



青年科学家著作丛书

冯长根 著

热点火理论

吉林科学技术出版社

青年科学家著作丛书

热 点 火 理 论

冯长根 著

吉林科学技术出版社

内 容 提 要

本书主要讨论热“非自动”(即有外能量作用时)点火的理论及其现状。全书共有 3 章。内容包括半无限大区域的热点火理论; 有限区域的热点火理论; 渐近分析方法(摄动方法)及其在热点火理论中的应用。在阐述热点火理论时, 注意介绍了数学、物理学以及非线性科学上最新的概念和方法, 书末附有一个实用程序。

本书可供从事燃烧学、爆炸物理学、化学动力学、传热学、力学、热物理学以及化工、煤炭、矿业、国防、航空、航天、消防、环保、安全工程等有关科技领域的研究、教学、设计、管理人员及大专院校师生、研究生学习参考。

祖国的希望 未来的曙光

——寄语青年科技工作者

王大珩

翻开吉林科学技术出版社送来的《青年科学家著作丛书》书目及作者名单，一个个自强好学，勇于探索创新的青年人仿佛就在眼前，使我欣慰，感到后生有望。所以在《丛书》编辑出版之际，我很乐于借此机会，同广大青年科技工作者讲几句共勉的话。

这些年来，一大批在五星红旗下诞生，成长起来的年轻科技工作者崭露头角，在面向国民经济主战场的应用研究和在基础科学以及高技术研究等诸多方面取得优异成就，有的跻于国际领先地位，或达到国际先进水平，有的填补国内空白，这些成果对推动科学技术进步，发展国民经济起到了重要作用。为鼓励青年科技工作者的科学研究和发明创造，中国科学技术协会、中国科学院分别设立了青年科技奖和青年科学家奖，规定每两年评选一次。首届青年科技奖评出94名，首届青年科学家奖评出25名，他们是从全国数以百万计的青年科技工作者中层层遴选出的佼佼者。

在此基础上，经过中国科协和中国科学院的推荐，吉林科学技术出版社编辑出版首届部分获奖者的著作，并获得长白山学术著作出版基金的资助，这对

广大青年科技工作者是很大的鼓舞。出版社关心青年科技工作者的成长是值得赞扬的。

当今，在激烈的国际竞争中，重要的是看一个国家的综合国力，而其中重要的一个方面是科学技术的进步，所以各国都把科学技术作为推动经济发展和社会进步的重要手段。我国是一个拥有十一亿人口的大国，经济还很落后。但是我们有志气、有能力振兴中华，立足于世界民族之林。实现这样的宏愿，要靠我们几代人的艰苦奋斗。中国科学技术的兴旺发达要靠我们老中青科技工作者团结合作，但归根到底要靠你们青年人。长江后浪推前浪，一代更比一代强。党和人民把国家的前途、民族的命运寄托在你们青年人身上，正如江泽民同志所说：“你们是祖国希望所在，是中国未来的曙光。”

我们这些人都已年逾古稀，要你们接好班，要有理想、有志气。一个人也好，一个民族也好，都要有一点精神，要有使命感，要有民族自尊心，要为国家、为民族争口气，奋发向上，勇于进取；作为优秀的青年科技人才，除业务上有突出成就外，还要有不计名利、无私奉献的高尚精神，现在尤其要提倡这种精神，还要有求实的科学态度，尊重知识，尊重他人的劳动；你们还要发扬中华民族的美德，那就是要有集体主义精神，要团结协作，自力更生，艰苦奋斗，不屈不挠地去拼搏，满怀希望，开拓未来！

1990年2月

前 言

本书是作者前一著作(《热爆炸理论》,科学出版社,1988)的姐妹篇。

在《热爆炸理论》一书中,详细讨论的是关于热爆炸(又称“热自燃”)的理论,亦即关于放热化学反应和放热系统的热“自动”点火的理论。本书则讨论热“非自动”点火的理论。热爆炸理论和热点火理论的基本区别,在于前者只考虑系统本身热量的产生和散失,环境(或外界)的影响被综合成一个环境温度(它具有通常室温那样的量值)及其影响,而后者则考虑在外界能量(环境温度也可能有很高的量值)的作用下,系统点火时的特征及相应的参数。由此可见,热点火理论所涉及的点火现象,是这样的现象:这些现象将涉及热释放和热传播(“热”输入和热散失)的机理,但不考虑扩散等其他因素的影响。在描述具有固相反应的系统的点火过程(例如航天火箭发动机的点火)时,热点火理论应用得最为广泛,一些文献中称为“固相理论”。

