

单个碳粒燃烧的活化能近似逼近解*

谢 定 国

(浙江大学力学系, 1986年2月27日收到)

摘 要

本文把活化能近似逼近方法应用于单个碳粒在静止高温气体中的燃烧问题。对非均相反应 $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ 和 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ 及处于平衡态下的气相反应 $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ 都加以了考虑。研究发现碳粒的燃烧过程主要在扩散极限阶段完成, 但在加热阶段与扩散极限阶段之间有四个短暂但相当复杂的阶段。本文还举例对活化能近似逼近解法与精确的数值解法进行了比较, 比较结果令人满意。

符 号 说 明

$A = A(k)$	k 的函数, $k(1 - \bar{c}_p(1 - \exp[-k])^{-1})$	P	压力
A_{or}	$A(k_{or})$	q_r	碳粒的辐射通量
C_1	反应 I 的指数前因子	Q_r	无量纲的辐射通量, 见方程(2.4)
C_2	反应 II 的指数前因子	r	径向坐标
c_p, \bar{c}_p	碳粒表面气体的比热及其无量纲量 c_p/c_s	r_p	碳粒半径
c_s	碳粒的比热	r_{p0}	碳粒的初始半径
$D = D(k)$	k 的函数, $k(\exp[-k]\bar{c}_p(1 - \exp[-k])^{-1} + E)$	R	无量纲的碳粒半径, 见方程(2.4)
D_{or}	$D(k_{or})$	$\hat{R}_1, \bar{R}_1, \tilde{R}_1$	分别为点火阶段, 点火后阶段, 火焰面外移阶段相应于 R 的伸展变量
E	k 的函数, 见方程(3.4)	s_1	过渡的扩散极限阶段相应于 τ 的变换变量
h_s, \tilde{h}_s	碳粒的焓及其无量纲量 $h_s/c_s T_\infty$	s_2	扩散极限阶段相应于 τ 的变换变量
h_p, \tilde{h}_p	碳粒表面气体的焓及其无量纲量 $h_p/c_s T_\infty$	T_p	碳粒温度
$h_\infty, \tilde{h}_\infty$	无穷远处气体的焓及其无量纲量 $h_\infty/c_s T_\infty$	T_{p0}	碳粒初始温度
k	无量纲的碳粒失重速率 $m_p r_p / \eta_\infty$	T_∞	无穷远处的气体温度
k_1, k_2	分别为反应 I 和反应 II 对 k 的贡献	T_{a1}, T_{a2}	反应 I, II 的活化温度
k_{or}	火焰面从碳粒表面分离时的 k	T_{i1}, T_{i2}	反应 I, II 的点火温度
k_d	扩散极限限制下可能达到的最大的 k	t	时间
m_p	碳粒表面单位时间单位面积内的质量流	$Y_{1p}, Y_{2p}, Y_{3p}, Y_{4p}$	碳粒表面气体内 O_2, CO_2, CO, N_2 的质量分数
		$\tilde{y}_{1p}, \tilde{y}_{2p}$	碳粒表面气体内原子氧和原子碳的质量分数

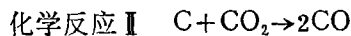
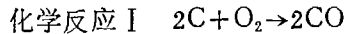
* 蔡树棠推荐。

