tau_0 \delta(t' - t''), \quad (16)$$

где τ_0 — временной микромасштаб.

Интегральный временной масштаб автокорреляционной функции (16) равен

$$\int_0^{\infty} \Psi_f(s) ds = 2\tau_0 \int_0^{\infty} \delta(s) ds = \tau_0.$$

Спектр дельта-коррелированного случайного процесса получим из формул (10) и (16)

$$\psi_f(\omega) = 2\tau_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega s} \delta(s) ds = 2\tau_0. \quad (17)$$

В соответствии с формулами (9) и (17) энергия белого шума бесконечна. Подставив спектр дельта-коррелированного процесса (17) в формулу (15), получим выражение для корреляции флуктуаций температуры гранулы

$$\langle \theta_p^2 \rangle \Psi_p(t) = \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \frac{2\tau_0}{1 + (\omega\tau_\Theta)^2} d\omega = \langle \theta_f^2 \rangle \frac{\tau_0}{\tau_\Theta} e^{-\frac{t}{\tau_\Theta}}. \quad (18)$$

Интеграл в формуле (18) вычисляется методами теории вычетов. Из формулы (18) следуют выражения для квадрата дисперсии и для автокорреляционной функции флуктуаций температуры гранулы

$$\langle \theta_p^2 \rangle = \frac{\tau_0}{\tau_p} \langle \theta_f^2 \rangle \ll \langle \theta_f^2 \rangle; \quad \Psi_p(t) = e^{-\frac{t}{\tau_\Theta}}. \quad (19)$$

Согласно формуле (19), дисперсия флуктуаций температуры гранулы меньше, чем среды. Интегральный временной масштаб автокорреляционной функции $\Psi_p(t)$ совпадает со временем тепловой релаксации частицы. Таким образом, уравнение (3), когда источником флуктуаций является белый шум, привело к статистически стационарному случайному процессу с экспоненциально спадающей автокорреляционной функции с конечным временем затухания.

Рассмотрим случай, когда $\theta_f(t)$ — случайный процесс с экспоненциально спадающей автокорреляционной функцией

$$\Psi_f(t) = e^{-\frac{t}{T_E}}. \quad (20)$$

Спектр этого случайного процесса

$$\psi_f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t - \frac{|t|}{T_E}} dt = \frac{2T_E}{1 + (\omega T_E)^2}. \quad (21)$$

Этот спектр (см. (11)) соответствует случайному процессу с конечной энергией, но недифференцируемому. Из формул (15) и (21) получим выражение для корреляции флуктуаций температуры гранулы

$$\langle \theta_p^2 \rangle \Psi_p(t) = \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2T_E e^{-i\omega t}}{[1 + (\omega \tau_\Theta)^2] [1 + (\omega T_E)^2]} d\omega.$$

Отметим, что этот случайный процесс является уже дифференцируемым. Интеграл вычисляется методами теории вычетов

$$\langle \theta_p^2 \rangle \Psi_p(t) = \langle \theta_f^2 \rangle \frac{e^{-\frac{t}{T_E}} - (\tau_\Theta/T_E) e^{-\frac{t}{\tau_\Theta}}}{1 - (\tau_\Theta/T_E)^2}. \quad (22)$$

При $t = 0$ из выражения (22) следует формула для интенсивности флуктуаций температуры гранулы

$$\langle \theta_p^2 \rangle = \frac{\langle \theta_f^2 \rangle}{1 + (\tau_\Theta/T_E)^2}. \quad (23)$$

Видно, что можно выделить два типа гранул. Первый тип — мелкие гранулы, время тепловой релаксации которых существенно меньше интегрального временного масштаба флуктуаций температуры среды: $\tau_\Theta \ll T_E$. В этом случае квадраты дисперсий флуктуаций температуры гранулы и среды близки: $\langle \theta_p^2 \rangle \approx \langle \theta_f^2 \rangle$. Второй тип — крупные гранулы, время тепловой релаксации которых существенно больше, чем интегральный временной масштаб: $\tau_\Theta \gg T_E$. Интенсивность флуктуаций температуры гранулы мала: $\langle \theta_p^2 \rangle \approx (T_E/\tau_\Theta) \langle \theta_f^2 \rangle$. С учетом формул (22) и (23) следует выражение для автокорреляционной функции

