

热爆炸的临界条件和点火时间

(I) 忽略反应物燃耗情况

秦 承 森

(1985年8月27日收到)

本文利用比较法得到了通常三维反应系统的临界条件和点火时间。这些结果与数值解法比较表明,临界条件的计算提供了一个很好的预测,点火时间的计算属于上限。

一、引 言

化学反应系统的点火时间和临界条件是热爆炸理论研究的重要课题。

热爆炸是用具有不同初边值条件的反应扩散方程描述的。由于具有非线性的反应项,这个方程难以求出解析解。长期以来,临界条件的研究主要是反应项在各种近似下求定态方程的解,找出临界特征^(1-3,4,5)。而对点火时间的研究,则是使用温度均匀化假设,将偏微分方程化成常微分方程,求出温度变化的历程^(1,2,3,6,7)。最近,有些工作试图解决温度不均匀系统的点火时间和形状复杂系统的临界条件^(6,8)。事实证明,通过求方程近似解来研究这个问题,只能限于一维简单系统,对于形状复杂的三维系统困难很大。因此,有必要寻求一种不解原方程估算临界条件及点火时间的方法。

抛物方程比较法为此提供了一个有力的工具。已有文章^(9,10)使用比较法取得一些简单结果。本文采用C. V. pao⁽¹¹⁾发展的方法,给出了临界条件和点火时间公式,以往许多结果^(1,6,8,9,12)可以做为本公式的特例得到。

二、反应扩散方程和比较不等式

我们研究具有一定形状的可反应物质组成的系统 Ω ,它处于常温 T_0 的环境中,通过热传导与外界交换热量。化学反应服从 Arrhenius 定律,略去物质的运动和反应物的燃耗。则无量纲温度 θ 变化的方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} - \nabla \cdot k \nabla \theta &= \delta \exp[\theta/(1 + \epsilon\theta)] & (\xi \in \Omega, \tau > 0) \\ \frac{\partial \theta}{\partial n} + \beta \theta &= 0 & (\xi \in \partial\Omega, \tau > 0) \\ \theta(\xi, 0) &= \theta_0(\xi) & (\xi \in \Omega) \end{aligned} \quad (2.1)$$

其中无量纲量

$$\delta \equiv QA_m C_0^m L^2 E \exp(-E/RT_\infty) / (\lambda_0 RT_\infty^2)$$

$$\theta \equiv \frac{E}{RT_\infty^2} (T - T_\infty)$$

$$\tau \equiv \lambda_0 t / (\rho C_p L^2) \quad \beta \equiv \frac{a}{\lambda} L$$

$$\epsilon \equiv \frac{RT_\infty}{E} \quad k \equiv \frac{\lambda(x)}{\lambda_0} \quad \xi_i \equiv \frac{x_i}{L} \quad (i = 1, 2, 3)$$

符号: T 温度, ρ 密度, E 活化能, Q 化学反应热, C_p 定容比热, A_m 速率常数, C_0 反应物初始浓度, R 气体常数, m 反应阶数, λ 物质的导热系数, a 环境导热系数, L 系统的特征长度, t 时间, x_i 空间坐标, $\lambda_0 \equiv \max[\lambda(x)]$, ∇ 梯度算子, $\partial/\partial n$ 为 $\partial\Omega$ 上外法向导数。

在各种近似下, 对(2.1) 采用定态解的研究^[4,6,11]表明, 一维系统的响应曲线大致如图 1 所示。其中实线表示可能存在的稳定定态解, 虚线部份表示不稳定的定态解。显然, 如果 $\delta > \delta^0$, 且初始温度 $\theta_0 < \theta_1$, 则系统温度最终将稳定在高温定态线上, 这就是点火现象, 而 $\delta = \delta^0$ 为点火临界条件。换言之, 如果 $\delta > \delta^0$, 系统不可能稳定在 $\theta < \theta_1$ 的低温定态线上, 不管初始温度 θ_0 多么低, 它总要跃入 $\theta > \theta_2$ 高温定态线上。因此, 也可以说 $\delta > \delta^0$ 是低温状态不稳定性条件。同样, $\delta < \delta_0$ 是高温态不稳定性条件, 也是系统的熄火条件。