$\bar{\eta}_{1\infty}, \bar{\eta}_{2\infty}$	无穷远处气体内原子氧和原子碳的质量分数	(3.5)
希腊字母		
ϵ_1, ϵ_2	反应 I, II 的 AEA 展开参数, 见方程(3.7)	σ Stefan-Boltzmann 常数
η_∞	无穷远处的气体粘度	τ 无量纲时间, 见方程(2.4)
λ_1, λ_2	参数, 见方程(3.11a)和(3.21a)	τ_{i1}, τ_{i2} 反应 I, II 点火时的 τ
μ_i	表示 1 克 j 种气体内含元素 i 的克数, $j=1, 2, 3$ 分别表示 O_2, CO_2 和 CO ; $i=1, 2$ 表示氧元素和碳元素	τ_{cr} 火焰面分离时的 τ
$\bar{\mu}, \bar{\mu}', \bar{\mu}, \bar{\mu}'$	μ_{ij} 的各种组合, 分别为 $\mu_{12}/\mu_{22}, \mu_{13}/\mu_{23}, \mu_{12} - (\mu_{13}\mu_{22}/\mu_{23}), (\mu_{12}\mu_{23}/\mu_{22}) - \mu_{13}$	$\hat{\tau}, \bar{\tau}, \bar{\tau}_2$ 分别为点火阶段, 点火后阶段, 火焰面外移阶段相应于 τ 的伸展变量
ρ_s	碳粒密度	θ 碳粒的无量纲温度, 见方程(2.4)
ϕ_r	与辐射有关的无量纲参数, 见方程	θ_{i1}, θ_{i2} 反应 I 和 II 的无量纲点火温度, 见方程(3.8)
		θ_{cr} 火焰面分离时的 θ 值
		ξ 无量纲的径向坐标 r/r_p
		ξ_f 火焰面的无量纲径向坐标
		$\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$ 分别为 O_2, CO_2, CO, N_2 的生成热
		$\tilde{\Delta}_i (i=1, 2, 3, 4)$ Δ_i 的无量纲量 $\Delta_i/c_i T_\infty$

一、引言

活化能近似逼近方法 (Activation Energy Asymptotics) 简称作 AEA 方法是层流燃烧理论近年来的新发展。根据 Arrhenius 公式, 无量纲的化学反应速率可写成 $C \exp(-T_a/T)$ 这种形式。这里 $C \gg 1$ 是一个很大的无量纲因子, T_a 是活化温度, T 是温度。对于燃烧这种化学反应形式, 通常有 $T_a/T \gg 1$, 故指数因子是一个小量, 而 C 通常是个大量, 反应速率则是一个大量与一个小量的积。现在引进一个临界温度参数 $T_i = T_a/\ln C$, 这样无量纲的反应速率可写成 $\exp[(T_a/T_i)(1 - T_i/T)]$ 这种形式。现在我们可以容易地决定反应速率的量级。由于 $T_a/T_i \gg 1$ 是个大量, 当 $T < T_i$ 时, 反应速率是小量, 当 $T > T_i$ 时反应速率是个大量, 而 $T = T_i$ 时则为单位量级。此外, 这里的 $T_i/T_a \ll 1$ 则是一个近似逼近分析合适的展开参数。当然 AEA 方法应用于各种具体问题时还需应用各种变换和技巧, 但其实质概略地来讲就是如此。

AEA 方法已经被应用于各种不同的问题, 有兴趣的读者可以参考有关的论文和专著^[1-10]。Kassoy 和 Libby^[11](1982) 首先把 AEA 方法应用于气相反应冻结情况下单个碳粒的燃烧, 他们只考虑了 $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ 这个非均相反应。本文则将把 AEA 方法应用于气相反应处在平衡态状况下的单个碳颗粒燃烧, 并将考虑如下二个非均相化学反应:



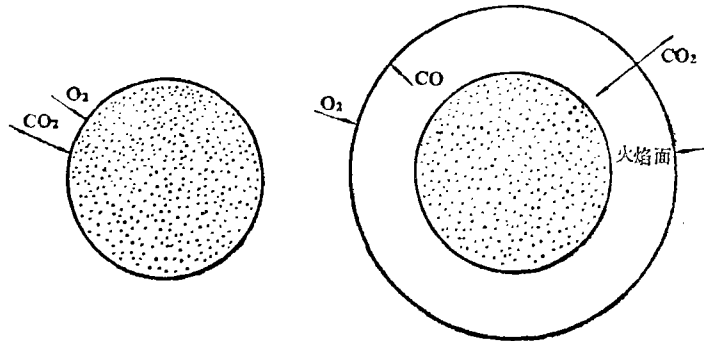
气相反应则是处于平衡态下的一氧化碳进一步氧化 $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ 。

