



论文

详细化学反应模型中温度修正项特性研究

刘云峰*, 姜宗林*

高温气体动力学国家重点实验室, 中国科学院力学研究所, 北京 100190

* 联系人, E-mail: Yfliu.lhd@gmail.com; zljiang@imech.ac.cn

收稿日期: 2011-03-10; 接受日期: 2011-05-30; 网络出版日期: 2011-10-19

国家自然科学基金(批准号: 90916028)和中国科学院知识创新工程重要方向资助项目

摘要 本研究主要讨论了爆轰过程中混合气体比热比的变化、详细化学反应模型中温度修正项的函数表达式、以及活化能对化学反应动力学特性的影响. 通过对传统 Arrhenius 定律的分析完善, 提出了具有温度指数修正的总包一步爆轰计算模型. 采用几个常用的爆轰计算模型, 对满足化学当量比的 H_2/Air 混合气体, 开展了爆轰特性的数值模拟对比研究. 计算结果表明, 新提出的爆轰计算模型能够得到的胞格尺度与实验值符合良好, 首次实现了爆轰波胞格尺度的定量数值模拟. 论文进一步建立了总包反应模型与详细化学反应模型之间的关系, 讨论了详细化学反应模型中温度修正项的物理意义.

关键词 爆轰波, 总包反应模型, 详细化学反应模型, 化学反应动力学

PACS: 47.40.Rs, 82.33.Vx, 02.60.Cb

1 引言

自从 Taki 和 Fujiwara^[1]通过二维数值模拟首次获得 $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ 混合气体的爆轰波胞格结构以来, 气相爆轰波胞格结构的数值模拟研究成为爆轰物理研究的热点之一. 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^[2].

爆轰波的许多数值模拟都研究 H_2/O_2 反应系统, 因为 H_2/O_2 反应是目前所有化学反应中相对简单, 人们对其机理的认识也比较深入. 较广泛使用的爆轰计算模型大体可分为两类, 一类是总包反应模型, 包括一步总包反应模型^[3~7]和两步总包反应模型^[1]; 另一类是多步简化模型^[8]. 总包反应模型的优点是函数

表达式简单, 节省计算时间, 适合于大规模的计算模拟研究. 其缺点也是明显的, 主要是采用了固定不变的比热比和气体常数, 除了爆速以外, 计算得到的爆轰产物的压力和温度等热力学参数都不够准确^[9], 只能对爆轰现象进行定性研究. 应用总包反应获得的主要研究进展有两个方面: 一方面是研究了网格分辨率对爆轰波胞格结构的影响. 文献[7]对网格分辨率提出了一个基本准则, 即在放热区域内至少要包含 5 个网格点. 另外一方面的成果就是探讨了活化能对胞格结构的影响, 相关的定性结论表明活化能是影响胞格结构的关键因素. 活化能越大, 模拟得到的胞格越大, 越不规则; 反之, 活化能越小, 胞格越小, 越规则.

随着对爆轰波研究的深入, 人们开始使用详细化学反应模型来模拟爆轰波^[10~14]. 与总包反应模型

引用格式: 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: 物理学 力学 天文学, 2011, 41: 1296–1306

Liu Y F, Jiang Z L. Study on the chemical reaction kinetics of detonation models (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2011, 41: 1296–1306, doi: 10.1360/132011-265

相比, 详细化学反应模型考虑了反应前后化学组分的变化, 气体的比热比和气体常数都是变化的, 获得的所有热力学参数都是正确的. 但是, 即使对 H_2/O_2 混合气这个最简单的反应系统, 爆轰胞格尺度的数值模拟结果与实验数据相差很远, 一般计算得到的胞格大小都比实验值要小, 有的甚至相差一个数量级. 例如, $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ 混合气体在 8.66 kPa, 298 K 初始条件下的胞格尺度的实验值要大于 $10\text{ cm}^{[15]}$, 而文献[12]用 8 个组分、48 步基元反应模拟得到的胞格大小是 3 cm , 仅为三分之一; 文献[13]用 9 个组分、19 步基元反应模拟得到的胞格尺度是 0.8 cm , 相差了一个数量级; 文献[11]用详细化学反应模型模拟得到的胞格尺度也是 3 cm . 对 H_2/Air 混合气体, 在 1 atm 和 300 K 的初始条件下, 胞格大小的实验值是 $8\text{ mm}^{[15]}$, 而文献[14]用 9 组分、18 步基元反应模型模拟得到的胞格宽度为 2 mm , 仅为四分之一.

除了计算胞格尺度都比实验值要小以外, 详细反应模型与总包反应模型的另外一个区别就是每一步基元反应的 Arrhenius 定律前面多了一个温度幂函数的修正项. 该温度幂函数修正项的物理意义一直没有清楚的解释, 同时还给详细化学反应模型带来了量纲不一致的问题. 那么, 如何让详细化学反应模型能够定量地模拟胞格大小, 如何解释该温度修正项的物理意义, 如何建立总包反应和详细化学反应模型之间的联系, 是本研究的重点, 也是迄今为止还没有论文专门讨论的问题. 作者曾经讨论了 H_2/Air 混合气体的比热比变化对一步总包反应模型的影响^[16], 并在一步总包反应模型的 Arrhenius 定律中引入了变化的比热比和气体常数, 使得修正的反应模型可以准确地计算 CJ 压力和温度等热力学参数. 同时, 模拟计算得到的胞格尺度与试验结果吻合良好, 这表明变化的比热比和气体常数修正抓住了影响胞格定量模拟的关键问题.

本文的研究进一步对引入变比热比的 H_2/Air 一步总包反应模型进行深入分析, 由此建立总包反应和详细化学反应二者之间的关系, 并应用数值模拟探索影响胞格大小的关键因素. 对比研究可知, 在 Arrhenius 定律指数项前面出现了一个温度指数函数修正项, 而该项正好对应了详细化学反应模型中的温度幂函数修正项. 在一维数值模拟中, 这两项的作用基本是相同的, 都是使化学反应区的宽度变窄. 但是在二维胞格模拟中, 应用带有温度指数函数修正

项模型的计算结果同实验结果一致, 而应用引入温度幂函数修正项模型获得的胞格尺度还是比试验结果要小. 对比研究结果表明: 温度指数函数修正项更能够准确地体现化学反应动力学的物理机理.