флуктуаций температуры гранулы

$$\Psi_p(t) = \frac{e^{-\frac{t}{T_E}} - (\tau_\Theta/T_E) e^{-\frac{t}{\tau_\Theta}}}{1 - (\tau_\Theta/T_E)}. \quad (24)$$

Интегральный временной масштаб флуктуаций температуры гранулы составляет

$$T_\Theta = \int_0^\infty \Psi_p(t) dt = T_E + \tau_\Theta. \quad (25)$$

В соответствии с формулами (24) и (25) гранулы с малой инерцией $\tau_\Theta \ll T$ хорошо вовлекаются во флуктуации среды и их осредненные параметры близки к характеристикам среды:

$$\Psi_p(t) \approx e^{-\frac{t}{T}}; \quad T_\Theta \approx T_E.$$

Гранулы с большой тепловой инерцией $\tau_\Theta \gg T_E$ образуют случайный процесс с автокорреляционной функцией и временным масштабом, отличающимся от параметров среды,

$$\Psi_p(t) \approx e^{-\frac{t}{\tau_\Theta}}; \quad T_\Theta \approx \tau_\Theta. \quad (26)$$

Полученные точные результаты используются для тестирования численного алгоритма имитационного моделирования температуры гранулы в случайном поле.

Система стохастических уравнений. Тестирование алгоритма.

С учетом изложенного выше, моделирование случайного процесса с конечным временем затухания автокорреляционной функции возможно только на основе численного решения системы стохастических обыкновенных дифференциальных уравнений.

Рассмотрим систему уравнений, описывающих генерацию флуктуаций температуры в среде с конечным временем затухания автокорреляционной функции и в грануле с учетом тепловыделения:

$$\frac{d\gamma_f(\tau)}{d\tau} = \eta(\tau) - \gamma_f(\tau); \quad \frac{d\Gamma_p(t)}{dt} = \frac{(1 + \gamma_f(t)) - \Gamma_p(t)}{\Omega_\Theta} + Q^* e^{-\frac{E^*}{\Gamma_p(t)}}, \quad (27)$$

где $\eta(t)$ — начальный источник флуктуаций, являющийся случайным процессом Гаусса с автокорреляционной функцией

$$\langle \eta(t') \eta(t'') \rangle = 2\tau_\circ \langle \eta^2 \rangle \delta(t' - t'').$$

При записи первого уравнения системы (27) учитывается, что временной масштаб совпадает с временным интегральным масштабом T_E . Интегрирование системы уравнений (27) осуществляется явным методом Эйлера [18]:

$$\gamma_f^{(n+1)} = \gamma_f^{(n)} + \Delta\tau \left\{ \eta^{(n)} - \gamma_f^{(n)} \right\};$$

$$\Gamma_p^{(n+1)} = \Gamma_p^{(n)} + \Delta\tau \left\{ \frac{(1 + \gamma_f^{(n+1)}) - \Gamma_p^{(n)}}{\Omega_\Theta} + Q^* e^{-\frac{E^*}{\Gamma_p^{(n)}}} \right\}. \quad (28)$$

Здесь n – номер шага по времени; случайное приращение источника флуктуаций моделируется как $\Delta\tau\eta^{(n)} = \xi^{(n)}\sqrt{2\langle\eta^2\rangle\tau_0\Delta\tau}$, где $\xi^{(n)}$ – случайная реализация нормированного процесса Гаусса (белого шума) с нулевым средним значением и единичной дисперсией. Шаг по времени в уравнениях (28) выбирается достаточно малым: $\Delta\tau = 10^{-2} \min(1, \Omega_\Theta)$. Сбор информации для получения осредненных параметров начинается со времени $\tau > 10^2 \max(1, \Omega_\Theta)$.

Согласно уравнениям (27) и (28), при отсутствии тепловыделения результаты аналитического исследования и результаты, полученные путем осреднения численных реализаций системы (28), должны быть близки.

Влияние тепловой инерции гранул на характер флуктуаций температуры без тепловыделения иллюстрирует рис. 3. Увеличение тепловой инерции приводит к снижению амплитуды флуктуаций и к их более гладкому поведению.

На рис. 4 показано сопоставление результатов по относительной дисперсии флуктуаций температуры гранулы, полученных путем осреднения данных имитационного моделирования системы (28) и по аналитической формуле (23). Увеличение тепловой инерции понижает интенсивность флуктуаций температуры гранул.