现假定有一个密实的球状碳颗粒, 其尺寸大小仍在煤粉范围内, 突然浸入有氧、一氧化碳、二氧化碳、氮气组成的静止高温气体中。本文将特别强调如何用 AEA 方法来揭示这个碳粒从加热, 点火, 到火焰层从颗粒表面分离直至扩散控制燃烧阶段整个燃烧过程的演变与发展。由于 AEA 方法的半解析性质, 它比纯粹的数值解更适合于描绘这个过程和揭示在这个过程中各种因素之间的相互作用和过程演变的机理。而对于单个碳粒燃烧过程的进一步了解有助于我们进一步理解在燃烧器中煤粉的燃烧, 并进而改善有关的数学模型。

二、火焰面假设和结果方程

我们将不在此重复一些基本的分析，在参考文献[12]，[13]中对此有详尽的讨论。为了方便读者理解本文以下的分析，我们扼要地叙述一下火焰面假设。

我们假定气相反应 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ 十分迅速，局部平衡态在反应区域内处处成立。并且平衡常数 $K_e = Y_2 / (Y_1^2 Y_3)$ 是个大数，则著名的火焰面模型成立。这个化学反应可用一个数学上的面来表示，在面上反应物 CO ， O_2 相遇生成 CO_2 。如图 1 所示，当碳颗粒温度较低时生成的 CO 较少，因此火焰面附在颗粒表面；当温度升高时，火焰面从表面分离。在碳粒表面与火焰面之间只有 CO 和 CO_2 ，在火焰面外面则只有 CO_2 和 O_2 。向外扩散的 CO 在火焰面上遇到向里扩散的 O_2 进一步氧化，生成物 CO_2 则同时向里向外扩散。



(a) 火焰面附着于碳粒表面时的情况 (b) 火焰面从碳粒表面分离时的情况

图 1 火焰面模型示意图

通过对碳粒表面传热和传质的分析，我们得到描述碳粒的失重速率、温度和半径历史的如下方程：

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{3}{R^2} \left[-k(\bar{h}_r - \bar{h}_s) - Q_r R + \frac{k(\bar{h}_\infty - \bar{h}_r) \exp[-k]}{1 - \exp[-k]} \right] \quad (2.1)$$

$$\frac{dR}{d\tau} = -\frac{k}{R} \quad (2.2)$$

$$k = \frac{C_1 Pr_r Y_{1r}}{\eta_\infty} \exp\left[-\frac{T_{a1}}{T_r}\right] + \frac{C_2 Pr_r Y_{2r}}{\eta_\infty} \exp\left[-\frac{T_{a2}}{T_r}\right] \quad (2.3)$$

其中 τ ， R ， θ ， Q_r 分别为无量纲的时间、半径、温度和辐射输送系数，定义如下：

$$\tau = \frac{\eta_\infty t}{\rho_s r_{p0}^2}, \quad R = \frac{r_p}{r_{p0}}, \quad \theta = \frac{T_p}{T_\infty}, \quad Q_r = \frac{q_r r_{p0}}{\eta_\infty c_s T_\infty} \quad (2.4)$$

k 是无量纲的失重速率，定义作 $m_p r_p / \eta_\infty$ 。 $\bar{h} = h / c_s T_\infty$ 是气体的无量纲焓， \bar{h}_r ， \bar{h}_∞ 是它在碳粒表面处和无穷远处的值。 $\bar{h}_s = h_s / c_s T_\infty$ 则是碳粒的焓。 Y_{1r} ， Y_{2r} 是碳粒表面气体中 O_2 和 CO_2 的质量分数。 Y_{1r} ， Y_{2r} ， \bar{h}_r 是 k 的函数，它们的计算要求解出颗粒周围流场内不同气体的分布。运用火焰面假设可求出这些函数的分析表达式。为了简洁的原因，我们将在下一节中再在 k 的表达式中代入这些关系式。

