

学术讨论

对“热爆炸的临界条件和点火时间， (I) 忽略反应物燃耗情况”一文的补充

冯长根

《爆炸与冲击》杂志 1986 年 6 卷第 2 期发表了秦承森的“热爆炸的临界条件和点火时间，(I) 忽略反应物燃耗情况”一文(以下简称秦承森文)。对文中的两个问题补充讨论如下。

(1) 秦承森文中式 (3.6) 和 (3.11)

$$\theta_1, \theta_2 = \frac{1 - 2\varepsilon \mp \sqrt{1 - 4\varepsilon}}{2\varepsilon} = \frac{2}{1 - 2\varepsilon \pm \sqrt{1 - 4\varepsilon}} = \theta_{cr}^{\mp} \quad (1)$$

实际上是谢苗诺夫热爆炸系统(也称为均温系统)能量守恒方程

$$\psi \frac{d\theta}{d\tau} = \psi \exp\left(\frac{\theta}{1 + \varepsilon\theta}\right) - \theta \quad (2)$$

的定态临界解^[1]，即假定温度不随时间变化 ($d\theta/d\tau = 0$)

$$\psi = \frac{\theta}{\exp[\theta/(1 + \varepsilon\theta)]} \quad (3)$$

上式中谢苗诺夫数 ψ 在随 θ 的变化中当得到极大值时便满足临界条件，于是 θ 的临界值 θ_{cr}^{\mp} 可用式 (1) 表示。式 (1) 当 $\varepsilon = 0$ 时，得 $\theta_{cr} = 1$ ，这就是著名的谢苗诺夫结果^[2]。在以上各式中，无量纲的量定义如下

$$\psi = \frac{VQE c_0^n A \exp(-E/RT_s)}{\chi SRT_s^2} \quad (4)$$

$$\theta = (T - T_s)/(RT_s/E) \quad (5)$$

$$\tau = t/t_{ad} = tQE c_0^n A \exp(-E/RT_s)/\sigma c, RT_s^2 \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT_s/E \quad (7)$$

其中 $V, Q, E, c_0, n, A, R, T_s, \chi, S, T, t, \sigma, c$ ，分别为放热系统的体积、反应热、活化能、初始浓度、反应级数、指前因子、气体常数、环境温度、表面传热系数、表面积、温度、时间、密度和定容比热。

如果把式 (1) 所表示的临界温度 θ_{cr}^{\mp} 代入式 (3)，就得到谢苗诺夫数 ψ 的临界值 ψ_{cr} 。它是无量纲活化能 ε 的函数。 ψ_{cr} 用来作为点火与熄火的判据，具有重要的意义。临界值 ψ_{cr} 和

θ_{cr} 的数值见文献[3]。

得到式(1)这个结果时,作了限定。首先假定放热反应物在热爆炸前反应物的浓度保持不变,即忽略反应物的消耗。这一假设又称为零级反应假设。其次,假定反应是一步完成的,且不可逆。最后,假设被考虑的系统可用平均另一个极端($Bi \rightarrow \infty$)就是 Frank-Kamenetskii 系统^[5]($\rho = 0, \rho \in \partial\Omega$)。对于维数分别为 1、2、3 的无限大平板、无限长圆柱、球形放热反应判据 δ_{cr} 的值已用数值方法求得^[5], 所报道的毕奥数 Bi 范围

$$0 < Bi < \infty$$

对比文献[5]的结果,秦承森文以 $Bi = 0$ 时的临界值 θ_{cr}^+ 代入 $Bi = 0$ 的系统进行估算,应有限制。例如,文献[6]把谢苗诺夫系统的理论考虑应用于 $Bi \neq 0$ 的系统时,指出了仅对于 $Bi < 1$ 是可行的。

