

文章编号: 1009-6094(2001)05-0022-06

易燃混合气体爆炸完全基元反应模型数值模拟*

胡湘渝

(北京理工大学爆炸与安全科学国家重点实验室, 北京 100081)

张德良

(中国科学院力学研究所高温气体动力学开放实验室, 北京 100080)

摘要: 采用完全基元反应模型和高精度 ENO 格式对易燃混合气体爆炸过程进行了数值研究。对 H₂/O₂/Ar 混合气体起爆和爆轰波传播过程的数值模拟结果表明, 计算的爆轰波阵面参数和实验相当符合。对爆轰波反应区化学研究的研究表明, 参与反应的不同组分具有不同类型的变化特征, 这些特征为爆炸灾害的预防设计提供了线索。

关键词: 爆炸; 爆轰波; 数值模拟; 基元反应

中图分类号: O381 **文献标识码:** A

1 引言

易燃混合气体爆炸是主要的工业灾害之一, 对于其过程和作用研究是爆炸灾害预防和控制研究的重要方面。易燃混合气体的爆炸过程是一个复杂的物理化学过程, 它包括点火、起爆以及爆轰波和爆炸波在传播中与障碍物的相互作用等过程。在采用数值方法求解这些问题时, 主要要处理好两方面的问题, 一是处理爆炸过程中的强间断, 二是要处理化学反应和能量释放过程。对于第一方面的问题, 20 世纪 70 年代以来各种高精度、可控制耗散和低色散的数值格式的发展, 使得强间断的处理得到很大的发展^[1-5]。对于第二方面的问题, 描述爆炸过程中化学反应的模型通常采用 C-J 模型或简单的 ZND 模型。其中 C-J 模型将爆轰波处理为分隔反应物和产物的强间断而不考虑化学反应的过程, 因而无法描述易燃混合气体爆炸的复杂过程。采用简单的 ZND 模型, 如一阶段模型或二阶段化学反应模型, 虽能解决一些问题且计算量较小, 也允许调整各种参数^[6-8], 然而对于易燃气体混合物爆炸过程不同阶段, 特别是如爆炸的形成和发展等问题中, 能量释放机制并不能采用相同的简单模型描述。因此, 采用能够描述易燃混合气体爆炸过程不同阶段而且无须参数控制的化学模型是有必要的。

2 完全基元反应模型与数值方法

2.1 完全基元反应模型

随着对易燃混合气体基元化学反应认识的深入, 使得描述混合气体爆炸过程中带有复杂中间产物的完整化学反应机制成为可能。比如



表示氢/氧混合气体爆炸生成水的过程。然而, 这一过程可以分解为一系列的基元反应, 描述氢气和氧气分别分解为自由原子, 然后经过一系列链分支反应最后生成水的过程。所有这些链分支反应的组合即基元反应方程组, 可以写为下列一般形式

$$\sum_{i=1}^N V_{ik} X_i = \sum_{i=1}^N V_{ik} X_i \quad (2)$$

其中 V_{ik} 和 V_{ik} 分别为反应物和生成物的物质的量; X_i 为第 i 种组分的化学符号。

各组分的反应生成率 ω 由基元反应的动力学模型给出

$$\omega = M_i \sum_{k=1}^K (V_{ik} - V_{ik}) \left\{ \sum_{i=1}^N \alpha_{ik} C_{X_i} \right\} \left\{ K_{f,k} \prod_{i=1}^N (C_{X_i})^{V_{ik}} - K_{b,k} \prod_{i=1}^N (C_{X_i})^{V_{ik}} \right\} \quad (3)$$

其中 M_i 为第 i 种组分的摩尔质量; $C_{X_i} = \rho_i / M_i$ 为第 i 种组分的物质的量的浓度; α_{ik} 为第三体效应系数, $K_{f,k}$ 和

* 收稿日期: 2001-03-01

作者简介: 胡湘渝(1973-), 男, 博士后, 从事爆炸力学的研究。

基金项目: 国家自然科学基金项目(19872068); 国家高性能计算基金资助项目(00106)