三、活化能近似逼近解

方程(2.1)~(2.3)原则上可用标准的微分方程积分程序和超越方程求解程序求解。其初始条件为 $\tau=0$ 时 $\theta=\theta(0)$ 和 $R=1$ 。但AEA方法因为它的半解析特性更令人感到兴趣。为了更

方便地使用这个近似逼近方法, 兹将方程(2.1)~(2.3)改写成如下形式:

$$\theta'(\tau) = \frac{3}{R^2} (A\theta + D + \phi_r R(1 - \theta^4)) \quad (3.1)$$

$$R'(\tau) = -\frac{k}{R} \quad (3.2)$$

$$k = \begin{cases} \epsilon_1 \exp\left[-\frac{1}{\epsilon_1} \left(\frac{\theta_{i1}}{\theta} - 1\right)\right] R((\bar{y}_{1\infty} + \hat{\mu}(1 - \bar{y}_{2\infty})) \exp[-k] - \hat{\mu}) \\ \quad + \frac{\epsilon_2}{\mu_{22}} \exp\left[-\frac{1}{\epsilon_2} \left(\frac{\theta_{i2}}{\theta} - 1\right)\right] R(1 - (1 - \bar{y}_{2\infty}) \exp[-k]) \quad (\text{当 } k \leq k_{cr} \text{ 时}) \\ \frac{\epsilon_2}{\bar{\mu}} \exp\left[-\frac{1}{\epsilon_2} \left(\frac{\theta_{i2}}{\theta} - 1\right)\right] R((\bar{y}_{1\infty} + (1 - \bar{y}_{2\infty})\bar{\mu}) \exp[-k] - \bar{\mu}) \\ \quad (\text{当 } k \geq k_{cr} \text{ 时}) \end{cases} \quad (3.3a)$$

其中 $A = A(k) = k(1 - \bar{c}_p(1 - \exp[-k])^{-1})$

$$D = D(k) = k(\exp[-k] \bar{c}_p(1 - \exp[-k])^{-1} + E)$$

$$E = \begin{cases} \bar{J}_s \left(1 - \frac{\bar{J}_2}{\bar{J}_s \mu_{22}}\right) \quad (\text{当 } k \leq k_{cr} \text{ 时}) \\ \bar{J}_s + \left(\frac{\bar{\mu} \bar{J}_2}{\bar{\mu}} - \frac{\hat{\mu} \bar{J}_3}{\mu'}\right) + \frac{\exp[-k] Y_{1\infty}}{1 - \exp[-k]} \left(\frac{\bar{J}_3}{\mu'} - \frac{\bar{J}_2}{\bar{\mu}}\right) \quad (\text{当 } k \geq k_{cr} \text{ 时}) \end{cases} \quad (3.4)$$

$$\phi_r = \frac{\sigma r_{p0}}{\eta_{\infty} c_s} T_{\infty}^3 \quad (3.5)$$

这里 $A(k)$ 和 $D(k)$ 只是为了书写方便而引进的, E 和 ϕ_r 则是与传热和辐射有关的参数. k_{cr} 是个临界的失重速率, 当 $k > k_{cr}$ 时火焰面从碳粒表面分离, 其值由下式决定:

$$k_{cr} = -\ln \frac{\hat{\mu}}{\bar{y}_{1\infty} + \hat{\mu}(1 - \bar{y}_{2\infty})} \quad (3.6)$$

小参数 ϵ_1 和 ϵ_2 则由下式决定:

$$\epsilon_1 \exp\left(-\frac{1}{\epsilon_1}\right) = C_1 \frac{Pr_{p0}}{\eta_{\infty}}, \quad \epsilon_2 \exp\left(-\frac{1}{\epsilon_2}\right) = C_2 \frac{Pr_{p0}}{\eta_{\infty}} \quad (3.7)$$