(2) 秦承森文中谈到了转变现象,即转变点(秦承森文称转折点)问题。秦承森文得出结论,“ $\varepsilon_0 = 1/4$ 是转折点”。对这个结论,文献[5]曾有评论,看法与秦承森文不同。文献[5]认为 ε (参见式(8))的转变值 ε_{cr} 小于 $1/4$, 即

$$\varepsilon_{cr} < \frac{1}{4} \quad (13)$$

而 $\varepsilon_{cr} = 1/4$ 仅仅是针对谢苗诺夫系统($Bi = 0$)的。这可从式(1)的一元二次方程判别式 $1 - 4\varepsilon = 0$ 得到。对于无限大平板($j = 0$),无限长圆柱($j = 1$)、球($j = 2$),温度来表征,有时用均温系统来称呼这类系统。实际上,这是维数为零的系统。

如果系统的温度不能用平均温度来表征,就要采用 Thomas 的热爆炸定态模型^[4], 能量守恒方程为

$$\nabla^2 \theta + \delta \exp[\theta/(1 + \varepsilon\theta)] = 0 \quad (\rho \in \Omega) \quad (8)$$

$$d\theta/d\rho + Bi\theta = 0 \quad (\rho \in \partial\Omega) \quad (9)$$

其中 Frank-Kamenetskii 参数

$$\delta = \frac{a_0^2 Q E c_0^* A \exp(-E/RT_*)}{k RT_*^2} \quad (10)$$

在这里替代谢苗诺夫数 ψ 用作热爆炸判据, 即当系统的 δ 大于 δ_{cr} 时, 系统产生热爆炸。其他符号定义如下

$$\rho = r/a_0 \quad (11)$$

$$Bi = \chi a_0 / k \quad (12)$$

$$\nabla^2 \theta = d^2 \theta / d\rho^2 + (j/\rho) d\theta / d\rho \quad (j = 0, 1, 2)$$

其中 a_0 、 k 、 r 分别为反应系统的特征半径, 导热系数和离开坐标原点的远近 ($0 < r < a_0$)。 Ω 和 $\partial\Omega$ 分别表示反应物所占区域及边界。

分析及计算表明^[11], 谢苗诺夫系统是 Thomas 系统的极端, 即毕奥数 Bi 趋于零 ($Bi = 0$) 的情况。必须满足式(13)。早在 1982 年, 文献[7]曾对某些研究结果进行了批判性的评论。文献[5]还进行了总结。对于 Frank-Kamenetskii 系统 ($Bi = \infty$), 转变点的数值见表 1。一些文献所报道的转变点见表 2, 其中一些结果是不正确的。文献[8—10]也讨论了转变现象。从文献报导来看, 反应系统的维数越大, 转变值 ε_{cr} 对 $1/4$ 的偏离越远。

表1 采用 Arrbenius速度常数时, Frank-Kamenetskii系统转变值

	Kordylewski ¹¹	Fenaughty ¹²	Gustafson ¹³	Boddington ⁵
无限大平板 ($j = 0$)				
ϵ_{cr}	0.245853	0.24578	0.245780	0.245781
δ_{cr}	1.30516	1.30735	1.307373	1.307360
θ_{cr}	4.89237	4.89651	4.896548	4.896521
$\epsilon_{cr}, \theta_{cr}$	1.203	1.203	1.203	1.203
无限长圆柱 ($j = 1$)				
ϵ_{cr}	0.242171	0.24211	0.242106	0.242107
δ_{cr}	3.01057	3.00617	3.006301	3.009122
θ_{cr}	5.90463	5.94314	5.943244	5.943354
$\epsilon_{cr}, \theta_{cr}$	1.430	1.439	1.439	1.439
球 ($j = 2$)				
ϵ_{cr}	0.238866	0.23880	0.238797	0.238799
δ_{cr}	5.03384	5.04081	5.041112	5.043550
θ_{cr}	7.15	7.18473	7.184944	7.184881
$\epsilon_{cr}, \theta_{cr}$	1.708	1.716	1.716	1.716