$K_{b,k}$ 分别为正、逆反应的反应常数。

第 k 个反应的正反应常数由 Arrhenius 方程给出

$$K_{f,k} = A_k T^{n_k} \exp\left(-\frac{E_{ak}}{RT}\right) \quad (4)$$

其中 E_{ak} 为第 k 个反应的活化能; R 为普适气体常数; T 为反应温度; A_k 和 n_k 分别为指前系数和温度指数。

第 k 个反应的逆反应常数

$$K_{b,k} = \frac{K_{f,k}}{K_{c,k}}, \quad K_{c,k} = K_{p,k} \left(\frac{P_{\text{am}}}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^N (v_{ik} - v_{ik}')} \quad (5)$$

其中 P_{am} 为标准大气压的值; $K_{c,k}$ 为压力平衡常数, 而

$$K_{p,k} = \exp\left[\sum_{i=1}^N \left\{ (v_{ik} - v_{ik}') \left(\frac{s_i^0}{R_i} - \frac{h_i}{R_i T} \right) \right\}\right] \quad (6)$$

其中 s_i^0 为第 i 种组分的标准状态熵; h_i 为第 i 种组分的比焓, 且有 $R_i = R/M$ 。标准状态熵和比焓和温度的关系可由热化学物性关系给出^[9]。

完全基元反应模型需要和混合气体的流动控制方程组耦合才能描述爆炸过程。通常情况下这些耦合方程组为具有化学反应的多组分 Euler 方程组。若进一步考虑扩散、粘性和传热等输运作用, 则为具有化学反应的多组分 N-S 方程组^[10]。

2.2 数值方法

易燃混合气体爆炸过程控制方程组可以写成以下形式

$$U_t = L(U) + S(U) \quad (7)$$

其中 $L(U)$ 为流动的贡献; $S(U)$ 为化学反应的贡献, 两者相互耦合。本文采用时间分裂方法处理这种耦合过程^[11], 即首先计算流动效应, 得到过渡值 U^{n+1} 。然后“继续”计算, 将化学反应的贡献叠加到 U^{n+1} 上, 最终得到体现整体效应的 U^{n+1} 。

对于流动控制方程来说, 数值计算的时间步长 Δt_{fluid} 要满足 CFL 条件; 对于化学反应方程来说, 化学动力学数值积分的时间步长 Δt_{chem} 要满足精度收敛条件。这两个时间步长一般并不相同, 在许多情况下后者比前者更小, 所以在计算时, 可采取以下方法: 对于同一个流体流动时间步长 Δt_{fluid} , 计算流体流动的贡献, 对于化学反应部分以多步积分, 直到总积分区间为 Δt_{fluid} 的结果作为化学反应的贡献。

求解混合气体爆炸过程中的化学反应方程组是最耗费机时的部分, 因此采用适当阶数的格式精度、效率高、能够自启动、稳定性好且能够处理刚性的方法是优先考虑的数值方法。CHEM EQ 程序和 CHEM KN 程序都是国际上较常用的计算方法^[12, 13]。其中 CHEM EQ 程序计算量更小却能保证二阶精度, 无须计算 Jacobi 矩阵但仍可相当好地处理刚性问题, 是计算混合气体爆炸过程化学反应较好的方法。

由于混合气体爆炸过程中爆轰波、爆炸波等强间断的存在, 流动部分数值计算需要采用高精度计算格式。20 世纪 90 年代以来发展的 ENO 格式^[4, 5, 12] 具有三阶或更高的精度, 能够较好地处理各种间断, 并具有较小的数值粘性, 是首选的计算格式之一。

2.3 温度的处理

在易燃混合气体爆炸过程中, 温度是一个重要参数, 它的变化与流动、化学反应耦合。根据混合气体的热物性参数^[9], 可将温度用下式表示

$$e = H(T, \{\rho_i\}) - P \quad (8)$$

其中 e 为总比内能; H 为总比焓; p 为混合气体压力。

对于流动部分, 可以迭代求解式(8)求解温度。为了提高化学反应的计算精度, 并保持较大的时间步长, 考虑由于反应引起的温度变化是必要的。在本文采用时间分裂方法处理化学反应和流动耦合时, 在化学反应贡献的计算过程中总比内能总保持不变, 因此也可通过迭代求解式(8), 求出对应于各化学反应时间步长 Δt_{chem} 后的新组分浓度的温度。具体的迭代方法采用简单的 Newton-Raphson 法即可。