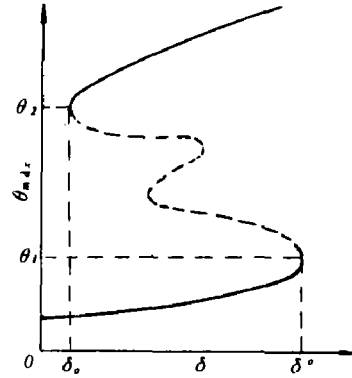


图 1 一维系统的响应曲线

定义(2.1) 的上解 $\tilde{\theta}(\xi, \tau)$, 下解 $\underline{\theta}(\xi, \tau)$ 满足不等式

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial \tau} - \nabla \cdot k \nabla \tilde{\theta} - \delta \exp[\tilde{\theta} / (1 + \epsilon \tilde{\theta})] &> 0 > \frac{\partial \underline{\theta}}{\partial \tau} - \nabla \cdot k \nabla \underline{\theta} - \delta \exp[\underline{\theta} / (1 + \epsilon \underline{\theta})] && (\xi \in \Omega, \tau > 0) \\ \frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial n} + \beta \tilde{\theta} &> 0 > \frac{\partial \underline{\theta}}{\partial n} + \beta \underline{\theta} && (\xi \in \partial\Omega, \tau > 0) \\ \tilde{\theta}(\xi, 0) &> \theta_0(\xi) > \underline{\theta}(\xi, 0) && (\xi \in \Omega) \end{aligned} \tag{2.2}$$

当 $\delta > 0, \beta > 0$ 时, 由于 $\delta \exp[\theta/(1 + \epsilon\theta)]$ 对 θ 是连续的, 根据 C. V. Pao^[10] 的证明, 应有不等式

$$\tilde{\theta}(\xi, \tau) > \theta(\xi, \tau) > \underline{\theta}(\xi, \tau) > 0$$

下面, 我们将找出接近真解 θ 的函数 $\tilde{\theta}$ 或 $\underline{\theta}$, 并研究后者的临界特性和点火时间, 将其做为

真解 θ 相应量的近似值。

三、临界条件

设 $\psi(\xi)$ 为下述特征值问题对应于最小特征值 μ_1 的特征函数

$$\begin{aligned} \nabla \cdot k \nabla \Phi + \mu \Phi &= 0 & (\xi \in \Omega) \\ \frac{\partial \Phi}{\partial n} + \beta \Phi &= 0 & (\xi \in \partial \Omega) \end{aligned} \quad (3.1)$$

当 $\beta > 0$ 时, 有 $\mu_1 > 0$, $\psi > 0$, 并设 $\psi(\xi)$ 已归一化, 即 $\max[\psi(\xi)] = 1$ 。

设 $\theta(\xi, \tau) = P(\tau)\psi(\xi)$ 为方程 (2.1) 的下解, 由 (2.2) 得

$$P'(\tau)/P < \frac{\delta \exp[P\psi/(1+\epsilon P\psi)]}{P\psi} - \mu_1 \quad (3.2)$$

$$P(0)\psi(\xi) < \theta_0(\xi)$$

为求点火条件设 $\theta_0(\xi) < \theta_1$ 。

显然, 如果下式成立, 系统温度将上升导致点火

$$\begin{aligned} 0 < P'(\tau)/P < \delta a - \mu_1 \\ P(0)\psi(\xi) < \theta_0(\xi) \end{aligned} \quad (3.3)$$

其中: $a = \min[g(\theta)]$, $g(\theta) = \exp[\theta/(1+\epsilon\theta)]/\theta$

因此, 系统的点火条件可写为

$$\delta > \mu_1 a^{-1} \quad (3.4)$$

临界条件可写为

$$\delta = \mu_1 a^{-1} \equiv \delta_B \quad (3.5)$$

由 $g'(\theta) = 0$, $g''(\theta) > 0$, 得

$$\theta_1 = \frac{1 - 2\epsilon - \sqrt{1 - 4\epsilon}}{2\epsilon^2} \quad (3.6)$$

