

单步化学反应模型点火延迟时间研究

张薇, 刘云峰, 姜宗林

(中国科学院力学研究所, 北京 100190)

摘要: 现有的化学反应模型都只能给出形似的爆轰胞格结构, 要想准确地模拟胞格结构, 需要进一步在爆轰物理模型中提炼特征参数。本文首次讨论燃烧概念——点火延迟时间和胞格尺度存在内在联系, 希望可以将点火延迟时间作为特征参量来量化模拟胞格尺度。讨论了两个单步化学反应模型点火延迟时间的计算。对于满足当量比的氢气/空气混合气体, 计算分析了点火延迟时间随初始压力、初始温度的改变。研究发现, 现有计算模型模拟的胞格尺度普遍偏小, 而相应计算的点火延迟时间也普遍偏小。点火延迟时间和胞格尺度之间有着密切的联系。而点火延迟时间和胞格尺度之间的量化关系的确立, 准确模拟决定胞格分裂的关键状态究竟是在高温区还是低温区, 这一方面的研究还需要进一步深入。

关键词: 爆轰波, 胞格, 点火延迟时间, 单步反应模型

引言

二十世纪五六十年代, 随着高速流场显示技术的发展, 研究者发现爆轰波前导激波的波后存在着复杂的多波结构。烟迹显示的爆轰结构表明: 胞格结构在爆轰波的传播中扮演着重要的角色。胞格结构不仅对研究爆轰波的非定常传播过程具有重要意义, 由于它反映了爆轰波的许多重要特征, 也是评价爆轰计算模型化学反应动力学特性的重要标志^[1]。

近年来, 有关混合维度的气相爆轰波的胞格结构在理论、实验、数值计算方面都已有了大量研究。Shepherd 等做了大量实验, 分析不同可燃气体在不同参数下的胞格尺度, 总结了一些定性规律^[2]。Lee 分析了爆轰中各种动力学参数对胞格尺度的影响^[3]。Oran 等对胞格尺度进行数值模拟, 得到部分定性规律^[4]。Ng 等采用不同化学动力学模型模拟爆轰胞格结构稳定性^[5]。所有有关爆轰波胞格的研究主要集中在胞格尺度的定性和半定量的规律上, 再在此基础上研究胞格的形成和传播过程来深入探讨爆轰波的传播。但是目前的问题在于, 关于胞格尺度没有能够量化的理论。Oran 在 2013 年指出: 现有的计算模型得到的胞格尺度普遍偏小, 原因应在于一个重要的物理机理被忽略了或表达有误^[6]。

激波与爆轰物理 (SWDP) 课题组从 2008 年开始研究胞格的定量模拟问题^[7]。在胞格的相关研究中已经积累了大量的理论基础和丰富的研究经验。姜宗林在 2012 年《中国科学》中指出: 现有的爆轰计算模型都只能给出形似的胞格结构。对于胞格的研究, 需要更进一步的量化界定^[8]。

理论研究表明, 预测准确的胞格尺度需要在爆轰物理模型的提炼中考虑更多的物理因素。其中一个关键因素是要合理模拟化学反应带的特征尺度。现有的胞格尺度定量研究的理论中, 大多是利用 ZND 模型计算出来的半反应区长度作为模拟化学反应带的特征参数, 再从半反应区着手来定性的描述胞格尺度。通过改变活化能、放热率、指前系数等来改变胞格的大小, 得到部分规律。

作者认为, 鉴于爆轰波的实质是燃烧波, 而在燃烧学的概念中, 自点火现象在燃烧过程中扮演着重要的角色。自点火机制控制火焰的稳定性。在自点火机制中一个很重要的参数是点火延迟时间。在计算模拟中, 火焰主要由化学动力学模型控制。绝大多数燃烧模型都以点火延迟时间为参考标准, 以此来确定模型的可靠性^[9]。在激波压缩和化学反应放热的过程中, 点火延迟时间是一个很重要的概念, 在爆轰波传播的过程中, 点火延迟时间将直接影响

爆轰波的波面结构^[6]。

本研究将首次将燃烧学的概念——点火延迟时间——作为关键特征参数引入爆轰胞格的研究中，以点火延迟时间作为特征参数来定量化模拟胞格尺度。希望最终通过燃烧和爆轰的理论交叉，定量地刻画爆轰波的起爆与传播机理。