3 混合气体爆炸数值模拟

为了验证完全基元反应模型和数值方法的可靠性, 本文移植 CHEM EQ 程序并采用具有三阶精度的 ENO 格

式求解具有化学反应的多组分 Euler 方程组, 编制了研究 $H_2/O_2/Ar$ 混合气体爆炸过程的计算机程序。由于爆炸过程的关键是起爆过程和爆轰波传播过程, 因此本文主要研究这两个过程。

3.1 计算条件和初始条件

表 1 反应系统化学反应方程式及正反应常数 ($cm^3 \cdot mole \cdot sec \cdot cal$)^[15]

Table 1 Elementary reactions and parameters of reaction constants

编号	反应式	A_k	n_k	E_{ak}/J
1	$H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$	6.00×10^{14}	0	16 790
2	$O + H_2 \rightleftharpoons H + OH$	1.07×10^4	2.80	5 921
3	$OH + H_2 \rightleftharpoons H + H_2O$	7.00×10^{12}	0	4 400
4	$O + H_2O \rightleftharpoons OH + OH$	1.50×10^{10}	1.14	17 190
5	$H_2 + M \rightleftharpoons H + H + M$	2.90×10^{18}	-1.00	104 330
6	$O + O + M \rightleftharpoons O_2 + M$	6.17×10^{15}	-0.5	0
7	$O + H + M \rightleftharpoons OH + M$	1.00×10^{15}	0	-497
8	$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$	8.80×10^{21}	-2.00	0
9	$H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$	6.76×10^{19}	-1.42	0
10	$HO_2 + H \rightleftharpoons H_2 + O_2$	2.50×10^{13}	0	693
11	$HO_2 + H \rightleftharpoons OH + OH$	2.51×10^{13}	0	1 910
12	$HO_2 + O \rightleftharpoons OH + O_2$	2.00×10^{13}	0	0
13	$HO_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + O_2$	1.20×10^{13}	0	0
14	$HO_2 + HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$	1.82×10^{12}	0	0
15	$H_2O_2 + M \rightleftharpoons OH + OH + M$	3.19×10^{17}	0	47 100
16	$H_2O_2 + H \rightleftharpoons H_2O + OH$	3.20×10^{14}	0	9 000
17	$H_2O_2 + H \rightleftharpoons H + HO_2$	4.79×10^{13}	0	7 950
18	$H_2O_2 + O \rightleftharpoons OH + HO_2$	9.54×10^6	2.00	3 970
19	$H_2O_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + HO_2$	1.00×10^{13}	0	1 800

H_2 和 O_2 以化学当量比混合并用 70% 的 Ar 稀释, 初压 p_0 和初温 T_0 分别为 6.67 kPa 和 298 K。采用 8 种组分, 19 种基元反应模型描述 H_2/O_2 的化学反应机制^[15], 各组分分别为 H_2 , O_2 , O , H , OH , HO_2 , H_2O_2 , H_2O 。具体的基元反应方程式以及正反应常数见表 1。在封闭端有一小段高温、高压区域点火, 迅速引爆混合气体。点火区的参数为 $P_{ign} = 28.0 P_0$, $\rho_{ign} = 5.0 \rho_0$ 和 $T_{ign} = 13.0 T_0$ 。采用这个算例一方面是因为该问题的 C-J 模型有自相似理论解, 另外一方面是因为爆轰管实验通常都采用封闭端起爆的方法, 这方面的实验数据比较多的缘故^[16, 17]。