Автокорреляционные функции флуктуаций температуры частицы представлены на рис. 5. Результаты численного моделирования удовлетворительно согласуются с точными данными, определенными

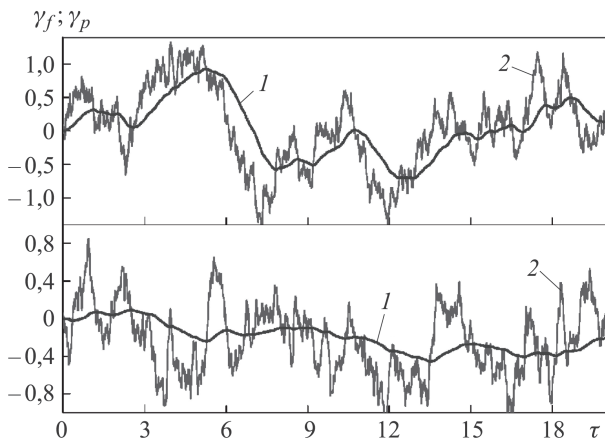


Рис. 3. Пример случайного поведения температуры среды и частиц при $\Omega_\Theta = 1$ (а) и 3 (б) для γ_p (1) и γ_f (2)

методом спектрального анализа случайных процессов. Возрастающее значение тепловой инерции гранулы увеличивает область затухания автокорреляционной функции.

Сопоставление точных аналитических результатов и данных численного эксперимента позволяет утверждать об адекватности предложенного в работе численного алгоритма моделирования, основанного на решении системы стохастических уравнений (28).

Моделирование теплового взрыва. Среднее время ожидания взрыва. В этом разделе

приведены результаты, иллюстрирующие различные сценарии поведения температуры частицы с внутренним тепловыделением во флуктуирующей среде. Изменение актуальной температуры гранулы с тепловыделением показано на рис. 6, где $\Gamma_f = 1 + \gamma_f(t)$ – актуальная температура среды. Флуктуации скорости химической реакции вносят заметный вклад в случайную температуру гранулы. Начальная температура гранулы меньше, чем критическое значение, соответствующее второму корню Γ_{II} , взятому с диаграммы Семенова. Случайный процесс с ненулевой вероятностью может выйти за любой уровень. По истечении некоторого случайного времени актуальная температура частицы превысит критическое значение $\Gamma_{cr} = \Gamma_{II}$ и произойдет

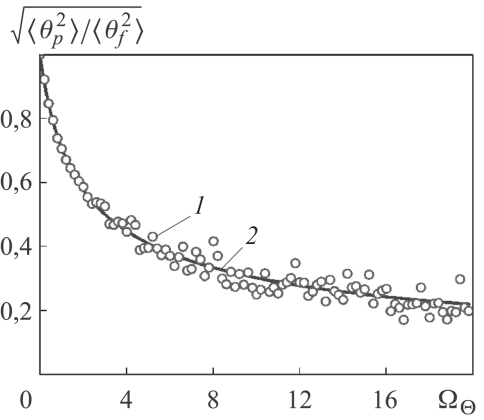


Рис. 4. Отношение дисперсий флуктуаций температуры гранулы и среды по результатам моделирования (1) и полученные по формуле (23) (2)

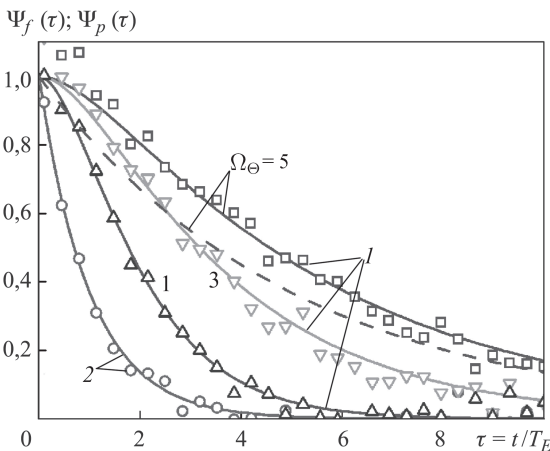


Рис. 5. Автокорреляционные функции флуктуаций температуры гранулы (1) и среды (2) по результатам численного моделирования (\circ , Δ , ∇ , \square), и полученные по формулам (24) и (20) (кривые); штриховой линией показана корреляционная функция (26)