第一个描述热点火问题的是苏联已故著名科学家 Ya.B. Zeldovich (J. Expt. Theor. Phys. USSR, 9(1939) 1530)。他将热爆炸稳定理论扩展到了壁面具有不同温度的平板容器,并在这种系统中确定了热点火临界条件。类似的方法后来不仅在点火理论中,而且在热爆炸理论中得到了进一步的发展。R.J. Seeger (Proceedings of a Symposium on Large-Scale Digital Calculating Machinery, Harvard University Press, Cambridge, 1948) 第一次计算

了点火时的非稳定温度场。他利用电子计算机对半无限大空间热点火方程进行了数值积分，结果得到了点火物质中不同时刻的温度分布。后来，G.B.Cook (Proc. Roy. Soc. London, A246 (1958) 154) 和B.L. Hicks (J. Chem. Phys., 22 (1954) 414) 进行了更多的计算。他们的计算涉及到各种不同参数对点火延滞时间的影响。这些文献中提出的非稳定热点火模型为热点火问题更进一步的研究提供了基础。从这以后，已经发表了很多文章。这些文章不是发展了热点火理论，就是用实验实现了其中的一部分理论结果。

热点火理论具有很强的应用性，作者的前一著作已经指出了这些领域，例如，燃烧学、化学动力学、爆炸物理学、传热学、力学、热物理学以及航天、航空、能源、煤炭、矿业、化工、冶金、国防、消防、环保、安全工程等。

本书共3章。书中不仅反映了热点火理论的基本内容，也详细反映了作者的工作，其中包括作者攻读博士学位时在导师(P. Gray和T. Boddington)指导下得到的但没有写入前一著作的理论成果以及作者近年来在科研中(与国内外同事合作)得到的一些新成果。这些构成了前二章和第三章第一节。第三章所介绍的渐近分析方法是当前学术界广泛应用的一种有效方法。把这一部分内容另辟一章写入本书是为了集中反映这一方法及其在本领域中成功的应用，以便进一步扩大其应用范围，使读者有可能从这一方法得益而获得更多的学术成果。

在此，作者希望表达对朱鹤荪教授(北京理工大学校长)、马宝华教授、徐更光教授、劳允亮教授(北京理工大学)的感激。他们对作者不断的鞭策和鼓励，使作者在1983年底回国工作后不断得到学术上的进步。作者特别感激陈福梅教授(北京理工大学)，她是作者涉入热爆炸和热点火研究的启蒙先生，也是作者的研究生导师。作者回国以后，在科研和教学上，得到了中国科协，霍英东教育基金会，英国皇家学会和王宽诚教育

基金会，国家自然科学基金会，中国科学院和北京市科协的关怀、奖励和资助，在此表示衷心感谢。

本书的写作得到了长白山学术著作出版基金会以及吉林科学技术出版社的大力支持与资助。在写作过程中，也得到了杜志明、曾庆轩两位同志的帮助。本书中引用了大量文献资料，涉及许多中外学者，借此向他们表示衷心感谢。

作者水平有限，书中如有错误，欢迎读者指正。

冯长根

1990年春节

于北京理工大学

目 录

第 1 章 半无限大区域的热点火理论	(1)
1.1 半无限大区域热点火基本理论	(1)
1.2 具有复杂加热机理的热点火理论	(19)
1.3 热点火理论中其他的考虑和问题	(42)
1.4 热点火理论的实验与应用	(50)
第 2 章 有限区域的热点火理论	(58)
2.1 有限区域热点火基本理论	(58)
2.2 有限区域平板反应物的热点火	(75)
2.3 有限区域圆柱反应物的热点火	(115)
第 3 章 热点火渐近理论	(213)
3.1 渐近分析法	(213)
3.2 大活化能渐近分析法	(261)
附录 一个计算临界值的计算机程序	(319)
参考文献	(327)
主要符号表	(338)

