

热爆炸临界参数的新算法

秦承森 段庆生

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

摘要 根据变分原理, 提出了计算热爆炸临界 F-K 参数的新算法。计算结果表明, 这是一种精确度高、计算量小的方法。

关键词 计算方法 临界参数 热爆炸

中图分类号 O643.2

1 引言

在含能材料中, 当化学反应放热速率超过系统向环境散热速率时, 系统温度升高; 如果散热速率与放热速率相等, 则系统将处于一个恒定的温度分布状态; 如果化学反应放热速率及其增长都超过散热速率及其增长, 系统温度将加速上升, 最终发生爆炸。含能材料的热爆炸是其热安全性研究中的重要课题之一。

在定态热爆炸理论中^[1,2], 无量纲的热爆炸方程为:

$$\begin{cases} \nabla^2 \theta + \lambda f(\theta) = 0 & (\vec{r} \in \Omega) \\ \frac{\partial \theta}{\partial n} + \beta \theta = 0 & (\vec{r} \in \partial\Omega) \end{cases} \quad (1)$$

式中: 无量纲温度 $\theta = E(T - T_0)/(RT_0^2)$, E 为活化能, T 为温度, T_0 为参考温度, R 为摩尔气体常数; $\lambda = Q A a^2 E \exp(-E/RT_0)/(k R T_0^2)$, Q 为单位质量含能材料化学反应放热量, A 为指前因子, a 为系统特征长度, k 为反应物的传热系数; $f(\theta) = \exp[\theta/(1 + \epsilon\theta)]$, 无量纲活化能的导数 $\epsilon = RT_0/E$; $\partial/\partial n$ 为沿边界外法向的导数; Biot 数 $\beta = \alpha a/k$, α 为环境传热系数; $\vec{r}$ 为无量纲空间坐标; Ω 为含能材料占据的空间; $\partial\Omega$ 为系统边界。

方程(1)的解 $\theta(\vec{r}, \lambda)$ 对参数 λ 的响应曲线如图 1 所示, 其中 $\theta_{\max} = \max |\theta(\vec{r}, \lambda)|$ 。曲线中的每一个点代表给定 λ 值的一个定态解 $\theta(\vec{r}, \lambda)$ 。下标“i”表示点火临界状态, 下标“e”表示熄火临界状态, 响应曲线在此两点为转点型分岔点。当 $\lambda < \lambda_i$ 时, 系统处于 $\theta_{\max} < \theta_i$ 的低温稳定态; 当 $\lambda = \lambda_i$ 时, 系统处在一个不稳定态, 只要有扰动存在, 系统的温度将急剧上升, 跃升到 $\theta_{\max} > \theta_e$ 的高温状态, 即系统将发生爆炸或点火, 状态 (θ_i, λ_i) 是方程解集的转点型分岔点, θ_i 所代表的解 $\theta(\vec{r}, \lambda_i)$ 称为点火临界状态, λ_i 称为点火临界 F-K 参数; 当 $\lambda > \lambda_i$ 时, 系统没有低温定态解, 即使初始温度很低, $\theta_0 \ll \theta_i$, 由于系统内部能量积累, 温度迅速上升, 最终将跃到高温状态—— $\theta > \theta_e$ 。曲线段, 即 $\lambda > \lambda_i$ 时, 系统将发生爆

炸或点火。同样,如果系统初始处于高温状态,且 $\theta_{\max} > \theta_e$, $\lambda < \lambda_e$, 则系统不可能维持在稳定的高温状态,由于能量的损耗,它将迅速降温,使系统稳定在 $\theta < \theta_e$ 的低温曲线段,这就会熄火。

由于临界状态是方程(1)解集的分岔点,是一个极不稳定的状态。因此,使用差分方法数值求解方程(1),并令 λ 逐渐趋近 λ_i 值,以此获得点火临界状态解和准确的 λ_i 值时,固有的数值扰动(它是由微分变成差分造成的)会产生数值计算不稳定性,使数值解的准确性降低。使用逐点逼近的差分方法计算平板问题,热爆炸临界 F-K 参数的误差可达 6%。为了得到准确度较高的数值解和临界参数,1979 年 Kordylewski^[3] 将方程(1)和它的分岔方程:

$$\begin{cases} \nabla^2 u + \lambda f(\theta)u = 0 \\ \frac{\partial u}{\partial n} + \beta u = 0 \end{cases} \quad (2)$$