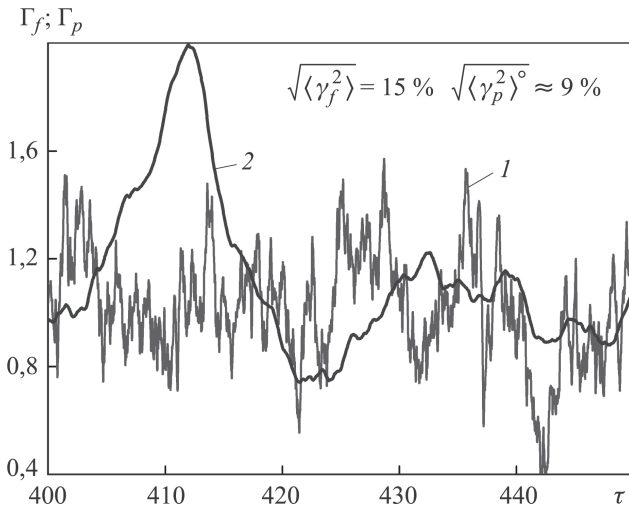


Рис. 6. Изменения актуальных температур среды Γ_f (1) и гранулы Γ_p (2) до теплового взрыва ($\langle \gamma_p^2 \rangle^{\circ}$ – квадрат дисперсии флуктуаций температуры среды без учета тепловыделения) при $\Omega_{\Theta} = 2$

потеря тепловой устойчивости. Этот сценарий проиллюстрирован на рис. 7.

Время ожидания теплового взрыва определяем как среднее время первого пересечения случайными флуктуациями температуры гранулы критического уровня Γ_{cr} , среднее время ожидания теплового взрыва τ_{cr} в зависимости от начальной температуры гранулы Γ_p° , с которой она подается во флуктуирующую среду, показано на рис. 8. По мере приближения начальной температуры гранулы к критической среднее время потери тепловой устойчивости резко сокращается. Критическая температура зависит от параметра тепловой инерции гранулы.

Закключение. Разработана процедура численного моделирования случайной температуры гранулы с внутренним тепловыделением

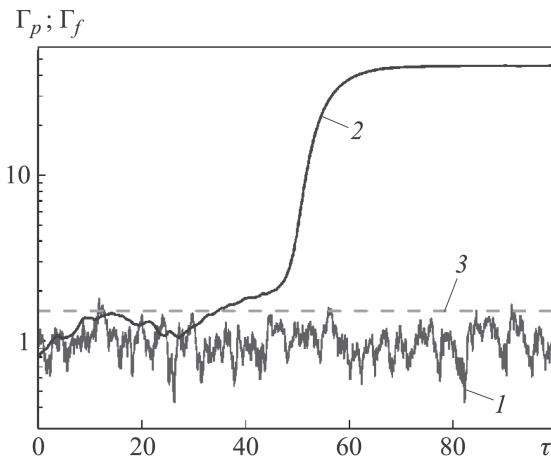


Рис. 7. Пример возникновения теплового взрыва для γ_f (1), γ_p (2) и Γ_{II} (3) при $\Omega_{\Theta} = 4$

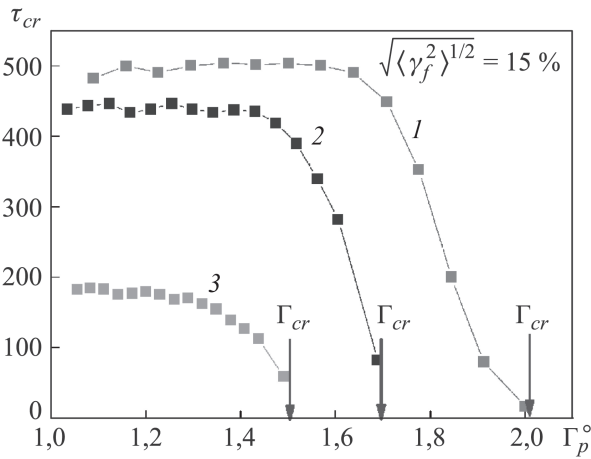


Рис. 8. Зависимость среднего времени ожидания теплового взрыва при $\Omega_\theta = 1$ (1), 1,5 (2) и 2 (3)

в жидкой среде с флуктуациями температуры. Интенсивность тепловыделения описывается законом Аррениуса.

Для флуктуаций температуры среды предложена процедура численной генерации случайного процесса Гаусса с экспоненциально затухающей автокорреляционной функцией. Автокорреляционные функции и дисперсии флуктуаций температуры гранулы без тепловыделения, полученные методом имитационного моделирования, сопоставляются с точными формулами, найденными путем спектрального анализа случайных процессов.