2 控制方程

控制方程是二维守恒形式的 Euler 方程和有限化学反速率模型, 黏性项和分子扩散项被忽略:

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

$$U = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u \\ \rho v \\ \rho e \\ \rho Z \end{pmatrix}, \quad F = \begin{pmatrix} \rho u \\ \rho u^2 + p \\ \rho uv \\ (\rho e + p)u \\ \rho uZ \end{pmatrix}, \quad (2)$$

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

$$p = (\gamma - 1)\rho[e - (u^2 + v^2)/2 - Zq], \quad (3)$$

式中, p , ρ , u , v , e , 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(或者是混合气体中反应物的质量分数). 在源项中, $\dot{\omega}$ 表示爆轰产物的质量生成率. 在本研究中, 采用了一步不可逆的爆轰模型, $\dot{\omega}$ 的表达式在下一部分的爆轰模型中详细地给出.

3 爆轰模型

为了方便对比研究, 本章节把研究中使用的爆轰模型进行了分类和描述. 爆轰气体为满足化学当量比的氢气/空气混合气体.

3.1 Model-1: 传统的总包一步反应模型

该模型在爆轰研究中使用的很普遍, 能够模拟计算爆轰波主要的物理特征. 模型的主要特点是采用了经典的 Arrhenius 公式, 混合气体的比热比和气体常数都是常数. 这样的模型有多个, 本文选取的模

型的化学反应速率表达式为^[9]

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

$$\left. \begin{aligned} Z &= 1.0 \\ \gamma &= 1.29 \\ R &= 368.9 \text{ J/(kg K)} \\ q &= 2.72 \times 10^6 \text{ J/kg} \\ E_a &= 4.794 \times 10^6 \text{ J/kg} \\ K &= 7.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \end{aligned} \right\}, \quad (5)$$

其中, K 是指前系数, T 是温度, K_a 是活化能, R 是气体常数.

为了能够比较好地模拟 CJ 压力和温度, Model-1 采用了接近爆轰产物的比热比值, 见(5)式. 由于爆轰传播速度 D_{CJ} 是爆轰产物的比热比 γ_B 和混合气体的比放热量 q 的函数^[17]:

$$D_{CJ} = \sqrt{2(\gamma_B^2 - 1)q}. \quad (6)$$

在保证正确模拟爆轰波传播速度的前提下, 模型采用比较小的比热比值, 相应的比放热量就比较高, 这样模拟得到的爆轰产物的温度比较接近 CJ 温度.

相比而言, 另外一个经典的爆轰模型, 即 Koro-beinikovde 的两步总包反应模型^[18], 采用了未燃气体的比热比值. 由于未燃气体的比热比值比较高, 导致混合气体的比放热量比较低, 模拟得到的爆轰产物的温度就低, 主要的热力学特性模拟的都很不准确. 如果用这一模型来研究脉冲爆轰发动机的推进性能, 推力面上的压力和温度就低, 不具有参考价值.

3.2 Model-2: 变比热比和气体常数的总包一步反应模型

当总包一步模型中的比热比和气体常数为常数的时候, 模型不能够同时准确模拟 CJ 压力和温度两个参数. 为了正确地模拟 CJ 压力和温度, 文献[9]引入了变化的比热比 $\gamma(Z)$, 本文作为 Model-2 给出. 但是进一步的研究发现, 该模型难以模拟三波点的运动, 得到的二维波面像一维波面一样, 胞格非常小而且模糊. 这表明该模型存在一定的缺陷. 文献[16]对该模型的热力学特性和化学反应动力学特性进行了详细的讨论.

Model-2 的化学反应速率表达式同 Model-1 的表达式一样, 只是引入了变化的比热比, 其表达式通过混合气体公式给出. 在文献[9]中, 由于使用了无量

纲的控制方程, 气体常数的变化并没有考虑. 由于比热比是变化的, 所以其状态方程有所不同:

$$p = (\gamma(Z) - 1)\rho[e - (u^2 + v^2)/2 - Zq], \quad (7)$$

$$\gamma(Z) = \frac{\gamma_U(\gamma_B - 1)Z + \gamma_B(\gamma_U - 1)(1 - Z)}{(\gamma_B - 1)Z + (\gamma_U - 1)(1 - Z)}, \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} Z_U &= 1.0 \\ Z_B &= 0.0 \\ \gamma_U &= 1.40 \\ \gamma_B &= 1.24 \\ q &= 3.5 \times 10^6 \text{ J/kg} \\ E_a &= 4.794 \times 10^6 \text{ J/kg} \\ K &= 7.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \end{aligned} \right\}, \quad (9)$$

其中, 下标 U 表示反应物, 而下标 B 表示生成物.

3.3 Model-3: 对 Arrhenius 定律修正的总包一步反应模型

针对 Model-2 存在的问题, 作者对 Arrhenius 定律进行了修正, 修正后的总包一步反应模型定义为 Model-3. 用该模型模拟计算得到的满足化学当量比的氢气/空气混合气体的胞格尺度与实验结果一致. 模型改进的主要思想是: 由于在传统的 Arrhenius 定律表达式中, 没有引入比热比这一参数, 公式中的活化能的物理含义实际上仅具有温度的意义, 并不能体现反应前后内能的变化. 对于燃烧前后比热比不变的情况是适用的, 但对于比热比变化的情况就不适用了. Model-3 的化学反应速率表达式为

$$\dot{\omega} = -K\rho Z \exp(-E_a^*(\gamma(Z) - 1) / R(Z)T), \quad (10)$$

$$E_a^* = E_a / (\gamma_B - 1), \quad (11)$$

$$\gamma(Z) = \frac{\gamma_U R_U Z / (\gamma_U - 1) + \gamma_B R_B (1 - Z) / (\gamma_B - 1)}{R_U Z / (\gamma_U - 1) + R_B (1 - Z) / (\gamma_B - 1)}, \quad (12)$$

$$R(Z) = R_U Z + R_B (1 - Z), \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} Z_U &= 1.0 \\ Z_B &= 0.0 \\ \gamma_U &= 1.40 \\ \gamma_B &= 1.24 \\ R_U &= 398.5 \text{ J/(kg K)} \\ R_B &= 368.9 \text{ J/(kg K)} \\ q &= 3.50 \times 10^6 \text{ J/kg} \\ E_a &= 4.794 \times 10^6 \text{ J/kg} \\ K &= 7.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \end{aligned} \right\}. \quad (14)$$