3.2 流场基本特征和爆轰波阵面基本参数

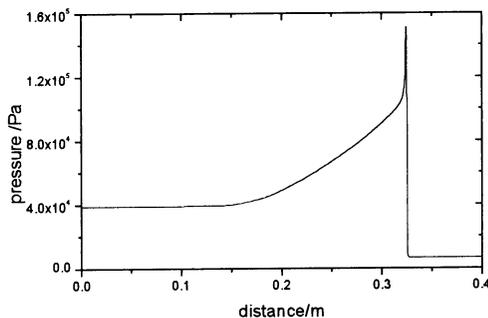


图 1 200 μs 时刻压力分布图
Fig. 1 Pressure profile at 200 μs

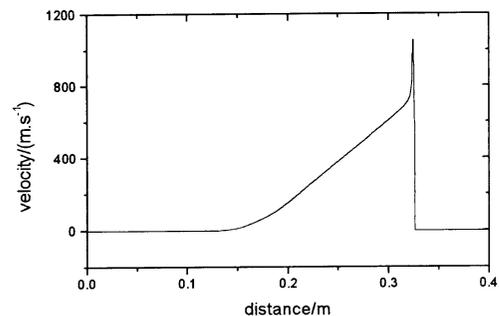


图 2 200 μs 时刻粒子速度分布图
Fig. 2 Velocity profile at 200 μs

图 1、图 2 给出了在 200 μs 时刻爆轰波向右传播的全流场的压力和粒子速度空间分布曲线。从图上可以看出, 前导激波和紧跟在其后的化学反应区构成爆轰波阵面, 然后是稀疏波区, 粒子速度在稀疏波区逐渐降低, 约在爆轰距离的 1/2 处变为 0 并过渡到稳定区, 在稳定区粒子速度为 0 且压力保持不变。这个结果和 C-J 模型的自相似解符合得相当好, 主要差别是给出了 C-J 模型无法描述的爆轰波结构, 即前导激波和化学反应区的状态分布。

本文根据走时曲线拟合正常爆轰速度为 1 615 m/s, 和 Gordon-McBride 程序^[18] 计算的理想 C-J 爆速 1618 m/s 误差很小。气相爆轰波的反应区较长, 根据 C-J 条件可以确定 C-J 面的位置, 并可得到 C-J 爆轰压力 P_{CJ} 约为

93.6 kPa, 这个结果和实验数据^[18]相当接近。计算的前导激波 von Neumann 尖峰的压力约为 $1.62 P_{Cl}$, 比理想 ZND 模型计算的 $1.86 P_{Cl}$ 要低一些。如果以前导激波面到 C-J 面的距离为爆轰波的宽度, 则数值模拟的爆轰波的反应区宽度约为 0.022 m, 比文献^[19]采用定常解得到的计算值 0.012 m 要大, 这可能是因为非定常数值模拟的精度要低一些的缘故。另外, 本文数值模拟不能计算反应诱导区的长度, 这是因为诱导区的长度定常解的值为 2.0×10^{-5} m, 而数值计算的前导激波的宽度和反应诱导区宽度相当, 两者无法分辨的缘故。

3.3 起爆过程

计算表明, 本文数值模拟的起爆过程虽然很快, 但是仍然可以看到清晰的爆炸发展过程。图 3 给出了当时起爆过程的压力分布图, 时间从 $0 \mu s$ 到 $18 \mu s$, 每条曲线间隔 $2 \mu s$, 从图中可以看出, 初始条件产生一个激波和一个波后的高温高压区, 高温高压区迅速点燃混合气体, 形成很高压力, 克服壁面端的稀疏作用, 并逐渐形成爆轰, 由于爆轰在激波后的区域形成, 因此首先形成的爆轰为超压爆轰, 超压爆轰的爆速大于正常爆速, 因此爆轰波阵面很快超过激波阵面, 然后爆压逐渐下降并形成稳定爆轰。

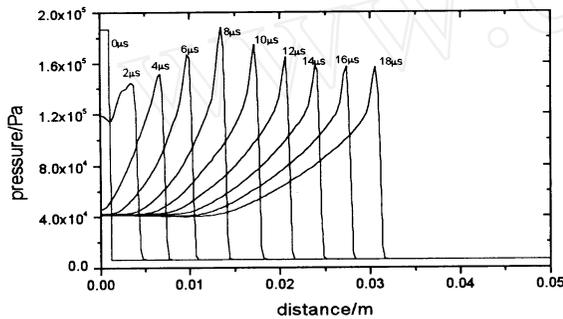


图 3 $\rho_{ign} = 5.0 \rho_0$ 时, 0 到 $18 \mu s$ 的压力分布图
Fig. 3 Pressure profiles at 0~ $18 \mu s$, $\rho_{ign} = 5.0 \rho_0$