第 1 章

半无限大区域的热点火理论

1.1 半无限大区域热点火基本理论

1.1.1 基本模型及数学描述

1. 基本模型

就物理及物理化学性质而言，热点火基本理论的基础见于关于点火的最简单的模型中。这个模型所考虑的基本特性如下：

(1) 由点火所导致的化学反应仅仅在初始物质被加热的那一层(即表面附近)中进行。加热层的厚度被认为远远小于物体表面曲率半径和物体大小。这样就可把被点火的物质形象地看作具有平展表面的半无限大空间。我们把这种情况称为半无限大区域的热点火，相应的理论称为半无限大区域的热点火理论。

(2) 除了化学反应，物质中没有体积热源，对该物质的加热只通过表面而进行。物体在加热区域保持不动，并且没有相变。但对环境的热惯性没有特别要求。热源的作用可借助表面条件予以确切表达。但热源的作用时间比点火延滞期要长。

(3) 点火时反应物质的转变率很低, 因此, 化学动力学规律可以由“零级”反应描述 (即不考虑反应物质的消耗, 认为反应物浓度是一个常数)。

(4) 物质的整体物理性质 (导热系数 λ 、密度 ρ 、热容 c_p)、化学性质 (活化能 E 、指前因子 K_0 、反应热 Q) 以及加热条件在整个点火过程中保持不变 (都是常数)。

对于更为复杂的现象, 比如不考虑这四个条件中的某一点, 也将在本书有关章节中论述。

2. 物理模型的数学描述

描述上述基本物理模型的方程是能量守恒方程:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q K_0 e^{-E/RT}, \quad 0 \leq x \leq \infty \quad (1.1.1)$$

初始条件

$$t = 0, \quad T = T_i$$

式中 T —温度, t —时间, x —离开坐标原点的距离, T_i —初始温度, R —气体常数, 上式的详细推导参见文献[1,2]。

热点火理论只考虑这样的情况, 在这些情况中化学反应在温度为初始温度 T_i 时不很剧烈, 即点火延滞期远小于温度为 T_i 时的热爆炸绝热延滞期^[2]

$$t_{ad}(T_i) = \frac{RT_i^2}{E} \frac{c_p \rho}{Q K_0} e^{E/RT_i} \quad (1.1.2)$$

表面处 ($x=0$) 的条件可能是多种多样的, 随着加热机理的不同而不同。在基本理论中, 主要考虑的是以下两种边界条件 ($x=0$):

$$(a) \quad T_s = T_0 = \text{常数}.$$

这个条件表示表面温度 T_s 是一个常数 T_0 ($T_0 > T_i$); 热流在表面上随时间而减小。

$$(b) \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_s = q_0 = \text{常数}.$$

这个条件表示通过表面的热流 $-\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$ 是一个常数 q_0 ；表面温度随时间而升高。

根据Frank-Kamenetskii的热自燃理论^[2,3]，通常考虑下面的无量纲量：

$$\theta = (T - T_*) / (RT_*^2/E) \quad (\text{无量纲温度}) \quad (1.1.3a)$$

$$\rho = x/x_* \quad (\text{无量纲坐标}) \quad (1.1.3b)$$

$$\tau = t/t_{ad}(T_*) \quad (\text{无量纲时间}) \quad (1.1.3c)$$

这里 T_* 是一个标量点火温度，它由其他的一些考虑所决定（在下面讨论）；

$$x_* = \left(\frac{RT_*^2}{E} - \frac{\lambda}{QK_0} e^{E/RT_*} \right)^{1/2}$$

是一个关于化学反应区宽度的尺度； $t_{ad}(T_*)$ 是温度为 T_* 时的绝热热爆炸延滞期，由式 (1.1.2) 计算。

根据上述无量纲参数，占据半无限大区域平板模型的点火方程 (1.1.1) 可写为如下无量纲形式

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho^2} + \exp[\theta/(1 + \varepsilon\theta)] \quad (1.1.4)$$

初始条件为

$$\tau = 0, \quad \theta = -\theta_i$$

边界条件为

$$\rho \rightarrow \infty, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho} \rightarrow 0$$

$$\rho = 0, \quad (a) \quad \theta = \theta_0 \quad \text{或} \quad (b) \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho} = -\sigma.$$