3.4 Model-4: 类似详细化学反应模型的总包一步反应模型

详细化学反应模型包括很多步基元反应, 但每一步基元反应都采用了 Arrhenius 定律来描述, 与总包一步反应模型对比, 二者在本质上是是一致的. 但是, 与总包一步反应模型不同的是详细化学反应速率表达式中引入了温度幂函数的修正项. 为了研究该温度幂函数修正项的物理意义, 我们在 Model-2 的基础上, 提出了一个类似详细化学反应模型的总包一步反应模型, 即在一部总包反应化学反应速率的表达式中引入了温度幂函数的修正项 T^α , 试图通过这种方法来建立总包反应与详细化学反应模型之间的联系. 其化学反应速率表达式为

$$\dot{\omega} = -K\rho Z T^\alpha \exp(-E_a / RT), \quad (15)$$

其他参数和 Model-3 相同. 唯一不同的是指前系数 K 值要做适当调整, 保证二者在初始条件下的值是相同的. 该模型的物理特性和幂因子 α 的选取将在后面的结果与讨论部分中给出详细的解释.

4 数值格式和初边值条件

数值计算在空间方向采用了三阶 ENO 格式离散^[19], 对矢通量进行了 Steger-Warming 分解^[20]; 在时间方向采用了三阶 TVD Runge-Kutta 法^[19]. 应用的爆轰气体为满足化学反应当量比的氢气/空气预混气体, 初始压力是 1 atm, 初始温度是 300 K. 爆轰波是通过高温高压气体点燃的, 形成过驱爆轰波, 然后衰减并发展到 CJ 稳定状态. 计算域是一个二维的直管道, 并跟随爆轰波一起从左向右移动. 通过合理地选择坐标系的移动速度, 使得爆轰波固定在计算域的右端. 反应物从右端进入计算域, 而生成物从左端离开计算域. 左边界条件应用线性外插, 在固壁上采用镜面反射边界条件.

为了研究胞格的尺度, 根据爆轰模型的不同, 二维计算域的宽度分别选取了 2, 4 和 8 mm. 计算域的长宽比为 6, 目的是避免入流边界条件对计算结果的影响. 在一维计算中, 为了研究反应区宽度的影响, 选取的网格长度为 $dx=0.1 \mu\text{m}$, 使反应区内有足够多的网格点. 计算结果表明, 这一网格足够密, 结果与网格无关. 实际上采用 $dx=1 \mu\text{m}$ 的网格就基本够用了, 因为在该初始条件下, 一维反应区的宽度为 20~50

μm 左右; 而在二维计算中, 由于受计算量的影响, 同时考虑到二维爆轰波的反应区平均宽度比一维要宽一些, 因此采用的均匀网格长度为 $dx=dy=10 \mu\text{m}$.

5 结果与讨论

5.1 详细化学反应模型中温度修正项的物理意义

在实验研究中, 人们发现化学反应速率并不完全遵循 Arrhenius 定律, 指前系数在低温区 and 高温区存在一个拐点. 为了考虑这一现象的影响, 在详细化学反应模型的反应速率公式中引入了温度幂函数修正项. 实际上这只是一个经验修正方法, 并不具有适当的物理意义. 人们在进行燃烧反应模型研究时, 最常用的做法是对每一步基元反应的指前系数以及温度修正项的幂因子进行调整, 使得数值模拟的结果尽可能跟实验结果吻合, 这样做的结果就出现了很多种燃烧模型. 同时, 温度幂函数修正项的引入, 使得化学反应速率的公式并不遵循量纲一致性原则. 所以, 在化学反应动力学研究中, 人们一般认为化学反应动力学是不满足量纲一致性的.

在 Model-3 中的 Arrhenius 定律中引入了比热比变化的修正, 数值模拟的胞格尺寸同实验结果相等. 将公式(10)进行整理得

$$\dot{\omega} = -K\rho Z \exp((2-\gamma)E_a^* / RT) \exp(-E_a^* / RT), \quad (16)$$

比较公式(15)和(16)可见, 二者在形式上是一致的, 唯一不同的是前者包含温度幂函数的修正项, 而后者包含温度指数函数的修正项. 公式(16)中的温度指数函数修正项是由于比热比的变化引起的, 完全是依据物理规律, 通过理论推导得到的. 这一结果表明: 详细化学反应模型中引入的温度幂函数修正项就是对比热比变化导致化学反应速率变化的一个经验修正.

5.2 温度修正项的作用

本节主要通过对一维爆轰波反应区宽度的研究讨论详细化学反应模型中温度修正项的作用. 首先考察网格分辨率问题. 图 1 给出的是用 Model-2 计算得到的爆轰波的压力曲线. 从图中可以看出, 反应区(90%反应完成)的宽度大约为 0.06 mm, 反应区内约有 600 个网格. 在一维数值模拟中, 所选取的网格是足够密的, 计算结果是网格无关的.

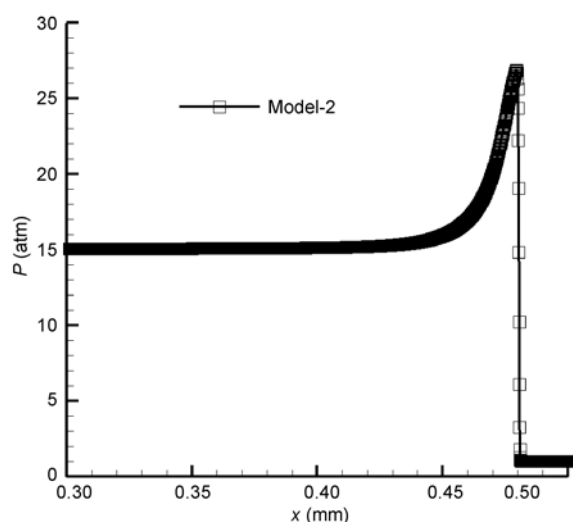


图1 Model-2 的网格分辨率
Figure 1 Grid resolutions of Model-2.