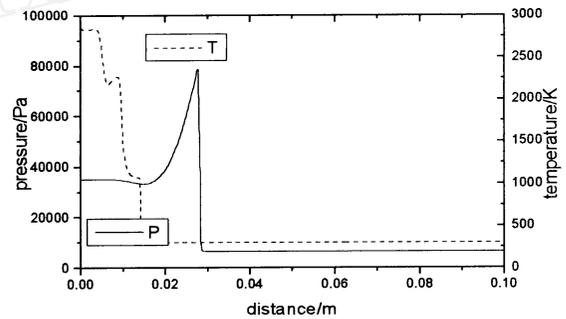


图 4 $\rho_{ign} = 4.7 \rho_0$ 时, $20 \mu s$ 时刻温度和压力分布图
Fig. 4 Temperature and pressure profile at $20 \mu s$, $\rho_{ign} = 4.7 \rho_0$

图 4 给出了当 $\rho_{ign} = 4.7 \rho_0$ 时, 点火后 $20 \mu s$ 时刻的压力和温度复合分布图。从图上可以看出, 前导激波引起的温升很低, 化学反应主要在后部的稀疏区域完成, 即出现前导激波和化学反应区解耦的情况, 根据前导激波阵面到温度曲线导数极值点距离得到的反应诱导区长度为 0.01 m, 这个值远大于爆轰的情况, 并随时间不断增加。从以上分析可以看出, 如果初始条件的高温高压区的点火能量不够大, 则不能起爆, 因此存在起爆临界点火能量。

3.4 化学反应区的组分浓度变化

采用完全基元反应模型的特点是不但可以得到前导激波后的压力、速度、密度和温度的变化过程, 还可以得到爆轰波内参与化学反应的各组分的浓度变化, 即化学能的释放过程。

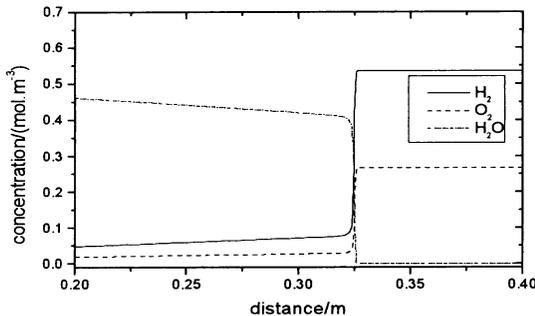


图 5 $200 \mu s$ 时刻 H_2 , O_2 和 H_2O 摩尔浓度分布图
Fig. 5 Concentration of H_2 , O_2 and H_2O at $200 \mu s$

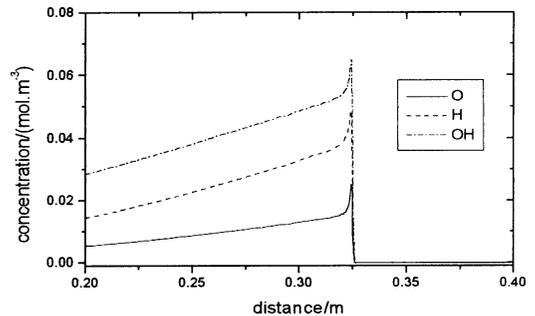


图 6 $200 \mu s$ 时刻 O, H 和 OH 摩尔浓度分布图
Fig. 6 Concentration of O, H and OH at $200 \mu s$

图 5、图 6 和图 7 给出了在 $200 \mu s$ 时刻各组分的浓度分布情况。从图上可以看出, 化学反应主要在前导激波阵面到 C-J 面之间区域的前半部分进行。然而化学反应并没有在 C-J 面完全结束。由于稀疏过程中温度略有降低, 导致化学平衡向生成 H_2O 的方向运动, 并且释放化学能, 但这些能量并不能输送给爆轰波。因此采用完全基元反应模型时, 爆热应当是计算在前导激波阵面到 C-J 面的化学能释放, 这个值显然要比 C-J 模型和理想 ZND 模型要小。