1 控制方程和数值方法

1.1 控制方程

控制方程采用二维守恒形式的 Euler 方程和有限化学反应模型，忽略粘性项和分子扩散项。

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial y} = S \quad (1)$$

$$U = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u \\ \rho v \\ \rho e \\ \rho Z \end{pmatrix} \quad F = \begin{pmatrix} \rho u \\ \rho u^2 + p \\ \rho uv \\ (\rho e + p)u \\ \rho uZ \end{pmatrix} \quad G = \begin{pmatrix} \rho v \\ \rho uv \\ \rho v^2 + p \\ (\rho e + p)v \\ \rho vZ \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \dot{\omega} \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$p = (\gamma - 1)\rho \left[e - \left(\frac{u^2 + v^2}{2} - Zq \right) \right] \quad (3)$$

式中， p ， ρ ， u ， v ， e ， γ ， q 和 Z 分别表示压力、密度、轴向速度、横向速度、比内能、比热比、混合气体的比放热量和化学反应进行度参数。化学反应源项中， $\dot{\omega}$ 表示爆轰产物的质量生成率。和化学反应模型有关，将在后文进行详细讨论。

1.2 数值方法

爆轰气体选择满足化学反应当量比的氢气/空气的混合气体。采用直接数值模拟的方法，计算零维单步化学反应模型的点火延迟时间问题。计算的初始压力分别为 1atm 和 10atm，初始温度变化范围为 800 K~1500 K。

2 单步反应模型

2.1 模型 1：传统的总包一步反应模型

选用 V. Yang 的单步反应模型^[10]。该模型在爆轰研究中使用得非常多，能够模拟爆轰波的最基本特征。该模型的主要特征是化学反应速率采用单步的 Arrhenius 公式形式：

$$\dot{\omega} = -K\rho Z \exp(-E_a / RT) \quad (4)$$

$$Z = 1.0$$

$$\gamma = 1.29$$

$$R = 368.9 J / (kg \cdot K) \quad (5)$$

$$q = 2.72 \times 10^6 \text{ J/kg}$$

$$E_a = 4.794 \times 10^6 \text{ J/kg}$$

$$K = 7.5 \times 10^9 \text{ s} \text{-----} (6)$$

其中 K 是指前系数, T 是温度, E_a 是活化能, R 是气体常数。

2.1 模型 2: 修正后的传统的总包一步反应模型

模型 2 为刘云峰等^[1]在模型 1 的基础上修正的总包一步反应模型, 化学反应速率仍采用 Arrhenius 公式的形式, 但不再采用模型 1 中的固定比热比而采用变化的比热比, 同时引入新的活化能形式。下面给出该模型的具体参数设置。

$$\dot{\omega} = -K\rho Z \exp\left(-E_a^*(\gamma(Z)-1)/R(Z)T\right) \text{-----} (7)$$

$$\gamma(Z) = \frac{\gamma_U R_U Z / (\gamma_U - 1) + \gamma_B R_B (1 - Z) / (\gamma_B - 1)}{R_U Z / (\gamma_U - 1) + R_B (1 - Z) / (\gamma_B - 1)} \text{-----} (8)$$

$$E_a^* = E_a / (\gamma_B - 1) \text{-----} (9)$$

$$\left. \begin{aligned} Z_U &= 1.0 \\ Z_B &= 0.0 \\ \gamma_U &= 1.40 \\ \gamma_B &= 1.24 \text{-----} \\ R_U &= 398.5 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)} \\ R_B &= 368.9 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)} \\ q &= 3.5 \times 10^6 \text{ J/kg} \end{aligned} \right\} (10)$$

3、结果与讨论

3.1 模型 1 的点火延迟时间计算结果

点火延迟时间有多种定义的方法。本文将基于温度的变化来定义点火延迟时间 τ , τ 为温度变化率 dT/dt 最大时对应的时间。

使用模型 1 来计算点火延迟时间。图 1 和图 2 分别给出的是计算初始压力为 1atm 和 10atm 时点火延迟时间随初始温度的变化。温度变化范围选择 800 K~1500 K。作为比较, 实线为利用详细化学反应机理 CHEMKIN 的计算结果^[11]。

在图 1 和图 2 中两种结果的比较中可以看出, 用模型 1 计算出来的点火延迟时间均小于理论值。另外, 点火延迟时间曲线始终保持线性, 而不是理论的 S 型曲线, 自然也没有理

论中 S 型曲线的拐点。从定量分析上看，以拐点温度作为分界点，在高于拐点温度的温度区域内（拐点的左侧），图 1 和图 2 两个计算结果的变化趋势和利用 CHEMKIN 所计算的结果的变化趋势是保持一致的。但是，在低于拐点温度的温度区域内（拐点的右侧），点火延迟时间与理论值相差很大。