图2给出的是用 Model-2 和 Model-3 计算得到的爆轰波压力曲线比较结果(注: 为了便于对比, 给出的结果时刻不同, 但它们的爆速相等). 从图2可以看出, 用两个模型模拟得到的爆轰波的 CJ 压力和 ZND 峰值压力是相等的, 跟理论分析结果一致. 而且两个算例的爆轰产物温度也是相等的, 并与理论值一致. 这表明, 通过引入变化的比热比, 一步总包反应模型同样可以得到准确的爆轰热力学状态.

但是, 仔细分析会发现两个算例反应区的宽度

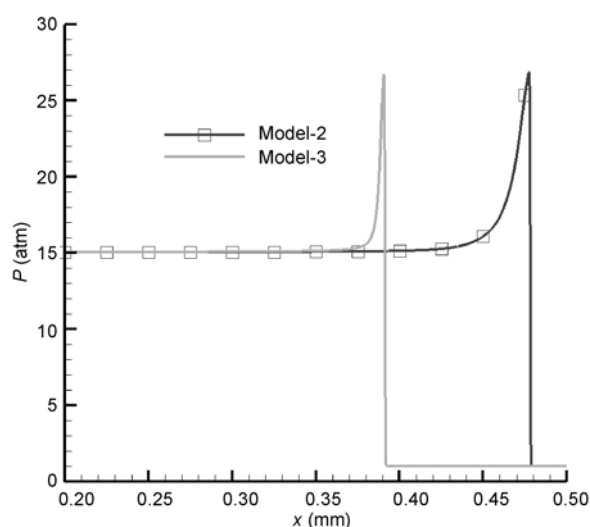


图2 用 Model-2 和 Model-3 计算得到的爆轰压力曲线
Figure 2 Pressure profiles of detonations computed by Model-2 and Model-3.

不同. Model-2 的反应区宽度为 0.06 mm 左右, 而 Model-3 的反应区宽度大约为 0.02 mm 左右. 这主要是公式(16)中的温度指数函数修正项在起作用, 尤其是在反应过程的后期, 影响非常大, 压力曲线变得非常陡. 这有可能就是在实验中发现, 在高温区和低温区指前系数不是一条直线而是存在拐点的原因.

为了进一步分析温度修正项的意义, 把公式(16)分解成两项, 分别研究修正前后的化学反应速率, 其中 $\dot{\omega}_1$ 表示修正前的化学反应速率, 而 $\dot{\omega}_2$ 表示指数修正项的大小:

$$\dot{\omega}_1 = -K\rho Z \exp(-E_a / RT), \quad (17)$$

$$\dot{\omega}_2 = \exp((2-\gamma)E_a / RT), \quad (18)$$

图3和4分别给出了这三项反应前后的变化曲线, 其中, 图3还包括 Model-4 的结果. 仔细分析发现: 修正前后化学反应速率的大小不同, 即修正前的反应速率的最大值约为 4.2×10^5 , 而修正后的最大值约为 2.4×10^8 , 反应速率提高了三个量级. 指数修正项的影响见图4, 在反应前的值为 5.8×10^{18} , 在反应初期迅速变为0(见图中 $x=0.43$ mm 处). 该项的作用就是在反应初期迅速提高反应速率, 而在反应过程中并不起额外的干扰作用. 因此, 指数函数修正项的实际作用是改变了用 Arrhenius 定律计算得到的反应速率曲线的形状, 它的作用跟简单地扩大指前系数 K 的值是不同的^[7]. 简单扩大指前系数 K 的值, 只会在整个反应区间内简单地按比例放大反应速率曲线.

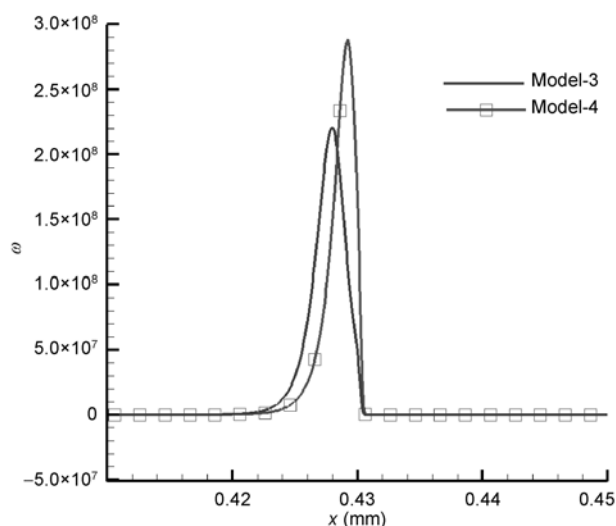


图3 Model-3 和 Model-4 的化学反应速率
Figure 3 Chemical reaction rates of Model-3 and Model-4.

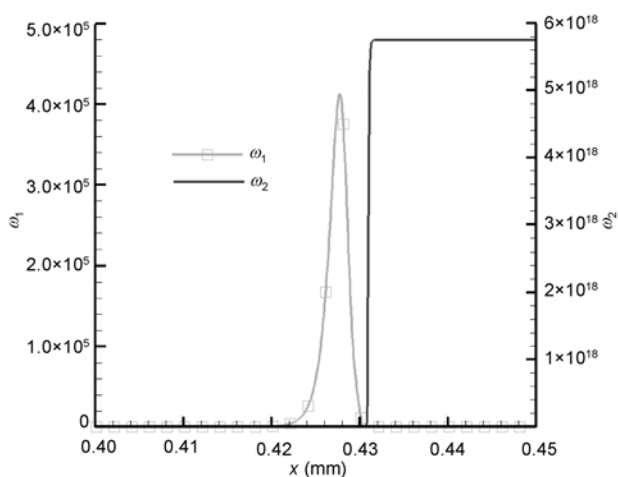


图 4 Model-3 修正前的化学反应速率和温度指数修正项
Figure 4 The chemical reaction rates of Model-3.