Представлен анализ влияния флуктуаций температуры среды на процесс возникновения теплового взрыва. Проиллюстрирована динамика теплового взрыва для различных значений параметра тепловой инерции начальной температуры частицы, уровня дисперсий температуры среды, мощности тепловыделений и энергии активации. На основе осреднения данных имитационного моделирования установлена зависимость среднего времени ожидания начала теплового взрыва. Обнаружен эффект стохастического дрейфа температуры частицы с внутренним тепловыделением к ее критическому значению.

Направление дальнейших исследований в области численного моделирования связано с привлечением в разработанный метод реальных кинетических схем процесса синтеза Фишера – Тропша на кобальтовых катализаторах, а также исследования, посвященного учету переменяемости, характеризуемой логарифмически нормальным законом распределения случайной температуры среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-08-00645-а).

1. *Steynberg A.P., Dry M.E., Davis B.H., Berman B.B.* Fischer — Tropsch Reactors // Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 152. Fischer–Tropsch Technology. Amsterdam: Elsevier, 2004. P. 64–195.
2. *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
3. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
4. *Мержанов А.Г., Руманов Э.Н.* Нелинейные эффекты в макроскопической кинетике // Успехи физических наук. 1987. Т. 151. № 4. С. 553–593.
5. *Худяев С.И.* Пороговые явления в нелинейных уравнениях. М.: Физматлит, 2003. 272 с.
6. *Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003. 352 с.
7. *Хорстхемке В., Лефевр Р.* Индуцированные шумом переходы: Теория и применение в физике, химии, биологии. М.: Мир, 1987. 400 с.
8. *Derevich I.V., Gromadskaya R.S.* Rate of chemical reactions with regard to temperature fluctuations // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1997. Vol. 31. No. 4. P. 392–397.
9. *Федотов С.П., Третьяков М.В.* Стационарные режимы гетерогенной химической реакции при наличии внешних шумов // Химическая физика. 1988. Т. 7. № 11. С. 1533–1537.
10. *Федотов С.П., Третьяков М.В.* О стохастическом воспламенении частицы // Химическая физика. 1991. Т. 10. № 2. С. 238–241.
11. *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.
12. *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.
13. *Derevich I.V.* Effect of temperature fluctuations of fluid on thermal stability of particles with exothermic chemical reaction // Int. J. Heat Mass Transfer. 2010. V. 53. P. 5920–5932.
14. *Деревич И.В.* Влияние флуктуаций температуры среды на тепловой взрыв одиночной частицы // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 5. С. 1–12.
15. *Derevich I.V.* Temperature oscillation in a catalytic particle of Fischer — Tropsch synthesis // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2010. Vol. 53. P. 135–153.
16. *Кляцкин В.И.* Стохастические уравнения глазами физика (основные положения, точные результаты и асимптотические приближения). М.: Физматлит, 2001. 528 с.
17. *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. Vol. 335. P. 371–384.
18. *Gillespie D.T.* Exact numerical simulation of the Ornstein–Uhlenbeck process and its integral // Physical Review E. 1996. Vol. 54. No. 2. P. 2084–2091.
19. *Pie S., Teslya A.* An adaptive stepsize method for the chemical Langevin equation // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136. P. 184101 (14).
20. *Гардинер К.В.* Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир, 1986. 527 с.
21. *Леви П.* Стохастические процессы и броуновское движение. М.: Наука, 1972. 376 с.