他们将分别作为展开参数用来描述化学反应 I 和化学反应 II. 尽管它们的实际值将由上式来决定, 但在逼近分析时, 不妨假定它们足够小. θ_{i1} 和 θ_{i2} 是二个临界温度, 稍后我们将会发现它们分别是二个非均相化学反应的点火温度. 在下一节我们将会看到 $\theta_{i1} < \theta_{i2}$, 因此化学反应 I 将先于化学反应 II 点火. θ_{i1} , θ_{i2} 与小参数 ϵ_1 和 ϵ_2 的关系由下式表示:

$$\theta_{i1} = \frac{\epsilon_1 T_{a1}}{T_{\infty}}, \quad \theta_{i2} = \frac{\epsilon_2 T_{a2}}{T_{\infty}} \quad (3.8)$$

以下我们将分六个阶段对碳粒在静止高温气体中的燃烧过程进行描述和分析:

(1) 加热阶段

当一个室温的碳粒突然浸入高温氧化气体时, 在开始阶段颗粒的温度小于 θ_{i1} , 因此失重速率 k 是一个可以忽略掉的小量. 碳粒将类似一个惰性粒子在高温气体中被加热, 直至粒子温度达到 θ_{i1} , 化学反应 I 点火为止.

在这个阶段, 由于 $\theta(0) < \theta < \theta_{i1}$, 所以 $k \approx 0$, $R \approx 1$, 方程(3.1)可简化成

$$\theta'(\tau) = 3(\bar{\sigma}_p(1-\theta) + \phi_r(1-\theta^4)) \quad (3.9)$$

这个方程描绘的正是一个空间均匀分布的惰性球体在热传导和热辐射下的温度响应。

从方程式(3.9)还可以得到一个重要的信息: 如果 $\theta_{i1} \geq 1$, 颗粒温度将不能被加热到点火温度, 点火就不会发生。在这个意义上 $\theta_{i1} = 1$ 就近似地给出了使碳粒点火的最低气体温度 $T_{\infty \min} = T_{a1^*}$, 当然由于方程(3.9)是近似逼近的结果, 因此实际计算出的点火温度将比这个近似决定的温度稍低一点。颗粒点火的时间 τ_{i1} 可由下式得到

$$\tau_{i1} = \int_0^{\theta_{i1}} \frac{d\theta}{3(\bar{\sigma}_p(1-\theta) + \phi_r(1-\theta^4))}$$

(2) 点火阶段

时间 $\tau = \tau_{i1}$ 这个邻域是碳粒的点火阶段, 精确地讲是化学反应 I 的点火阶段。在这个阶段失重速率 k 开始迅速增长, 已不再是一个可以忽略的小量。 θ 则离开惰性颗粒的升温曲线有了更迅速的增长。为了描述这个重要的但瞬息即逝的阶段我们引进如下的变量变换:

$$\theta = \theta_{i1}(1 + \epsilon_1 \hat{\theta}_1 + \dots) \quad (3.10a)$$

$$R = 1 - \epsilon_1 \hat{R}_1 \quad (3.10b)$$

$$\tau = \tau_{i1} + \epsilon_1 \hat{\tau} \quad (3.10c)$$

其中 $\hat{\theta}_1$, \hat{R}_1 , $\hat{\tau}$ 是伸展变量, 它们的引入有利于我们详细地观察 θ , R , k 在这个阶段内的变化。