上面的分析表明: 在详细化学反应模型中引入温度幂函数修正项的主要作用也是使得化学反应区的宽度变窄. 因为在详细化学反应模型中, 混合气体比热比的值本身就是变化的, 如果不进行 Arrhenius 定律修正, 反应区很宽, 就不可能模拟得到合理的胞格尺度.

基于这样的理解, 借助详细化学反应的形式, 我们构造了“类似详细化学反应模型”的总包一步反应模型, 即 Model-4, 其反应速率的表达式见公式(15). 温度幂函数因子 α 是这样选取的: 通过合理选取 α 的值, 使得 Model-4 的反应区宽度与 Model-3 相等. 计算结果表明取 $\alpha=0.2$ 可以满足要求.

图 5 给出了用 Model-3 和 Model-4 计算得到的爆轰压力曲线比较. 从图可以看出, 两个算例的化学反应区宽度基本是相等的, 都变得很窄. 但仔细观察发现, 用 Model-4 计算得到的 ZND 峰值压力要低一些, 虽然看起来并不明显. 这说明两个温度修正函数的作用虽然都是使得一维反应区的宽度变窄, 但具体性能表现上还是有所不同.

按照前面的分析思路, 将 Model-4 的反应速率公式(15)也分解为两项, 分别表示温度幂函数修正前后的化学反应速率:

$$\dot{\omega}_1 = -K\rho Z \exp(-E_a/RT), \quad (19)$$

$$\dot{\omega}_2 = T^\alpha. \quad (20)$$

图 6 给出这两项的分布曲线, 而总的化学反应速率曲线可参考图 3. 从图 6 中可以看出, 修正项的作

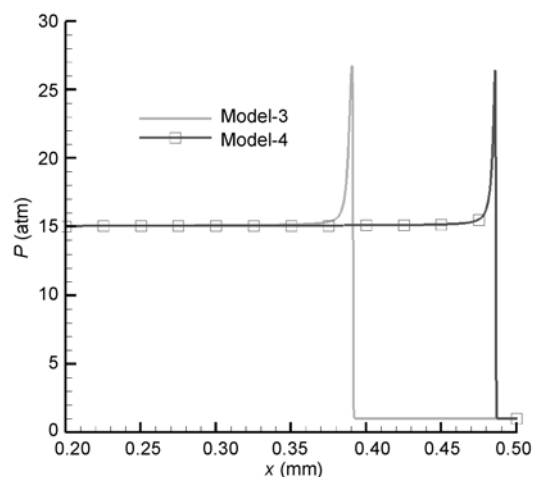


图 5 用 Model-3 和 Model-4 计算得到的爆轰压力曲线
Figure 5 Pressure profiles of detonation by Model-3 and Model-4.

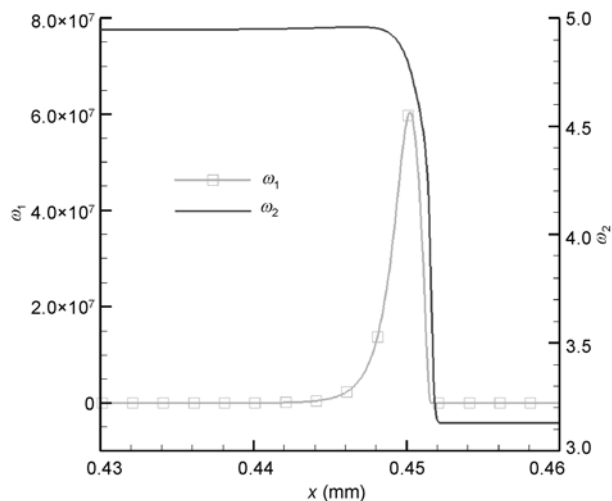


图 6 Model-4 修正前的化学反应速率和温度幂函数修正项

Figure 6 The chemical reaction rates of Model-4.

用是将反应速率的最大值增加了约 5 倍. 实际上温度幂函数修正项的特性与温度指数函数修正项完全相反, 幂函数的值在反应前很小, 反应开始时突然增大到 5 倍并基本保持稳定, 并在整个反应过程中一直起作用.

从上面的分析可以看出, 由于温度幂函数修正项在反应过程中一直在起作用, 并且修正项的值基本保持不变, 因此, 它不会改变用 Arrhenius 定律计算得到的速率曲线的形状, 只起简单地放大作用. 也就是说, 并没有从本质上改变经典的 Arrhenius 定律

的特性. 而 Model-3 中的温度指数函数修正项则改变了 Arrhenius 曲线的形状, 这一点可以从图 3 中对两条曲线的比较清楚地看出. 经过温度指数函数修正后, Model-3de1 反应速率极值点的位置明显左移, 而且在反应初期存在一个不太明显的拐点. 这一特性在二维模拟中同样会影响对爆轰胞格的定量模拟, 将在后面的章节继续讨论二者特性的差别.

5.3 活化能在胞格模拟中的作用

人们很早就认识到活化能是影响爆轰模型化学反应动力学特性的关键参数, 进行了很多定性研究. 基本结论是: 活化能大, 对应的胞格就大; 活化能小, 对应的胞格就小. 本小节主要研究活化能对上述四个模型的影响.

5.3.1 活化能对 Model-1 的影响

图 7 给出了用 Model-1 计算得到的胞格形状. 从图中可以看出, 胞格形状基本是规则的, 胞格的宽度小于 1 mm. 而对于满足当量比的氢气/空气混合气体, 在压力 1 atm 和温度 300 K 的初始条件下, 实验得到的胞格宽度大约为 8 mm^[15]. Model-1 的结果是实验值的八分之一, 显然定量上是不准确的.