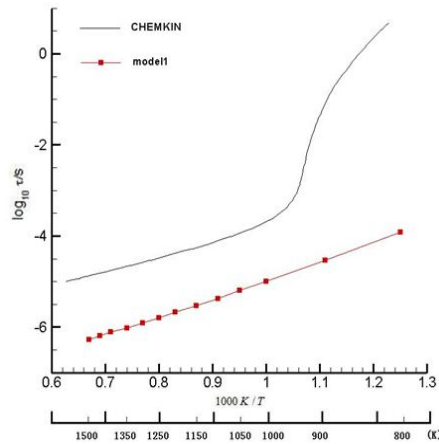


图 1 初始压力为 1atm 的点火延迟时间随温度变化
Fig 1.initial pressure 1 atm ignition delay time varies with time

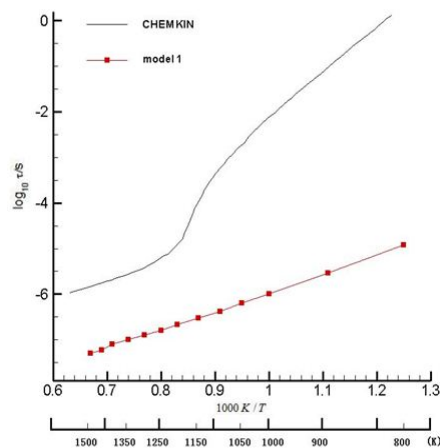


图 2 初始压力为 10atm 点火延迟时间随温度变化
Fig 2.initial pressure 10 atm ignition delay time varies with time

3.2 模型 2 的点火延迟时间计算结果

本节对模型 2 的点火延迟时间进行了研究。图 3 和图 4 仍分别给出初始压力为 1atm 和 10atm 时的点火延迟时间与 CHEMKIN 的计算结果相对比。温度范围仍取 800 K~1500 K。