在 H_2/O_2 爆轰的化学反应过程中, 根据浓度变化的量级可以将参与反应的组分分为三类, 各类具有不同变

化特征。第一类为浓度变化最大的 H_2O_2 和 H_2O ,其峰值浓度量级为 10^{-1}mol/m^3 。它们是反应物和主要生成物,快速消耗和生成后在稀疏波区缓慢变化。第二类为浓度变化较小的 OH 、 O 和 H ,其峰值浓度量级为 10^{-2}mol/m^3 。它们迅速达到尖峰后在反应区快速衰减,然后在稀疏波区以缓慢衰减并达到稳定值。第三类为浓度变化最小的 H_2O_2 和 HO_2 。 HO_2 的变化规律虽然和第二类组分变化规律相近,但它的峰值浓度只有 10^{-5}mol/m^3 且衰减更快。 H_2O_2 峰值浓度稍高,为 10^{-4}mol/m^3 ,但衰减速度比 HO_2 还要快,其浓度超过 10^{-5}mol/m^3 的时间只有 $0.6\mu\text{s}$ 左右。以上分析表明,不同组分在爆轰波的化学反应中的特征和起的作用并不相同,甚至有很大差别。在进行爆炸灾害的预防设计时,可以根据这些差别进行优化设计以控制起主要作用的组分和基元反应,达到抑爆和阻爆的作用。

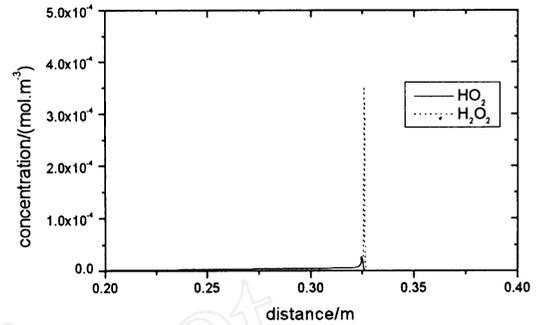


图7 200 μs 时刻 HO_2 和 H_2O_2 摩尔浓度分布图

Fig 7 Concentration of HO_2 and H_2O_2 at 200 μs

4 结论

采用完全基元反应模型和高精度格式,对易燃混合气体 $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (2-1-7)爆炸过程进行了数值模拟研究。计算结果验证了采用完全基元反应模型计算的爆炸过程的可靠性,并同时验证了所采用化学动力学计算方法、差分格式和温度的处理方法。对参与爆炸过程不同化学组分性质的分析结果为爆炸灾害的控制提供了线索。

本文采用的完全基元反应模型基于基元反应,因此反应物的分解、生成物的形成以及一系列的链分支反应的机理和作用过程明晰,在不同条件下的能量转化过程完全由各基元反应自身的特性决定而不需要进行各种经验参数控制。可见,这种化学反应模型更加适合于研究各种爆炸过程问题。

采用完全基元反应模型的问题是计算效率不高,所以对于许多问题仍然希望采用简化的反应模型计算,以提高计算效率。但是,可以通过将采用完全基元反应模型的计算结果与采用简化模型计算结果进行比较的方法改进简化模型或者模型参数,本文对反应区组分分布和特性的分析,有利于这一方面的工作^[20]。