在热点火基本理论中主要的相似准则是参数 θ_i （称为无量纲初始温度）

$$\theta_i = (T_* - T_i) / (RT_*^2/E) \quad (1.1.5)$$

对于点火，与热爆炸的情况相反， θ_i 总是大于零。 θ_i 越大，

点火特性越显著。与热爆炸理论中的情况相似, $e = RT_*/E$ (无量纲活化能) 是一个修正值^[2, 3], 通常考虑它的极限情况 $e = 0$ (称为指数近似)。参数 θ_* 和 σ_*

$$\theta_* = (T_* - T_*) / (RT_*^2/E) \quad (\text{无量纲表面温度})$$

$$\sigma_* = (q_* \alpha_*/\lambda) / (RT_*^2/E) \quad (\text{无量纲表面热流})$$

并不是重要的相似准则, 因为它们的数量级取决于温度 T_* 。

顺便指出, 文献中有时也应用其他的无量纲量, 例如^[4, 5]

$$\theta' = RT/E$$

$$\rho' = \alpha(RQK_*/\lambda E)^{1/2}$$

$$\tau' = t(RQK_*/c\rho E)$$

使用这种无量纲量的缺点, 在一篇处理“热点”热爆炸问题的文献^[6]中进行了讨论。在本书的其他地方, 还要引入其他的或类似的无量纲方法, 将分别在适当的章节讨论。

在热点火理论中, 数学计算的目的是要决定物质中非稳定温度场, $\theta(\rho, \tau, \theta_i)$ 以及过程的一些特性参数, 例如, 点火延滞期 τ_{ign} , 在点火时刻以前从热源获得的总热量 ω_{ign} , 等等。 τ_{ign} 是通过点火物质中最高温度 θ_m 和时间 τ 关系曲线上相当高的 $\dot{\theta}_m$ 值所对立的时间来确定的。 ω_{ign} 可根据加热条件的不同, 用不同的方法定义。下面的定义是最常用的一个, 尽管不很严格:

$$\omega_{ign} = \int_0^\infty [\hat{\theta}(\rho, \tau_{ign}, \theta_i) + \theta_i] d\rho \quad (1.1.6)$$

这里 $\hat{\theta}$ 是在其他条件相同的情况下, 当被加热的物质是化学惰性物时相应的点火问题的解。

1.1.2 热点火基本问题

1. 恒定表面温度情况下的点火

表面温度 T_* 是一个标量温度尺度, 它控制化学反应进程。

使用无量纲的量, 对于恒定表面温度的情况, 则有 $\theta_s = 0$ 。

图1.1是由式 (1.1.4) 的计算机数值积分而获得的非稳定温度场的特性曲线 (根据文献

[7]的数据而画)。该图对应于无量纲表面温度 $\theta_s = 0, \theta_i = 10, \varepsilon = 0.03$ 的情况。从图1.1可以看出, 点火过程经历两个阶段, 在第一阶段($\tau < \tau^*$), 化学反应并不显著, 被点火物质主要被由环境通过表面传递的热量而加热, 即该物质的行为特点仿佛它是化学惰性的。在这一阶段, 一个逐渐加热的表面层在物体中形成了。参数 τ^* 可以称为自加热酝酿期。在第二阶段($\tau > \tau^*$), 化学反应放出的热量变得重要起来, 一个逐渐加强的“自加热”加热层出现了。在这种情况下, 表面处的

热流改变了它的方向, 即该物体外的介质由加热源变成了吸热源。此时有一个热波离开表面, 它的波幅由于热量的释放而增加, 热点火发生在离开表面一定距离的地方。

Cook〔4〕, 以及Averson, Barzykin和Merzhanov〔7〕用计算机计算了这种情况下的点火延滞期, 文献〔7〕中报道了自加热酝酿期 τ^* 和点火延滞期 τ_{ig} 对无量纲初始温度 θ_i 的依赖关系, 当 θ_i 取值5~30时, 这一关系可以由下列简单插值公式代替:

$$\tau = 0.20\theta_i(\theta_i + b) \quad (1.1.7)$$

计算 τ^* 时 $b = 5$, 计算 τ_{ig} 时 $b = 8$ 。式(1.1.7)与Cook〔4〕获得的

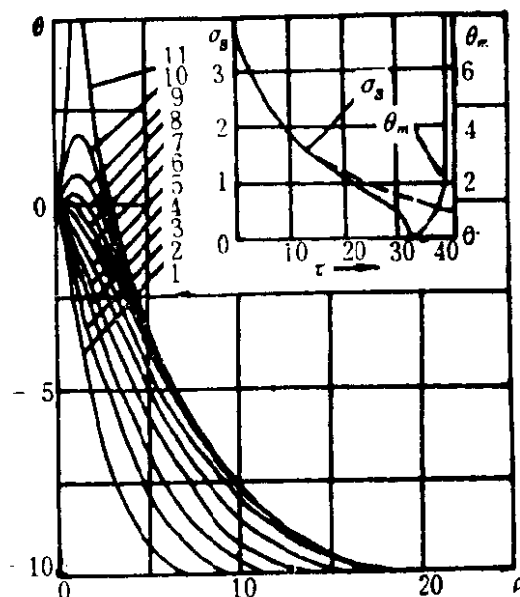


图1.1 被点火物质中的温度分布
($\theta_s = 0, \theta_i = 10, \varepsilon = 0.03$)

图中序数表示不同的时刻 τ :

1, 4.2; 2, 8.4; 3, 12.6;
4, 18.9; 5, 24.2; 6, 30.2;
7, 33.6; 8, 35.7; 9, 37.8;
10, 38.3; 11, 38.9

虚线表示惰性物体的加热

数据具有很好的一致性。

利用有量纲的量, t_{ig} 的公式是

$$\ln \frac{t_{ig}}{T_s - T_i} = \frac{E}{RT_s} + \ln \left[0.2 \frac{c_s \rho}{QK_s} \left(\frac{T_s - T_i}{RT_s^2/E} + b \right) \right] \quad (1.1.8)$$

在分析点火延滞期 t_{ig} 和表面温度 T_s 的关系时, 可以假设 θ_i 是 T_s 的弱函数, 那么式 (1.1.8) 可以写成

$$\ln \frac{t_{ig}}{T_s - T_i} = \frac{C_1}{T_s} + C_2 \quad (1.1.9)$$

这里 C_1 和 C_2 是常数。这是一个具有很大实用意义的直线方程。

值得注意的是在本问题中, 表面温度 $T_s = \text{常数}$, 那么, t_{ig} 就不依赖于导热系数 λ 。当 t_{ig} 保持不变时, 导热系数 λ 越大, 在 t_{ig} 时间内受到加热的层越厚; 还值得一提的是, 当采用相似理论对系统进行量纲分析时, 不用求解方程也得到了同样的结果。

从非稳定导热理论〔8〕, 可得到在点火时刻以前被加热层从热源获得的总热量 ω_{ig} 的表达式为

$$\omega_{ig} = 2\theta_i (t_{ig}/\pi)^{1/2} \quad (1.1.10)$$

Liñán 和 Williams〔9〕也分析了这个经典热点火问题。他们采用的方法在于把活化能当作一个大的参数 (称为大活化能近似法)。他们的研究进一步证实了在从加热向点火的转变阶段, 在反应区中出现一个逐渐发展的温度峰 (参见图1.1)。在第3章中将详细介绍他们的方法及结果。

2. 恒定热流情况下的点火

缺乏对系统中具体温度的了解是这一情况的主要特点, 而温度决定了在本问题的条件下点火时的化学反应速率。表面温度持续不断地增加, 但是在什么样的温度下, 化学反应就变得

重要了，这是事情发生前并不知道的。

将 $T_s(t)$ 曲线拐点的值 T_b 作为标量温度尺度 T_* 是方便的（因为拐点是由化学反应导致的）。即，可由下述条件决定 T_*

$$\begin{aligned}\dot{\theta}_s(\tau_*, \sigma_*, \theta_i, \varepsilon) &= 0 \\ \ddot{\theta}_s(\tau_*, \sigma_*, \theta_i, \varepsilon) &= 0\end{aligned}$$

或

$$\sigma_* = \sigma_*(\theta_i, \varepsilon)$$

式中 τ_* 是 τ 的临界值。

根据 Averson、Barzykin 和 Merzhanov^[10] 的计算， $\sigma_*(\theta_i, \varepsilon)$ 的相互依赖关系很薄弱，可以假定

$$\sigma_* \approx \text{常数}$$

换句话说，计算 T_* 时，可以假定外界热源流入的热流速率和化学反应释放热速率之间有一个确定的关系。根据这些作者的数据

$$\sigma_* = q_* \left(\frac{E}{RT_b^2} \cdot \frac{1}{\lambda Q K_s} e^{E/RT_b} \right)^{1/2} \approx 4.2 \quad (1.1.11)$$