它是点火临界温度 θ_1 的近似值。由 $a = g(\theta_1)$ 有

$$a = 2\epsilon^2 [1 - 2\epsilon - \sqrt{1 - 4\epsilon}]^{-1} \exp\{\epsilon^{-1} - 2(1 - \sqrt{1 - 4\epsilon})^{-1}\} \quad (3.7)$$

$$\delta_B = \mu_1 [1 - 2\epsilon - \sqrt{1 - 4\epsilon}] \exp\{2(1 - \sqrt{1 - 4\epsilon})^{-1} - \epsilon^{-1}\} / 2\epsilon^2 \quad (3.8)$$

(3.4) — (3.8) 即为点火条件和点火临界参数的近似表达式。

同样, 可以通过寻求上解 $\tilde{\theta}$ 满足 (2.2) 的上解不等式, 求得熄火条件

$$\delta < \delta_i \equiv \mu_1 b^{-1} \quad (3.9)$$

及熄火临界条件

$$\delta = \delta_i \quad (3.10)$$

其中 $b = \max [g(\theta)] \equiv g(\tilde{\theta}_2)$

$$\tilde{\theta}_2 = \frac{1 - 2\epsilon + \sqrt{1 - 4\epsilon}}{2\epsilon^2} \quad (3.11)$$

是熄火临界温度 θ_2 的近似值。 b, δ_i 为

$$b = 2\epsilon^2 [1 - 2\epsilon + \sqrt{1 - 4\epsilon}]^{-1} \exp\{\epsilon^{-1} - 2(1 + \sqrt{1 - 4\epsilon})^{-1}\} \quad (3.12)$$

$$\delta_i = \mu_1 [1 - 2\epsilon + \sqrt{1 - 4\epsilon}] \exp\{2(1 + \sqrt{1 - 4\epsilon})^{-1} - \epsilon^{-1}\} / 2\epsilon^2 \quad (3.13)$$

我们对于已求得的临界条件做如下的简要讨论:

(1) 与数值计算结果比较

表 1 列出了文献[13]数值计算 δ° 的结果及公式(3.8)计算的 δ_b 值。

表 1 无限长圆柱体临界点火参数 ($\epsilon = 0$)

β	0.1	1.0	10	∞
δ°	0.0718	0.576	1.65	2.00
δ_b	0.0718	0.580	1.75	2.12

在文献[8]中, 利用文献[12]的数值解拟合的经验公式为

$$\delta^\circ = \mu'_1 a^{-1} \quad (3.14)$$

其中: $\mu_1 = [0.42(1 - e^{-1.0\beta^{1/4}}) + \frac{1}{\beta}]^{-1}$ (对无限平板)

它与(3.5)的差别仅在于 μ_1 与 μ'_1 不同。在整个 β 轴上比较 μ_1 与 μ'_1 就知道了本文公式与文献[7]的数值结果符合的程度。表 2 列出了 μ'_1 与 μ_1 值的计算结果。

表 2 μ_1 和 μ'_1 值 (无限平板)

β	0	0.01	1.0	5.0	50	∞
μ_1	0	0.0100	0.740	1.73	2.37	2.47
μ'_1	0	0.0100	0.740	1.69	2.29	2.38

从这两个表中可以看出 $\delta_b / \delta^\circ < 1.06$ 。可见近似公式具有相当的准确度, δ_b 是 δ° 的上限。

(2) 与已有的结果比较

本文得到的公式(3·8)在附加新的条件后,可以化为以前文献中得到的结果。例如,如果系统温度分布均匀,则由(3·1)可得 $\mu = \beta S / V$ (S 为系统表面积, V 为系统体积), 将其代入(3·8)就得到文献〔6〕中的温度均匀系统临界条件。如果假设 $\epsilon = 0$, 则由(3·7), (3·8)得 $a = e, \delta_b = \mu_1 e^{-1}$ 这正是文献〔9〕,〔5〕的结果,若再加温度均匀化假设,则 $\delta_b = \beta S / V e$, 就得到众所周知的 Semenov 条件。