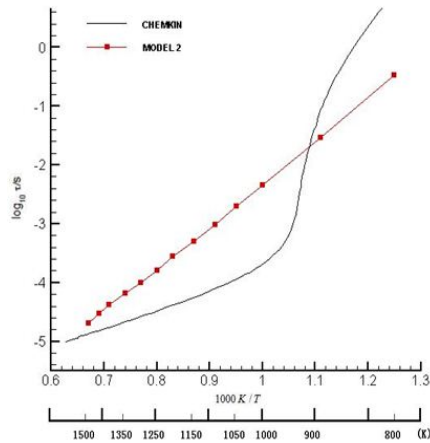


图 3 初始压力为 1atm 点火延迟时间随温度变化

Fig 3.initial pressure 1 atm ignition delay time varies with time

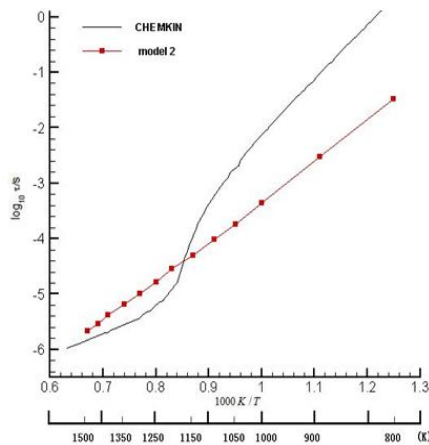


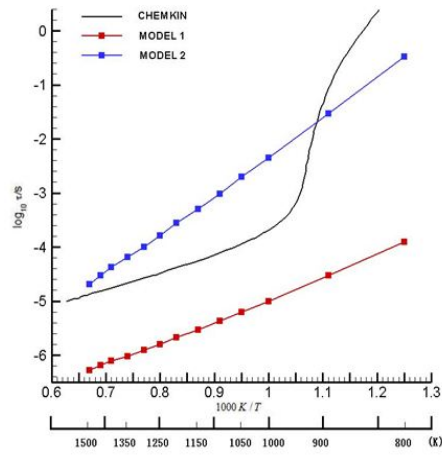
图 4 初始压力为 10atm 点火延迟时间随温度变化

Fig 4.initial pressure 1 atm ignition delay time varies with temperature

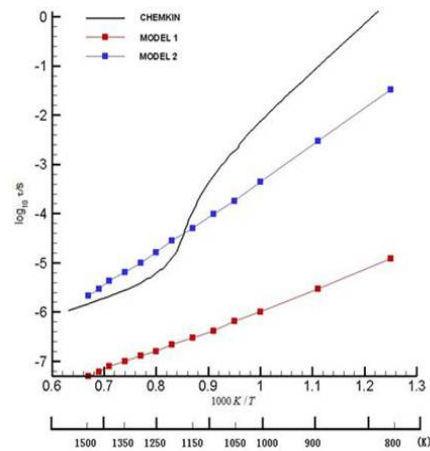
对比图 3 和图 4 可以发现，利用模型 2 计算出来的点火延迟时间仍是线性的，没有得到理论的 S 型曲线。计算结果和理论结果在拐点温度附近的重合。即计算的点火延迟时间在拐点温度附近是准确的。在高于拐点温度的温度区域，计算结果要比理论结果大，在低于拐点温度的温度区域，计算结果则比理论结果要小。定性上看，计算结果的线性趋势在低于拐点温度的区域更接近理论值。

3.3 模型 1 和模型 2 的点火延迟时间比较

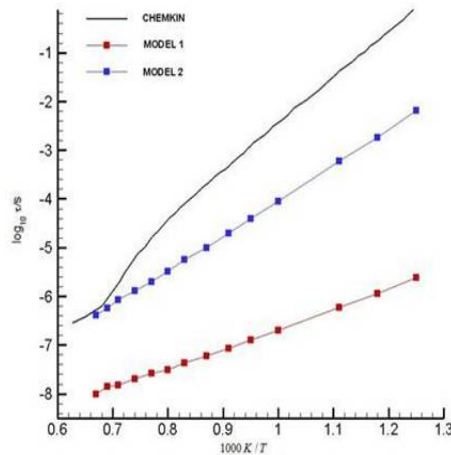
图 5 给出了两个模型在不同初始压力下点火延迟时间随温度变化的结果对比。定量的分析，模型 2 的点火延迟时间比模型 1 要长很多，且模型 2 的结果更接近 CHEMKIN 的结果。同时，模型 2 可以准确计算出拐点温度附近的点火延迟时间。定性的分析，两个模型的计算结果都是线性的，若以拐点温度为分界点，高于拐点温度定位高温区，低于拐点温度定为低温区，从线性曲线的发展趋势和理论 CHEMKIN 结果的发展趋势上看，模型 1 的趋势更接近理论值在高温区的发展趋势，模型 2 的趋势更接近理论值在低温区的发展趋势。换言之，理论的点火延迟时间曲线为 S 型曲线，整体呈现凹函数性质，存在拐点温度。以拐点温度为分界点，高温区和低温区可以看成是两个不同斜率的直线。且低温区的直线斜率大于高温度的直线斜率。比较两个模型的计算结果的斜率，模型 1 计算曲线的斜率接近理论值的高温区的直线斜率，模型 2 计算曲线的斜率接近理论值的低温区的直线斜率。



(a) P=1 atm



(b) P=10 atm



(c) P=50 atm

图 5 两个模型的点火延迟时间随温度的变化

Fig 5. Ignition Delay Time varies with temperature of the two models

图 6 给出了利用两个模型计算出来的点火延迟时间与实验值的对比。实验结果为初始压力为 2atm。CHEMKN 结果的初始压力为 1atm。理论上我们完全可以认为初始压力 1atm 和初始压力 2atm 的点火延迟时间随温度的变化趋势保持一致且定量上差别较小。CHEMKN 的 1atm 下的计算结果可以用来预测实验值的发展趋势。从与实验结果的对比来看，完全可以

得到和前文相同的结论。

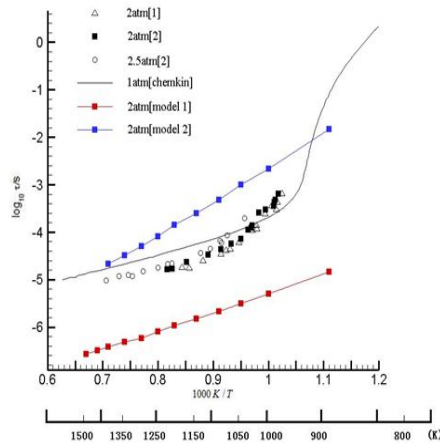


图 6 数值计算结果与实验值对比

Fig 6. Numerical results are compared with the experimental values

3.4、讨论

本文研究了用两个单步化学反应模型来计算当量比的氢气/空气的点火延迟时间随温度的变化。本文

上述研究结果表明，现有模型在高温区的点火延迟时间模拟得比较准确。但是，在低温区点火延迟时间相差很大，尤其是在 800K 左右，而这一温度恰恰又是点火与否的临界温度。如果模型在这一温度的点火延迟时间太短，就会发生这一情况，即：实际上没有着火，而模型模拟却着火了。显然，对这一关键状态的点火延迟时间的准确模拟时至关重要的。而高温区（1200K）以上的点火延迟时间则相对次要一些。