变成非定常方程(其中 $f(\theta) \equiv \frac{df}{d\theta}$),并附加一个关于 λ 的非定常方程联立求解, $t \rightarrow \infty$ 时的解和参数 λ 值就是精确的临界状态数值解和点火临界 F-K 值。这个方法虽然使计算量增加很多,却可以得到较准确的 λ_i 。研究表明,这个方法在 $\beta \ll 1$ 时误差较大,且推广到形状较为复杂的系统,计算费用昂贵。因此,寻求经济而又准确的计算临界状态和参数的数值算法是热爆炸理论研究的一个重要课题。

本文依据变分原理^[4]提出一些计算方案,并给出一些计算结果。与精确数值解比较,本文提出的计算方法是准确的和经济的。

2 变分原理

在文献[4]中,使用临界状态和参数是定态方程解的分岔点的特性,给出了关于临界状态和参数的变分原理。

设泛函

$$J[\varphi, \psi] = - \frac{\int_{\Omega} \psi \nabla^2 \varphi \, dv}{\int_{\Omega} \psi f(\varphi) \, dv} \quad (3)$$

其中,可取函数在边界 $\partial\Omega$ 上满足条件:

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi}{\partial n} + \beta \varphi = 0 \\ \frac{\partial \psi}{\partial n} + \beta \psi = 0 \end{cases}$$

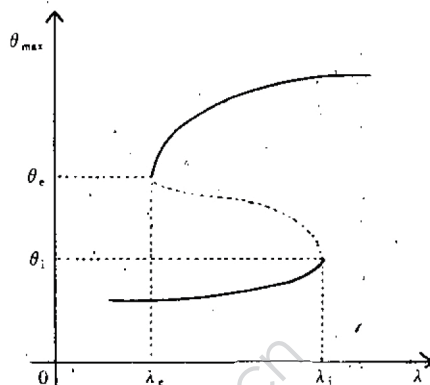


图1 $\theta_{\max}$ - λ 曲线

Fig.1 $\theta_{\max}$ - λ curve

则热爆炸临界状态是泛函 $J[\varphi, \psi]$ 的极值曲线, 其中极值曲线 φ 满足定态方程(1), $\varphi \equiv \theta$, 极值曲线 ψ 满足分岔方程(2), $\psi \equiv u$ 。泛函的极大值是点火临界 F-K 参数 λ_i , 即 $\lambda_i = J_{\max}$, 泛函的极小值是熄火临界 F-K 参数 λ_e , 即 $\lambda_e = J_{\min}$, 而泛函一阶变分与二阶变分均为零的点 ($\delta J = \delta^2 J = 0$) 为转点状态, 即点火临界点与熄火临界点重合为一个点的状态, 此时系统将不可能有点火或熄火现象出现, 其泛函值 J_{tr} 为转点 F-K 参数 λ_{tr} , $\lambda_{tr} = J_{tr}$ 。

3 基于变分原理的计算方法

根据上述变分原理, 适当选取可取函数系列, 则可以将变分的极值问题转化为函数的极值问题。通过求解一系列特征值和代数方程组, 可以准确求出临界 F-K 参数和临界状态, 从而避免了数值计算的不稳定性, 大幅度降低了数值计算误差。

令 Φ_k 为特征值问题

$$\begin{cases} \nabla^2 \Phi + \mu \Phi = 0 & (\vec{r} \in \Omega) \\ \frac{\partial \Phi}{\partial n} + \beta \Phi = 0 & (\vec{r} \in \partial\Omega) \end{cases} \quad (4)$$

对应于特征值 μ_k 的特征函数。由于 ∇^2 是自伴算子, 它的所有特征函数 Φ_k 组成完备正交系, 因此, 原则上, 任何函数都可以表示为 Φ_k 的线性组合。

我们选可取函数 φ, ψ 具有如下形式:

$$\begin{cases} \varphi = \sum_{j=1}^n a_j \Phi_j \\ \psi = \sum_{j=1}^n b_j \Phi_j \end{cases} \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