四、点火时间和转折点

对于超临界系统 $\delta > \delta^*$, 由初态达到高温状态所需要的时间称为点火时间。一般, 由于高温状态比初态温度 θ_0 高很多, 故可取点火温度 $\theta_i = \infty$, 我们估计下解的点火时间, 做为真正点火时间的上限。

为简单计, 选 $\theta_0(\xi) = 0$, 则下解满足的方程为

$$\begin{aligned} P'(\tau) &= [\delta g(P) - \mu_1] \dot{P} \\ P(0) &= 0 \end{aligned} \quad (4.1)$$

则点火时间为

$$\tau_i = \int_0^{\theta_i} \frac{dP}{[\delta g(P) - \mu_1] P} \quad (4.2)$$

在以后的计算中, 我们取 $\theta_i = \infty$ 。为了明确 τ_i 与系统参数关系, 我们在不同近似条件下估算积分(4·2)。

(i) 对于高超临界系统且 $\epsilon = 0$ 情况: 此时 $\delta \gg \delta_b \equiv \mu_1 e^{-1}$, 于是(4·2)可近似表示为

$$\tau_i \cong \int_0^{\infty} \frac{d\theta}{\delta e^{\theta}} = \frac{1}{\delta} \quad (4.3)$$

这正是绝热点火时间^[3]。对高超临界系统这是显然的。

(ii) 低超临界系统: 令 $\delta \equiv \delta_b(1 + \omega^2)$ 且 $\omega^2 \ll 1$

将 $g(\theta)$ 在 $\theta = \underline{\theta}_1$ 处展开, 注意到 $g'(\underline{\theta}_1) = 0$, 则

$$g(\theta) = g(\underline{\theta}_1) + \frac{1}{2} g''(\underline{\theta}_1) (\theta - \underline{\theta}_1)^2 + \dots$$

其中 $g(\underline{\theta}_1) = \mu_1 / \delta_b$, $g''(\underline{\theta}_1) = \sqrt{1 - 4\epsilon} g(\underline{\theta}_1) / \underline{\theta}_1^2$ 故

$$\tau_i \cong \int_0^{\infty} \frac{d\theta}{\underline{\theta} \left[\frac{\delta}{2} g''(\underline{\theta}_1) (\theta - \underline{\theta}_1)^2 + \delta_b \omega^2 g(\underline{\theta}_1) \right]} \cong \frac{\pi}{\omega \mu_1} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{1 - 4\epsilon}}} \quad (4.4)$$

在此, 我们得到了文献〔8〕,〔11〕曾得到的结论, 在低超临界系统中 $\tau_i \propto (1/\omega)$ 。但在文献〔8〕中, 仅对一维系统导出了公式; 而在文献〔10〕中, 结论虽然适用于三维系统, 却要求反应项是正的增的凸函数 (即仅适用于 $\epsilon = 0$ 的 $F - K$ 近似)。因此, 公式(4·4)是将文献〔8〕,〔10〕的结果同时推广到 $\epsilon \neq 0$ 和三维系统。

(iii) 一般情况

可按最速下降法,取被积函数在 $\theta=\underline{\theta}_1$ 处对积分的贡献做为 τ_1 的近似值,则

$$\tau_1 \cong \frac{1}{\delta a} \sqrt{\frac{2\pi}{(1-\delta_0/\delta)\sqrt{1-4\epsilon}}} \quad (4.5)$$

注意到(4.3)在高超临界时是准确的^[9];而在(4.4)中,如果令 $\mu_1 = \beta S/V$,则化为文献〔8〕中温度分布均匀系统的点火时间。可见,公式(4.2)在超临界度较高时是较准确的,对低超临界系统则偏差较大,点火时间与温度均匀假设下的结果差不多。