4、结论

从上面的研究可以看出，首先，现有的总包单步反应模型都无法体现 CHEMKIN 在点火延迟时间上的拐点。其次，现有模型的点火延迟时间一般都比试验结果要短。另外，在高温区（1200K）以上，吻合得比较好。而在低温区（800~900K）吻合得非常差。但是，相比于传统模型，模型 2 在点火延迟时间方面吻合得很好。尤其是在低温区（900K）跟 CHEMKIN 的结果一致。下一步要研究的问题是，找到决定胞格分裂的关键状态，究竟是在高温区还是在低温区，这对于胞格的定量模拟时非常重要的。如果模型低温区的点火延迟时间太短，气体就会燃烧，产生新的三波点，从而出现更多地胞格，胞格尺寸变小。如果在低温区的点火延迟时间跟实验结果一致，那么胞格的大小就会跟实验结果一致。

在物理上，化学反应速率不仅仅和温度相关，同时也和温度范围相关。一般来说，Arrhenius 公式不能描述很广泛的温度范围，例如，在某种工况下，得到的计算结果在高温情况下符合实验结果，但不一定同样适用于低温情况。对于 CHEMKIN 软件包来说，其后台处理中的化学反应速率也是按照不同的温度范围取不同的参数设置。从这一点来看，模型 2 在计算点火延迟时间上总体来说是较为理想的结果，尤其是在低温区。

现有的爆轰模型无法准确的模拟胞格尺度，亦无法准确模拟点火延迟时间。模型存在内部的机理问题主要还是应该在燃烧机理方面。准确模拟胞格尺度则需要继续改进模型。点火延迟时间是燃烧的必要条件，在自点火机制中又扮演着重要的角色，研究的目的是希望从爆轰的模型角度出发，能够合理的定量化模拟胞格尺度，进而找出胞格分裂的内部机制。

参考文献

- 1 刘云峰, 姜宗林. 详细化学反应模型中温度修正项特性研究. 中国科学, 2011, 41: 1-11 (Liu Y F, Jiang Z L. Study on the chemical reaction kinetics of detonation models (in Chinese). SciSin-PhyMech Astron, 2011, 41: 1-11, doi:10.1360/132011-265)
- 2 Sharpe G. J. and Short M. . Detonation initiation from a temperature gradient for a two-step chain-branching kinetics model. J. Fluid Mech. , 2003, 476:267-292.
- 3 Lee J. H. S. .Dynamic parameters of gaseous detonation . Ann. Rev . Fluid Mech. , 1984,16:311-336.
- 4 E. S. Oran, Formation and Evolution of Two-dimension Cellular Detonations . Combustion and Flame, 1999,116:154-165.
- 5 Ng H. D. and Lee J. H. S. .Direct initiation of detonation with a multi-step reaction scheme. J. Fluid Mech. , 2003, 476: 179-211.
- 6 E. S. Oran, Numerical simulations of hydrogen detonations with detailed chemical kinetics.Proceedings of the Combustion Institute.2013, 34:2009-2016.
- 7 Liu Y F, Jiang Z L.Reconsideration on the role of the specific heat ratio in Arrhenius law applications Acta Mech Sin , 2008,24:261-266
- 8 姜宗林,滕宏辉. 气相规则胞格爆轰起爆与传播统一框架的几个关键基础问题研究. 中国科学: 物理学力学天文学, 2012,42:421-435. (Jiang Z L, Teng H H . Research on some fundamental problems of the universal framework for regular gaseous detonation initiation and propagating (in Chinese). Sci Sin-PhyMech Astron,2012,42:421-435, doi:10.1360/132011-945)
- 9 B. Merci.Analysis of auto-ignition of heated hydrogen-air mixtures with different detailed reaction mechanisms.Combustion Theory and Modeling. 2011,15:409-436.
- 10 Ma F, Yang V, Thrust chamber dynamics and propulsive performance of single-tube pulse detonation engines. J Propuls Power, 2005,21:512-526.
- 11 赵真龙, 陈正, 陈十一. 计算氢气/空气混合物着火延迟时间的相关函数. 中国科学, 2010, 55:1063-1069. (Zhao Z L, Chen Z, Chen S Y. Correlations for the ignition delay times of hydrogen/air mixtures. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi:10.1007/s11434-010-0124-4)