将 Model-1 的活化能增加到原来活化能的 1.2 倍,

模拟得到的胞格形状见图 8, 这时的胞格宽度约为 2 mm, 是实验值的四分之一. 活化能增大, 胞格尺度增大, 胞格也变得清晰. 继续增大 Model-1 的活化能, 爆轰波就不再能够自维持传播. 可见, 对于 Model-1, 存在一个最大的活化能, 在该活化能对应可以获得胞格尺寸的最大值.

5.3.2 活化能对 Model-3 的影响

图 9 表示了用 Model-3 模拟得到的胞格形状, 胞格的宽度为 8 mm, 跟实验值一致. 而且胞格形状规则, 三波点轨迹清晰. 继续增大 Model-3 的活化能的值, 爆轰波将不能够自维持. 这一结果说明, Model-3 给出的活化能对应的就是该模型所允许的活化能的最大值, 在该活化能下获得的胞格尺寸正好跟实验值相等. 关于 Model-3 的热力学和化学反应动力学特性, 在文献[16]中有更详细的介绍.

5.3.3 活化能对 Model-4 的影响

图 10 给出了用 Model-4 模拟得到的胞格形状, 胞格宽度大约是 4~6 mm 左右, 是实验值的一半. 胞格有时大, 有时小, 呈现近似的周期性变化. 这一模型给出的计算结果虽然比实验值要小, 但已经比较接近实验值了. 通过比较 Model-3 和 Model-4 的胞格



图 7 用 Model-1 模拟得到的胞格
Figure 7 The cell size simulated by Model-1.

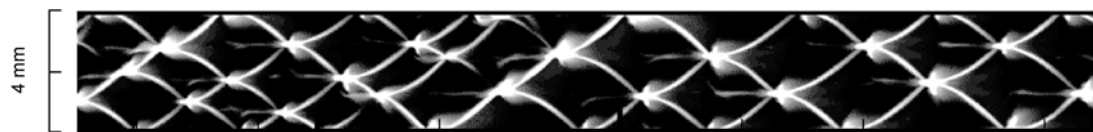


图 8 将 Model-1 的活化能增大到 1.2 倍后模拟得到的胞格
Figure 8 The cell size simulated by Model-1 with activation energy increased by 1.2 times.

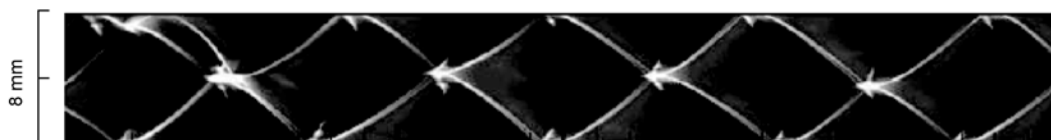


图 9 用 Model-3 模拟得到的胞格
Figure 9 The detonation cell size simulated by Model-3.

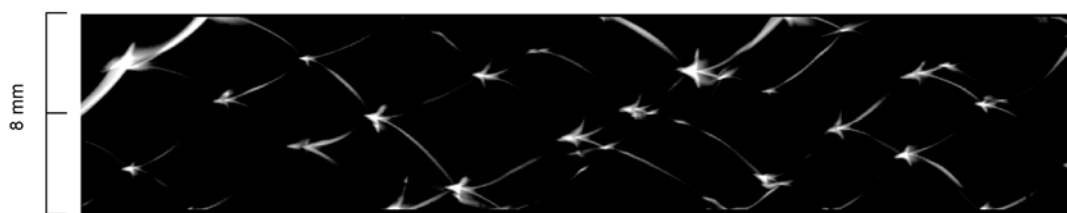


图 10 用 Model-4 模拟得到的胞格

Figure 10 The detonation cell size simulated by Model-4.

模拟结果看出, 虽然两个模拟在一维应用的结果上基本一致, 但在二维胞格模拟上还是有一些不同. Model-4 的胞格比实验值还是要小, 而且不规则, 这主要是由于温度修正项的函数形式不同引起的.

5.3.4 活化能对 Model-2 的影响

在经典一步总包反应模型的基础上引入变化的混合气体比热比后, Model-2 的化学反应动力学性能被破坏, 无法模拟得到二维胞格. 图 11(a)~11(d)是通

过改变 Model-2 的活化能模拟得到的胞格. 图 11(a)是活化能不变的情况, 胞格的宽度只有 0.3 mm, 跟实验值 8 mm 相差非常大, 而且胞格非常模糊. 胞格跟实验值相差如此之大, 说明该模型的化学反应动力学特性不准确.

将 Model-2 的活化能增大到 1.17 倍, 即 $(1.4-1)/(1.24-1)$ 的 0.7 倍, 得到的胞格形状见图 11(b). 可以看出, 胞格宽度增大到 1 mm, 胞格形状还是比较模糊. 进一步将活化能增大到 1.34 倍, 即 $(1.4-1)/$