如果改变 ϵ 值,那么存在着一个使热爆炸现象消失的点 ϵ_0 ,此点称为转折点。当 $\epsilon > \epsilon_0$ 时,在任何初边值条件下都没有热爆炸现象发生即不存在点火和熄火现象。当 $\epsilon < \epsilon_0$ 时,才有温度突跃的热爆炸现象存在,此时,存在着一个温度间隙,系统的任何稳定的定态温度都不能落在这个间隙之内。由(3.6)和(3.11)知,这个温度间隙为

$$\Delta\theta_{12} = \bar{\theta}_2 - \underline{\theta}_1 = \frac{\sqrt{1-4\epsilon}}{\epsilon^2} \quad (4.6)$$

显然,当 $\epsilon = \frac{1}{4}$ 时, $\Delta\theta_{12} = 0$ 间隙消失,可知 $\epsilon_0 = \frac{1}{4}$ 是转折点。由(4.5)知,在此点 $\tau_1 = \infty$,点火现象刚好消失。

五 简要结论

我们得到了临界条件(3.8),(3.13)及点火时间(4.2)-(4.5),它们能同时反映系统形状和 ϵ 的影响,并且在附加新的条件后,可以化为以往文献中得到过的相应结果,因此是一组应用范围较广的公式。

这些公式虽然是用比较法得到的,但有相当的准确度。公式(3.8)与数值解比较表明:在无限平板时 $(\delta_0 - \delta^\circ)/\delta^\circ < 3.8\%$,对无限长园柱体, $(\delta_0 - \delta^\circ)/\delta^\circ < 6\%$ 。点火时间公式(4.2)对高超临界系统准确度较高,而对低超临界系统则偏差较大,是真实值的上限

本文所得到的公式适用于任何形状的系统,且 $k = k(x)$,只需由(3.1)解出 μ_1 即可。但对不同形状的系统,其误差各不相同

本文在形成的过程中,承蒙孙和生、叶其孝、王继海等同志热情帮助和讨论,受益非浅,谨致谢意。

参 考 文 献

- 〔1〕 Франк-Каменецкиџ Д. А., *ИЗД. АН СССР*, (1947), 225.
- 〔2〕 Эманудль Н. М., (陈国亮等译), *化学动力学*, 上海科技出版社 (1962), 136.
- 〔3〕 付维标, 卫景彬, *燃烧物理学基础*, 机械工业出版社 (1981), 50.
- 〔4〕 Kapila, A. K., Matkowsky, B. J., *SIAM J. Appl. Math.*, **39** (3) (1980), 391.
- 〔5〕 Mader, C. L., *Numerical Modeling of Detonations*, Unif. Calif. Press, (1979), 138.
- 〔6〕 Lermant, J-C, Yip, S., *Combust. Flame*, **57** (1) (1984), 41.
- 〔7〕 Boddington, T., Griffiths, J. F. et al, *Combust. Flame*, **55** (3) (1984), 297.
- 〔8〕 Boddington, T., Feng, C-G. et al, *Proc. Roy. Soc. London*, **A 385** (1789) (1983), 289.
- 〔9〕 Bebernes, J. W., Kassay, D. R., *SIAM J. Appl. Math.*, **40** (3) (1981), 476.

- (10) Lacey, A. A., *SIAM J. Appl. Math.*, **43** (6) (1983), 1350.
(11) Pao, C. V., *J. Math. Anal. Appl.* **65** (3) (1978), 616.
(12) Gray, B. F., Sherrington, M. E., *Combust. Flame*, **19** (3) (1972), 435.
(13) Bazley, N. W., Wake, G. C., *Combust. Flame*, **33** (2) (1978), 161.

THE CRITICAL CONDITIONS AND TIME-TO-IGNITION FOR THERMAL EXPLOSIONS -(I) REACTANT CONSUMPTION IGNORED

Qin Chengsen

Abstract

This paper gives the critical conditions and time-to-ignition for a general three-dimensional reaction system by means of comparison techniques. A comparison of these results with values obtained from numerical solutions shows that the estimates of the critical conditions provide an excellent prediction and the estimate for time-to-ignition is an upper bound.