References

- Harten R J. High resolution schemes for hyperbolic conservation laws [J]. Journal of Computational Physics, 1983, 49: 231~303
- Godunov S K. Finite difference method for numerical computational of discontinuous solutions of the equation of fluid dynamics [J]. Matematicheskii Sbornik, 1959, 47: 271~306
- van Leer B. Toward the ultimate conservative difference scheme: a second-order scheme to Godunov's method [J]. Journal of Computational Physics, 1979, 32: 101~136
- Shu W C and Osher S. Efficient implementation of essentially non-oscillatory shock-capturing schemes I [J]. Journal of Computational Physics, 1988, 77: 439~471
- Shu W C and Osher S. Efficient implementation of essentially non-oscillatory shock-capturing schemes II [J]. Journal of Computational Physics, 1989, 83: 32~78
- Schoffel S U and Ebert F. Numerical analysis concerning the spatial dynamics of an initially plane gaseous ZND detonation [J]. Shock Waves, Explosions and Detonations, Prog in Astro and Aero, 1988, 114: 3
- Taki S and Fujiwara T. Numerical analysis of two-dimensional nonsteady detonations [J]. AIAA Journal, 1978, 16: 73~77
- Lefebvre M H. Simulation of cellular structure in a detonation wave [J]. Shock Waves, Explosions and Detonations, Prog in Astro and Aero, 1991, 153: 64
- Stull D R. JANAF Thermochemical Tables, National Standard Reference data series [S]. U. S. National Bureau of Standards No. 37. 2nd Ed. Gaithersburg Press, Maryland, 1971
- Anderson J D and Oran E S. Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics [M]. New York: McGraw-Hill, 1989
- Oran E S and Boris J P. Numerical Simulation of Reactive Flow [M]. New York: Elsevier Press, 1987
- Jiang G S and Shu C W. Efficient implementation of weighted ENO schemes [J]. Journal of Computational Physics, 1996, 126: 202
- Young T R. CHEM EQ-Subroutine for solving stiff ordinary differential equations [R]. AD-A0835545, 1979
- Kee R J. CHEM KN: A general purpose problem independent, transportable Fortran Chemical kinetics code package [R].

- SAND-80-8003, 1989
- 15 Westbrook C K. Hydrogen oxidation kinetics in gaseous detonation[J]. *Combustion Science and Technology*, 1982, 29: 67~81
 - 16 Fickett W and Davis W C. *Detonation*[M]. Berkeley: University of California Press, 1979
 - 17 Nettleton M A. *Gaseous detonation*[M]. London: Chapman and Hall, 1987
 - 18 Gordon S and McBride B J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouget detonations[R]. NASA SP273, 1971
 - 19 Lefebvre M H. Computations of detonation structure: the influence of model input parameter[R]. NRL MR/4404-92-6961, 1992
 - 20 Peters N and Rogg B. Reduced kinetic mechanisms for application in combustion systems Part I: flames[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1993

NUMERICAL SIMULATION OF EXPLOSION OF COMBUSTIBLE GASEOUS MIXTURE WITH DETAILED CHEMICAL REACTION MODEL

HU Xiang-yu

(National Key Laboratory of Explosion and Safety Sciences, Beijing Institute of Technology,
Beijing 100081, China)

and ZHANG De-liang

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The initiation process and the detonation wave of $H_2/O_2/A$ mixture are numerically simulated with detailed chemical reaction model which includes nine species and 19 elementary reactions (Table 1). The one-dimensional governing equations are solved with high-order ENO scheme. The computations of reaction processes are carried out with chemical kinetics solver CHEM EQ, which is coupled by time-splitting method. In order to increase the calculating precision of the reactions, the temperatures of flows are also iterated after each time-step of reaction calculation. A computer code for such process is edited. The simulation shows that gaseous explosion is developed after initiated by a high pressure and high temperature gas pocket at the rigid end of a tube. The initiation process indicates there is an overdriven period before the wave reaches a constant propagation velocity (Fig. 3). The calculated parameters of detonation wave, such as detonation wave velocity, C-J pressure and van Neumann spike pressure, are compared with the results obtained from Gordon-McBride code and experimental data and the agreement between them appears to be good, in general (Figs 1 and 2). However the calculated reaction zone length is much larger than that of steady-state results (Figs 3 and 4). The energy releasing process before and after C-J plane are calculated (Figs 5~7). Results show all species exist in reaction zone and all the species could be classified into three groups by their magnitude of concentration, which seems useful to explosion safety design.

Key words: explosion; detonation wave; numerical simulation; elementary reaction

CLC number: O 381 **Document code:** A

Article ID: 1009-6094(2001)05-0022-06

(Journal of Safety and Environment 2001, Vol 1, No 5)