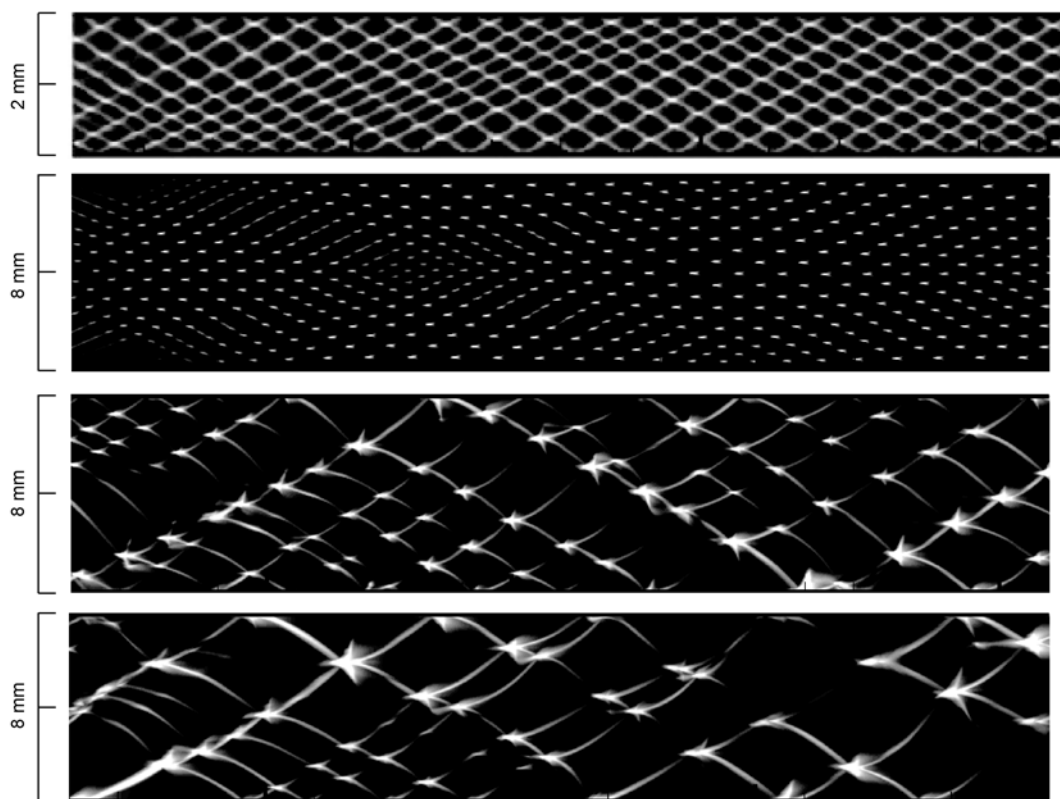


图 11 用 Model-2 模拟得到的在不同活化能下的胞格

(a) 活化能保持不变; (b) 活化能增加到 1.17 倍; (c) 活化能增加到 1.34 倍; (d) 活化能增加到 1.51 倍

Figure 11 The cell sizes simulated by Model-2 with different activation energy. (a) With the original activation energy; (b) with activation energy increased by 1.17 times; (c) with activation energy increased by 1.34 times; (d) with activation energy increased by 1.51 times.

(1.24-1)的 0.8 倍, 模拟得到的胞格见图 11(c). 可以看出, 增大活化能后胞格变大了, 胞格宽度大约为 3 mm, 而且胞格形状也变得清晰了. 继续将活化能增大到 1.51 倍, 即(1.4-1)/(1.24-1)的 0.85 倍, 胞格形状见图 11(d). 这时候的胞格的宽度为 4 mm 左右, 已经非常接近实验值了. 在此基础上, 进一步增大活化能的值, 爆轰波不再能自持传播. 可见, 通过增大活化能, Model-2 能够模拟的胞格宽度最大值为 4 mm, 还是比实验值要小.

对 Model-2 的研究结果说明, 该模型之所以不能够很好地模拟胞格大小, 就是因为在引入变化的比热比后, 燃烧气体的内能发生了变化, 而模型本身却没有相应地改变活化能的大小, 即模型的热力学特性和化学反应动力学特性不匹配了. 而一个合理的爆轰模型应该将这两个性能很好地统一起来.

从公式(10)可以看出, Model-3 对活化能进行了修正, 将活化能扩大了 $(\gamma(Z)-1)/(\gamma_B-1)$ 倍, 可以定量地模拟胞格的大小. 但是, Model-3 并不是简单地将活化能增大(1.4-1)/(1.24-1)倍, 这从对 Model-2 的研究结果可以看出. 所以说, Model-3 的活化能的值在反应过程中是变化的, 只有这种变化的活化能才能够模拟得到跟实验值大小相等的胞格. 其他三个模型的活化能的值都是固定的, 所以它们模拟得到的胞格的宽度都比实验值要小.

从一维和二维的结果比较可以看出, 爆轰模型模拟得到的胞格形状和大小跟一维反应区的宽度有联系. 反应区越窄, 胞格越大越清晰; 反应区越宽, 胞格越小越模糊. 在详细化学反应模型中, 在每个基元反应的速率计算公式中都引入温度幂函数修正项, 这在 Arrhenius 定律基本公式的基础上, 起到进一步调整反应区的宽度的作用.

上述研究结果表明, 增大活化能可以增大胞格尺寸, 但无法通过增大活化能来获得比实验值更大的胞格尺寸. 数值模拟得到的胞格尺度只能小于或等于实验值. 这一研究结果在一定程度上证明了现有的爆轰模型模拟得到的胞格尺寸都比实验值要小这一规律是合理的. 胞格的大小反应了化学反应动力学中的一种物理机制, 而一个适当的爆轰模型应该是对胞格尺寸进行定量的模拟计算研究.

5.4 对 Model-3 的四点解释

既然 Model-3 可以准确地模拟爆轰波的胞格尺

寸, 这说明它体现了爆轰波的某些关键物理机理. 我们可以从下面四个方面来理解 Model-3 的物理特性:

(1) 物理上, 在 Arrhenius 定律中引入了“活化能”的概念, 而传统模型中的活化能实际上是“活化温度”的概念, 而且至今还有些文献在使用“Activation Temperature”这一名词. 实际上, 气体比热比的变化起了主要作用, 例如, 反应前后的混合气体的比热比从 $\gamma=1.4$ 变化到 $\gamma=1.24$, 虽然比热比的变化量只有 11.1%, 但是混合气体内能的变化超过了 40%, 因为气体的内能同 $1/(\gamma-1)$ 成正比. 正是这种变化对化学反应动力学特性产生了重要影响.

(2) 公式(10)可以理解为在化学反应过程中, 混合气体的活化能是变化的. 在反应初期, 活化能比较低, 反应比较容易开始; 而在反应后期, 活化能变大, 反应比较难结束, 导致胞格变大. 而传统模型的活化能是固定不变的, 如果活化能大, 反应就很困难, 而且反应初期太剧烈, 反应速率曲线太陡, 爆格不规则; 如果活化能小, 反应又太容易开始和结束, 爆格就模糊.

(3) Model-3 在反应速率公式中引入了温度指数函数修正项, 而详细化学反应模型是引入了温度幂函数修正项. 这两个修正项的函数形式不同, 导致的物理特性不同, 数值模拟的结果也不同. 温度指数函数修正项本质上改变了 Arrhenius 曲线的形状, 而温度幂函数修正项本质上只是对 Arrhenius 曲线的简单等比例放大.