其中, a_j, b_j 是待定常数。

将表达式(5)代入泛函(3)式, 则泛函 J 转化为以 a_j, b_j 为变量的函数:

$$J[a_1, a_2, \dots, a_n; b_1, b_2, \dots, b_n] = \frac{\int_{\Omega} \left(\sum_{j=1}^n b_j \Phi_j \right) \left(\sum_{j=1}^n a_j \Phi_j \mu_j \right) dv}{\int_{\Omega} \left(\sum_{j=1}^n b_j \Phi_j \right) f \left(\sum_{j=1}^n a_j \Phi_j \right) dv} \quad (6)$$

注意到 Φ_j 的正交性,

$$\int_{\Omega} \Phi_k \Phi_j dv = \delta_{kj} \quad (7)$$

则(6)式化为:

$$J[a_1, a_2, \dots, a_n; b_1, b_2, \dots, b_n] = \frac{\sum_{j=1}^n a_j b_j \mu_j}{\int_{\Omega} \left(\sum_{j=1}^n b_j \Phi_j \right) f \left(\sum_{j=1}^n a_j \Phi_j \right) dv} \quad (8)$$

根据变分原理, 有极值条件:

$$\begin{cases} \frac{\partial J}{\partial a_j} = 0 \\ \frac{\partial J}{\partial b_j} = 0 \end{cases} \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (9)$$

使用(8)式,它化为下面的方程:

$$\begin{cases} \mu_j b_j - J \int_{\Omega} \left(\sum_{k=1}^n b_k \Phi_k \right) f \left(\sum_{k=1}^n a_k \Phi_k \right) \Phi_j dv = 0 \\ \mu_j a_j - J \int_{\Omega} \Phi_j f \left(\sum_{k=1}^n a_k \Phi_k \right) dv = 0 \end{cases} \quad (10)$$

解特征值问题(4)式,给出 μ_j, Φ_j , 解代数方程组(10)给出 a_j, b_j , 从而得到临界状态 $\theta(\bar{r}, \lambda)$ 及临界 F-K 参数 λ_i 。

4 计算举例与讨论

为了便于比较,我们仅计算无限大平板,无限长圆柱,球形反应自热系统。

显然,可取函数项数目 n 愈大,数值解的准确度愈高,但计算量也相应的增大。在此,我们仅取 $n=1$,即仅使用方程(4)的最小特征值 μ_k 及其相应的特征函数 Φ_k 。

表1列出了 $\epsilon=0$ 和 $\epsilon=0.05$ 时,三种形状点火临界 F-K 值 λ_i , 本文方法计算值以 * 表示, Boddington^[5] 等人使用非定常化方法计算结果以 * 表示。

表2列出了常温环境($\beta \rightarrow \infty$)下,无限大平板在不同活化能(ϵ 不同)时的点火临界 F-K 参数。表中列出了 Shouman^[6] 的一维平板积分解的数值计算值(Δ), Kordylewski^[3] 使用非定常化方法计算的结果($\Delta\Delta$)及本方法计算值(* *)。

已经有文献指出^[7], 非定常化方法在 $\beta \ll 1$ 条件下的计算结果不够准确。在表1中, $\beta=0.01, \epsilon=0$ 条件下的 λ_i 值表明,两种方法的计算值差异较大。下面的简单论证可以说明本文的计算值是更准确的。在 $\beta=0.01$ 时,按 Biot 数的物理意义,它表示系统内部传热能力比环境传热能力大得多,因此,系统内部温度分布接近均匀。而 λ_i 正比于表面散热率而反比于化学能释放率,故 $\lambda_i \propto S/V$ 。对于无量纲量

$$\frac{S}{V} = \begin{cases} 1 & \text{无限大平板} \\ 2 & \text{无限长圆柱} \\ 3 & \text{球} \end{cases} \quad (11)$$

对 $\beta \ll 1$, 应有 $\lambda_{i\text{球}}/\lambda_{i\text{平板}} \approx 3, \lambda_{i\text{柱}}/\lambda_{i\text{平板}} \approx 2$ 。在 $\beta=0.01$ 时,本文的计算结果满足上述关系,而“非定常化”方法计算的 $\lambda_{i\text{柱}}, \lambda_{i\text{球}}$ 明显偏大。

方程(4)的特征值 μ_k 的一个特征是 $\lim_{\beta \rightarrow 0} \mu_k = 0$, 因此,当 $n=1$ 时,由(6)式可知,在 $\beta \rightarrow 0$ 时,按本文方法有 $\lambda_i \rightarrow 0$, 表明本方法的一个特点是,在 $\beta \rightarrow 0$ 时, λ_i 值的计算误差趋于零。即本方法在 β 取值较小时,准确度较高。