表2 Frank-k amenetskii系统转变值 ϵ_{cr} 的文献值综述

	ϵ_{cr} 的文献报道值			
	无限大平板	无限长圆柱	球	
Enig等[14]	0.2446	—	—	—
Parks[15]	$0 \leq \epsilon \leq \infty$	$0 \leq \epsilon \leq \infty$	$0 \leq \epsilon \leq \infty$	(不正确)
Shouman等[16]	0.245 ϵ_{cr}	0.246	—	—
Takeno[17]	1/4	1/4	1/4	(不正确)
Buzley等[18]	0.2138	0.1732	0.1241	(不正确)
K ordylewski[11]	0.245853	0.242171	0.238866	—
Boddington等[19]	0.24578	—	—	—
Gill等[20]	0.25	0.25	0.25	(不正确)
Gill[21]	0.2458	0.2421	0.2389	—
Tam[22]	1/4	1/4	1/4	(不正确)
Voss[23]	0.25	—	—	(不正确)
Gill等[24]	0.2516	0.2514	0.2570	(不正确)
Fenaughty等[12]	0.24578	0.24211	0.23880	—
Gustafson等[13]	0.245780	0.242106	0.238797	—
Spence等[25]	0.245780	—	—	—
Boddington等[7]	0.2458	0.2421	0.2387	—
Boddington等[5]	0.245781	0.242107	0.238799	—

参 考 文 献

[1] 冯长根, 热爆炸(热自燃)理论, (研究生课程教材), 北京工业学院教材发行科, (1986)。
 [2] Semenov, N. N., *Z. Phys.*, 48 (1928) 571。
 [3] 冯长根, Boddington, T., Gray, P., *兵工学报*, 2 (1986) 11。
 [5] Thomas, P. H., *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 60。
 [5] Boddington, T., 冯长根, Gray, P., *Proc. Roy. Soc. London*, A 390 (1983) 247。
 [6] Boddington, T., 冯长根, Gray, P., *Proc. Roy. Soc. London*, A 392 (1984) 301。
 [7] Boddington, T., 冯长根, Gray, P., *Combustion and Flame*, 48 (1982) 303。

- [8] Boddington, T. , Gray, P. , 冯长根, 化工机械, 10(3) (1983) 42; 10(6) (1983) 56.
- [9] Boddington, T. , 冯长根, Gray, P. , 兵工学报, 2 (1984) 1.
- [10] 冯长根, 化工学报. 1 (1986) 22.
- [11] Kordylewski, W. , *Komunikat I-20/K-020/78*, Technical University of Wrocław, (1978) .
- [12] Fenaughty, K. F. , Lacey, A. A. and Wake, G. C. , *Combustion and Flame* , 45(1982)287.
- [13] Gustafson, K. E. and Eaton, B. E. , *Z. angew. Math. Phys.* , 33 (1982) 392 .
- [14] Enig, J. W. , Shanks, D. and Southworth, R. W. , *Nubord Report 4377* , (1956) .
- [15] Parks, J. R. , *J. Chem. Phys.* , 34 (1961) 46.
- [16] Shouman, A. R. , Donaldson, A. B. and Tsao, H. Y. , *Combustion and Flame*, 23(1974)17.
- [17] Takeno, T. , *Combustion and Flame* , 29 (1977) 209 .
- [18] Bazley, N. W. and Wake, G. C. , *Z. angew. Math. Phys.* , 29 (1978) 971 ; *Combustion and Flame* , 33 (1978) 161 .
- [19] Boddington, T. , Gray, P. and Robinson, C. , *Proc. Roy. Soc. London*, A 368 (1979) 441 .
- [20] Gill, W. , Donaldson, A. B. and Shouman, A. R. , *Combustion and Flame* , 36(1979) 217 .
- [21] Gill, W. , Ph. D. thesis, New Mexico State University, (1979) .
- [22] Tam, K. K. , *Z. angew. Math. Phys.* , 31 (1980) 762 .
- [23] Voss, H. , In "Bifurcation problems and their numerical solution" (ed. H.D.Mittelman et al.), p176 , Basel; Birkhäuser Verlag, (1980) .
- [24] Gill, W., Donaldson, A.B. and Shouman, A. R., *Combustion and Flame*, 43 (1981) 219.
- [25] Spence, A. and Werner, B., *JMA J. Numer. Anal.*, (1982).