(4) 由于 Model-3 引入了温度指数函数修正项, 因此是满足量纲一致性原则的. 而详细化学反应模型由于采用了温度幂函数修正项, 而每一个基元反应的幂因子的值又不同, 所以, 人们一般认为化学反应动力学是不满足量纲一致性原则的.

6 结论

(1) 对 Arrhenius 定律进行了修正, 提出了新的总包一步爆轰模型. 在该模型中, 混合气体的比热比的值是变化的, 用活化能代替活化温度. 用该模型模拟得到的满足当量比的氢气/空气爆轰气体的胞格大小跟实验值的大小一致, 首次实现了爆轰波胞格的定量模拟.

(2) 对详细化学反应模型中的温度幂函数修正项的物理意义进行了讨论, 指出该温度幂函数是对反应速率的工程近似修正. 依据物理规律, 该修正项

应该是温度指数函数的形式, 其作用是改变一维爆轰波的反应区的宽度. 在二维爆轰胞格模拟方面, 温度指数函数修正项的效果更好.

(3) 在爆轰波胞格模拟研究中, 反应区的宽度和胞格大小有联系. 一维爆轰波反应区的宽度越窄, 二维胞格的形状就越大越清晰. 反之, 一维反应区的宽

度越宽, 二维胞格就越小越模糊.

(4) 每一个爆轰模型都对应一个最大的活化能, 当活化能大于该值时, 爆轰波不能够进行自持传播. 而该活化能对应了胞格尺寸的最大值. 所有爆轰模型模拟得到的胞格尺寸都小于或等于实验值, 不可能大于实验值.

参考文献

- 1 Taki S, Fujiwara T. Numerical analysis of two-dimensional nonsteady detonations. *AIAA J*, 1978, 16: 73–77
- 2 Vasilev A A. Quasi-steady regimes of wave propagation in active mixtures. *Shock Waves*, 2008, 18: 245–253
- 3 Oran E S, Boris J P, Young T R, et al. Numerical simulations of detonations in hydrogen-air and methane-air mixtures. 8th International Symposium On Combustion, 1981. 1641–1649
- 4 Kailasanath K, Oran E S, Boris J P, et al. Determination of detonation cell-size and the role of transverse-waves in two-dimensional detonations. *Combust Flame*, 1985, 61(3): 199–205
- 5 Bourlioux A, Majda A J. Theoretical and numerical structure for unstable two-dimensional detonations. *Combust Flame*, 1992, 90(3-4): 211–229
- 6 Gamezo V N, Desbordes D. Formation and evolution of two-dimensional cellular detonations. *Combust Flame*, 1999, 116(1-2): 154–165
- 7 Choi J Y, Ma F H, Yang V. Some numerical issues on simulation of detonation cell structures. *Combust Explosion Shock Waves*, 2008, 44(5): 560–578
- 8 Liang Z, Bauwens L. Cell structure and stability of detonations with a pressure-dependent chain-branching reaction rate model. *Combust Theor Model*, 2005, 9(1): 93–112
- 9 Ma F, Choi J Y, Yang V. Thrust chamber dynamics and propulsive performance of single-tube pulse detonation engines. *J Propuls Power*, 2005, 21(3): 512–526
- 10 Shepherd J E. Detonation in gases. *Proc Combust Inst*, 2009, 32: 83–98
- 11 Pintgen F, Eckett C A, Austen J M, et al. Direct observations of reaction zone structure in propagating detonations. *Combust Flame*, 2003, 133: 211–229
- 12 Oran E S, Weber Jr J W, Stefaniw E I, et al. A numerical study of a two-dimensional H_2 - O_2 -Ar detonation using a detailed chemical reaction model. *Combust Flame*, 1998, 113: 147–163
- 13 Hu X Y, Khoo B C, Zhang D L, et al. The cellular structure of a two-dimensional $H_2/O_2/Ar$ detonation wave. *Combust Theor Model*, 2004, 8(2): 339–359
- 14 Togashi F, Lohner R, Tsuboi N. Numerical simulation of H_2 /air detonation using unstructured mesh. *Shock Waves*, 2009, 19: 151–162
- 15 Kaneshige M, Shepherd J E. Detonation Database. Technical Report FM97-8, GALCIT, July 1997. See also the electronic hypertext version at http://www.galcit.caltech.edu/detn_db/html/
- 16 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
- 17 Endo T, Fujiwara T. A simplified analysis on a pulse detonation engine mode. *Trans Jpn Soc Aeronaut Space Sci*, 2002, 44(146): 217–222
- 18 Korobeinikov V P, Levin V A, Markov V V, et al. Propagation of blast wave in a combustion gas. *Astronaut Acta*, 1972, 17(4-5): 529–537
- 19 Shu C W, Osher S. Efficient Implementation of essentially non-oscillatory shock-capturing schemes II. *J Comput Phys*, 1989, 83: 32–78
- 20 Steger J L, Warming R F. Flux vector splitting of the inviscid gasdynamic equations with application to finite-difference methods. *J Comput Phys*, 1981, 40: 263–293

Study on the chemical reaction kinetics of detonation models

LIU YunFeng* & JIANG ZongLin*

The State Key Laboratory of High Temperature Gasdynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

In this paper, the influences of specific heat ratio, the modification term in the detailed reaction kinetics, and the activation energy on the properties of chemical reaction kinetics of detonation models are studied. The results first demonstrate that the temperature power function to modify the chemical reaction rates of detailed chemical reaction kinetics should be replaced by a temperature exponential function, which is produced by the variation of specific heat ratio during the reaction process, physically. A new overall one-step detonation model with variable specific ratio and gas constant is proposed to improve the property of Arrhenius law. Two dimensional numerical simulations with this new model are conducted, and the detonation cell sizes are in agreement with experimental results quantitatively.

detonation, arrhenius law, overall detonation model, detailed chemical reaction kinetics

PACS: 47.40.Rs, 82.33.Vx, 02.60.Cb

doi: 10.1360/132011-265