本方法的另一个特点是当 λ_i 值接近转点值 λ_n 时,计算准确度提高一个量级。本方法使用的变分原理表明,在 λ_i 处 $\delta J=0$, 而在 λ_n 处 $\delta^2 J=0$, 故在转点处计算 λ_i 值时,误差是更高阶小量 $O(\delta^3 J)$ 。这一点在表2的数据中可以看出。

表 1 本法与文献[5]方法计算结果的比较

Table 1 Results from this method and those from the method in reference [5]

	β			0.01	0.1	1	10	100	10^4	
	平板	λ_i	*	0.003667	0.035590	0.27067	0.728974	0.861182	0.878286	
			**	0.003667	0.035590	0.27066	0.728112	0.859970	0.871104	
$\epsilon = 0$	圆柱	θ_i	*	1.001659	1.015880	1.105026	1.183247	1.186796	1.186839	
				**	1.001664	1.015932	1.106462	1.192602	1.196987	1.197052
		λ_i	*	0.010746	0.075917	0.579167	1.656993	1.963703	2.002820	
				**	0.007339	0.071760	0.575780	1.648320	1.952274	1.991087
	球	θ_i	*	1.002547	1.0024425	1.187856	1.377637	1.386173	1.386272	
				**	1.002494	1.024370	1.189222	1.406748	1.418854	1.418995
		λ_i	*	0.014344	0.111498	0.904281	2.741868	3.259228	3.324217	
				**	0.011015	0.108177	0.901060	2.723495	3.230790	3.295074
	$\epsilon = 0.05$	平板	θ_i	*	1.003075	1.029704	1.254396	1.592216	1.607762	1.607427
					**	1.002995	1.029604	1.254476	1.649336	1.674132
			λ_i	*	0.0038655	0.0375176	0.2854924	0.7702950	0.9101140	0.9282145
					**	0.0038651	0.0375176	0.2854838	0.7695116	0.9090368
圆柱		θ_i	*	1.1162742	1.1322857	1.2331353	1.3248776	1.3291519	1.3291989	
				**	1.1164163	1.1323443	1.2346440	1.3349559	1.3401647	1.3291989
		λ_i	*	0.0077924	0.0757013	0.0607501	1.7512941	2.0768671	2.1219191	
				**	0.0077366	0.0756460	0.6074276	1.7463137	2.0693254	2.1104782
球		θ_i	*	1.1172264	1.1417506	1.1261112	1.5502305	1.5607587	1.5608514	
				**	1.1173413	1.1417483	1.3275119	1.5813634	1.5959050	1.5960748
		λ_i	*	0.0116609	0.1140811	0.9506041	2.9060771	3.4571731	3.5297631	
				**	0.0116112	0.1140351	0.9505926	2.8923474	3.4341695	3.5025407
		θ_i	*	1.1179015	1.1476009	1.4003322	1.8010818	1.8201144	1.8202482	
				**	1.1178995	1.1475783	1.4004284	1.8620599	1.8921695	1.8924959

表 2 本法与文献[3]、[6]计算结果的比较($\beta \rightarrow \infty$, 平板)Table 2 Results from this method and those from the method in reference [3] and [6] ($\beta \rightarrow \infty$, slab)

ϵ		0.005	0.01	0.05	0.10	0.20	0.245
λ_i	Δ	0.883093	0.887803	0.928396	0.988207	1.169790	1.303420
	$\Delta\Delta$	0.881920	0.886640	0.927160	0.986820	1.160180	1.301440
	**	0.881684	0.886408	0.927014	0.987014	1.161176	1.302449

本方法的第三个特点是 λ_i 的计算值准确度较 θ_i 计算值准确度高。设方程(1)和(2)的精确解为 θ 和 u , 则点火临界 F-K 参数的精确值为 $J[\theta, u]$ 。设使用本方法求得的 θ, u 可用近似值 φ, ψ 表示为:

$$\begin{cases} \varphi = \theta + \epsilon_1 \theta_1 \\ \psi = u + \epsilon_2 u_1 \end{cases} \quad (12)$$

其中, $\epsilon_1 \theta_1, \epsilon_2 u_1$ 表示误差, ϵ_1, ϵ_2 为小量, 则临界 F-K 参数的计算误差为:

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= J[\varphi, \psi] - J[\theta, u] \\ &= \frac{\epsilon_1^2}{2} \left(\frac{\partial^2 J}{\partial \epsilon_1^2} \right)_0 + \epsilon_1 \epsilon_2 \left(\frac{\partial^2 J}{\partial \epsilon_1 \partial \epsilon_2} \right)_0 + \frac{\epsilon_2^2}{2} \left(\frac{\partial^2 J}{\partial \epsilon_2^2} \right)_0\end{aligned}\quad (13)$$

其中下标“0”表示量 $\left(\frac{\partial^2 J}{\partial \epsilon_1^2} \right)$, $\left(\frac{\partial^2 J}{\partial \epsilon_1 \partial \epsilon_2} \right)$ 及 $\left(\frac{\partial^2 J}{\partial \epsilon_2^2} \right)$ 在 $\epsilon_1 = 0, \epsilon_2 = 0$ 处取值。比较(12)和(13)式可以看出, 使用变分原理 $\delta J = 0$, 求得的临界 F-K 参数误差是 ϵ_1^2 量级, 而临界温度 θ 的误差是 ϵ_1 量级。仔细研究表 1 所示数值, 并比较 λ_i 与 θ_i 的计算偏差不难验证上述结论。

很明显, 以变分原理为基础的算法在此处都可以使用。对于形状较复杂的系统, 使用有限元法可能更方便。关于使用有限元法计算热爆炸临界参数的问题, 我们将另文讨论。

本文所提出的计算方案也可加以改进。例如, 在函数(5)式中, a_j, b_j 不取为常数而取为待定系数, 则原泛函 $J[\varphi, \psi]$ 就化为以 a_j, b_j 为可取函数的新泛函 $J[a_1, a_2, \dots, a_n, b_1, b_2, \dots, b_n]$, 应用极值原理可导出 a_j, b_j 满足的欧拉方程, 解新的欧拉方程, 也可求得临界 F-K 参数。这个方案较复杂, 但准确度更高。

5 结 论

根据变分原理提出了一个实用的热爆炸临界参数计算方案。在仅取一项可取函数条件下, 无限大平板临界 F-K 参数 λ_i 的最大相对误差为 0.12%, 无限长圆柱为 0.58%, 球体为 0.88%。对于实际工程需要, 仅取一项就可以满足要求, 是一个计算精度较高而经济的计算方法。

本计算方案在 $\beta \rightarrow 0$ 时, λ_i 的计算误差趋于零, 比非定常化方法更准确; 在 $\lambda_i \rightarrow \lambda_u$ 时, 计算精度将提高一个量级; 本方法计算 λ_i 的准确度比计算 θ_i 的准确度更高, 这是应用变分原理的自然结果。

可以预料, 根据变分原理, 热爆炸临界参数的数值计算方法将会有更多的选择余地。

参 考 文 献

- 1 Frank-Kamenetskii D A. Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics. New York, 1969.
- 2 Chamber P L. J. Chem. Phys., 1952, 20: 1759 ~ 1797
- 3 Kordylewski W. Combust. Flame, 1979, 34: 109
- 4 秦承森. 爆炸与冲击, 1991, 11(3): 217 ~ 223
- 5 Boddington T, Feng C-G and Gray P. Proc. Roy. Soc. Lond, 1983, A390: 247
- 6 Shouman A R, Donaldson A B and Tsao H Y. Combust. Flame, 1974, 23: 17
- 7 冯长根. 热爆炸理论. 北京: 科学出版社, 1988.

A NEW METHOD FOR COMPUTING THE CRITICAL PARAMETERS OF THERMAL EXPLOSION

Qin Chengsen Duan Qingsheng

(*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088*)

ABSTRACT Based on the variation principle derived by reference[4], a new method for computing the critical parameters of thermal explosion is presented. The numerical results obtained from this method show a high computational precision and time saving.

KEYWORDS computational method, critical parameter, thermal explosion.



作者简介 秦承森(Qin Chengsen), 研究员, 1965年毕业于哈尔滨军事工程学院, 现在北京应用物理与计算数学研究所从事冲击动力学和爆轰理论研究。力学学会爆炸力学专业委员会会员, 发表论文多篇。曾有三项工作获部委级科技进步二等奖。