REFERENCES

- [1] Steynberg A.P., Dry M.E., Davis B.H., Breman B.B. Fischer–Tropsch Reactors. Fischer–Tropsch Technology. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2004. vol. 152, pp. 64–195.
- [2] Zel'dovich Ya.B., Barenblatt G.I., Librovich V.B., Makhviladze G.M. Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva [Mathematical theory of combustion and explosion]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 432 p.
- [3] Frank-Kamenetskiy D.A. Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy Kinetike [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 502 p.
- [4] Merzhanov A.G., Rumanov E.N. Nonlinear effects in macroscopic kinetics. *Usp. Fiz. Nauk* [Sov. Phys.-Usp.], 1987, vol. 151, no. 4, pp. 553–593.
- [5] Khudyaev S.I. Porogovye yavleniya v nelineynykh uravneniyakh [Threshold Phenomena in Nonlinear Equations]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2003. 272 p.
- [6] Varnatts Yu., Maas U., Dibbl R. Gorenje. (Russ. ed.: Varnatts Yu., Maas U., Dibbl R. Fizicheskie i khimicheskie aspekty, modelirovanie, eksperimenty, obrazovanie zagryaznyayushchikh veshchestv. Moscow, Fizmatlit Publ., 2003. 352 p.).
- [7] Xofrstemaxe V., Air in R. Noise-induced transitions: Theory and applications in physics, chemistry, biology. New York: Wiley, 1987. 400 p. (Russ. ed.: Moscow, Mir Publ., 1987. 400 p.).
- [8] Derevich I.V., Gromadskaya R.S. Rate of chemical reactions with regard to temperature fluctuations. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 1997, vol. 31, no. 4, pp. 392–397.
- [9] Fedotov S. P., Tret'yakov M.V. Stationary regimes of heterogeneous chemical reaction in the presence of ambient noise. *Khimicheskaya fizika* [Chemical Phys.]. 1988, vol. 7, no. 11, pp. 1533–1537.
- [10] Fedotov S.P., Tret'yakov M.V. Stochastic ignition particles. *Khimicheskaya fizika* [Chemical Physics], 1991, vol. 10, no. 2, pp. 238–241 (in Russ.).
- [11] Medvedev V.G., Telegin V.G., Telegin G.G. Statistical analysis kinetics of adiabatic thermal explosion. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 2009, vol. 45, no. 3, pp. 44–48 (in Russ.).
- [12] Derevich I.V., Zaychik L.I. The equation for the probability density of the velocity and temperature of the particles in a turbulent flow, the simulated Gaussian random field. *Prikladnaya matematika i mekhanika*, 1990, vol. 54, pp. 767–774.
- [13] Derevich I.V. Effect of temperature fluctuations of fluid on thermal stability of particles with exothermic chemical reaction. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2010, vol. 53, pp. 5920–5932.
- [14] Derevich I.V. Influence of temperature fluctuations on the thermal explosion of single particle. *Fizika goreniya i vzryva* [Physics of combustion and explosion], 2011, vol. 47, no. 5, pp. 1–12.
- [15] Derevich I.V. Temperature oscillation in a catalytic particle of Fischer–Tropsch synthesis. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 2010, vol. 53, pp. 135–153.
- [16] Klyatskin V.I. Stokhasticheskie uravneniya glazami fizika (osnovnye po-lozheniya, tochnye rezul'taty i asimptoticheskie priblizheniya) [Stochastic equations by eyes physics (basic framework, exact results and asymptotic approximations)]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2001. 528 p.
- [17] Liang G.Y., Cao L., Wu J. Approximate Fokker-Planck equation of system driven by multiplicative colored noises with colored cross-correlation. *Physica A*. 2004, vol. 335. pp. 371–384.
- [18] Gillespie D.T. Exact numerical simulation of the Ornstein - Uhlenbeck process and its integral. *Physical Review E*. 1996, vol. 54, no. 2, pp. 2084–2091.
- [19] Ilie S., Teslya A. An adaptive stepsize method for the chemical Langevin equation. *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 136, pp. 184101 (14).

- [20] Gardiner K.V. Stochastic methods in the natural sciences. New York: Wiley, (Russ. ed.: Stokhasticheskie metody v estestvennykh naukakh. Mir Publ., 1986. 527 p.).
- [21] Levi P. Stokhasticheskie protsessy i brounovskoe dvizhenie [Stochastic processes and Brownian motion]. (Russ. ed.: Moscow, Nauka Publ., 1972. 376 p.

Статья поступила в редакцию 02.07.2013

Игорь Владимирович Деревич — д-р техн. наук, профессор кафедры “Прикладная математика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор 80 научных работ в области математического моделирования физических процессов и технических систем, термодинамики, турбулентных двухфазных потоков, теории случайных процессов, химической кинетики.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

I.V. Derevich — Dr. Sci. (Eng.), professor of “Applied Mathematics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of 80 publications in the field of mathematical simulation of physical processes and technical systems, thermodynamics, turbulent two-phase flows, theory of random processes, chemical kinetics.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Дарья Денисовна Галдина — аспирантка кафедры “Прикладная математика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор семи научных работ в области математической статистики, реакторов Фишера–Тропша, тепловой стабильности, теплового взрыва.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

D.D. Galdina — post-graduate of “Applied Mathematics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of seven publications in the field of mathematical statistics, Fischer–Tropsch reactors, thermal stability, heat explosion.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.