根据式 (1.1.11) 可知点火的标量温度尺度随加热强度的增加而增加。Vilyunov 和 Sidonsky^[11] 假定

$$\sigma_* = (2)^{1/2}$$

给出的 T_* 值与式 (1.1.11) 很相近。

在点火理论中，标量温度尺度的选择是很重要的。如果把一个非点火过程特性曲线上的温度作为标量温度尺度，就不可能合理地考虑 $\varepsilon = 0$ 的极限情况（即指数近似），此时点火特性曲线更强烈地依赖于 ε 的具体值。对这一点，第2章还要进行讨论。

图1.2是式(1.1.4)在 $\sigma_* = 4.2$ 时经计算机数值积分后得到的非稳定温度场特性曲线。其他的参数值为 $\theta_i = 10$, $\varepsilon = 0$, 和 $\theta_s = \text{常数}$ 的情况相反，本情况中在被加热物质中没有温度极大值，最大温度（但并不是数学意义上的极大值），出现在表面

处。由分析可以看出，在这种情况下，点火历程分为两个部分，分界线在 $\tau = \tau_b$ 。其中 τ_b 定义如下

$$\tau_b = [t/t_{ad}(T_*)]_{T-T_b}$$

Price 和他的合作者^[12]以及 Averson、Barzykin 和 Merzhanov^[10]计算了点火特性曲线。根据文献^[10]，在 $\theta_i = 5 \sim 30, \sigma_o = 4.2$ 范围内计算的结果可由下列插值公式代替：

$$\tau_{ign} = 0.026\theta_i(\theta_i + 12) \quad (1.1.12)$$

ω_{ign} 的表示式为

$$\begin{aligned} \omega_{ign} &= \sigma_o \tau_{ign} \\ &= 4.2 \tau_{ign} \end{aligned} \quad (1.1.13)$$

Price 和他的合作者^[12]利用式 (1.1.1) 计算了点火过程，没有利用标量温度尺度和无量纲的量。因此，为研究点火规律，他们不得不进行大量的计算。对文献^[12]的结果利用前面介绍的无量纲量进行处理，表明这些结果用式 (1.1.11) ~ (1.1.13) 表达是很合适的。在文献^[10]中给出了这样的比较结果。

t_{ign} 的表达式可以以式 (1.1.9) 的形式表达，式中 T_o 应由 T_b 代替。

分析 t_{ign} 和 q_o 的关系是很有意义的。由式 (1.1.11) 和 (1.1.12) 可以得到

$$t_{ign} = 0.46c_o \rho \lambda (T_b - T_i)^2 \left[1 + \frac{12RT_b^2/E}{T_b - T_i} \right] q_o^{-2} \quad (1.1.14)$$

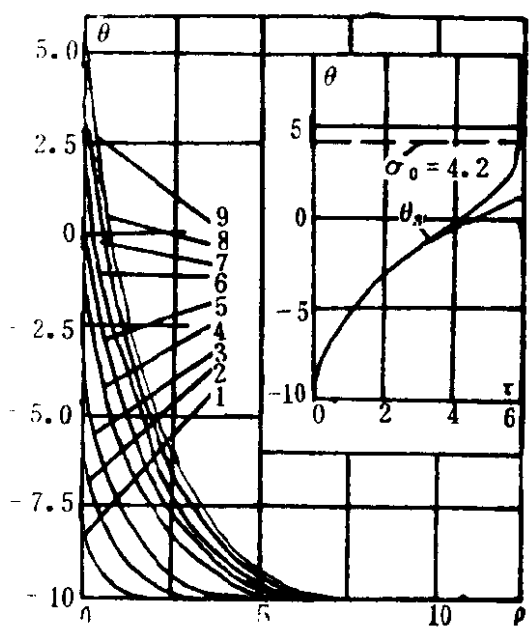


图1.2 被点火物质中的温度分布
($\sigma_o = 4.2, \theta_i = 10, \varepsilon = 0$)
图中序数表示不同的时刻 τ ：
1, 0.22; 2, 0.80; 3, 1.60;
4, 3.04; 5, 3.84; 6, 4.64;
7, 5.40; 8, 5.74; 9, 5.896
虚线表示惰性物体的加热