由方程(3.3a)我们得到 $k = \epsilon_1 Y_{1\infty} \exp[\hat{\theta}_1]$ 。这实际上是一级近似, 为了简明起见, 我们这里没有用近似等号 \approx , 在以下的分析中我们也将如此, 不再另加说明。把 $A(k)$ 和 $D(k)$ 在 $\theta = \theta_{i1}$ 处适当展开, 由方程(3.1), (3.2)和(3.10), 我们得到下列近似方程:

$$\hat{\theta}'_1(\hat{\tau}) = 3(\bar{\sigma}_p(1-\theta_{i1}) + \phi_r(1-\theta_{i1}^4))/\theta_{i1} = \lambda_1^2 \quad (3.11a)$$

$$\hat{R}'_1(\hat{\tau}) = Y_{1\infty} \exp[\hat{\theta}_1] \quad (3.11b)$$

这里 λ_1^2 是为了符号使用上的方便而引入的。

我们很容易就可以得到这个方程组的下列解:

$$\hat{\theta}_1(\hat{\tau}) = \lambda_1^2 \hat{\tau} \quad (3.12a)$$

$$\hat{R}_1(\hat{\tau}) = (Y_{1\infty} \exp[\lambda_1^2 \hat{\tau}]) / \lambda_1^2 \quad (3.12b)$$

$$k(\hat{\tau}) = \epsilon_1 Y_{1\infty} \exp[\lambda_1^2 \hat{\tau}] \quad (3.12c)$$

我们注意到失重速率在点火阶段随时间呈指数增长, 这应该是意料之中的。当 $\hat{\tau} = \ln(1/\epsilon_1) / \lambda_1^2$ 时

$$\hat{\theta}_1 = \ln\left(\frac{1}{\epsilon_1}\right)$$

$$\theta = \theta_{i1} \left(1 + \epsilon_1 \ln\left(\frac{1}{\epsilon_1}\right) \right)$$

$$k = Y_{1\infty} \sim O(1)$$

在这时点火阶段的内层解已不再适合, 燃烧过程进入了下一个阶段。

(3) 点火后阶段

这个阶段的特征是失重速率 k 由于化学反应 I 受扩散极限的限制由指数式的迅速增长开

始趋向平稳。同时因为点火阶段和本阶段都十分短促，碳粒还没显著氧化，因此颗粒半径基本没有缩小。对这个短促阶段，我们需要用另一个内层伸展解来进行描述。

由上一阶段的考虑，我们引入下列变量变换：

$$\theta = \theta_{i1} \left(1 + \epsilon_1 \ln \frac{1}{\epsilon_1} + \epsilon \bar{\theta} \right) \quad (3.13a)$$

$$R = 1 - \epsilon_1 \tilde{R}_1 \quad (3.13b)$$

$$\tau = \tau_{i1} + \left(\epsilon_1 \ln \frac{1}{\epsilon_1} \right) / \lambda_1^2 + \epsilon_1 \bar{\tau} / \lambda_1^2 \quad (3.13c)$$

把它们代入方程(3.1)~(3.3)，则得到

$$\bar{\theta}'_1(\bar{\tau}) = -\frac{3}{\lambda_1^2 \theta_{i1}} [A(k)\theta_{i1} + D(k) + \phi_r(1 - \theta'_{i1})] \quad (3.14a)$$

$$\tilde{R}'_1(\bar{\tau}) = k / \lambda_1^2 \quad (3.14b)$$

$$k \approx k_1 = \exp[\bar{\theta}_1] [(\bar{y}_{1\infty} + \hat{\mu}(1 - \bar{y}_{2\infty})) \exp[-k] - \hat{\mu}] \quad (3.14c)$$

请注意，在这个阶段碳粒的温度是在 $\theta = \theta_{i1}(1 + \epsilon_1 \ln(1/\epsilon_1))$ 这个邻域内，为了保证这个阶段的分析有效，必须有不等式 $\theta_{i2} > \theta_{i1}(1 + \epsilon_1 \ln(1/\epsilon_1))$ 。其物理意义是在这个阶段内，化学反应 II 还没有点火，化学反应速率 k 主要是由于化学反应 I 的贡献。稍后，我们会看到有关的实验数据能满足这个不等式。

方程(3.14a)~(3.14c)必须数值求解，其解必须与点火阶段的解相接合，故我们要求：

$$\bar{\theta}_1\left(\bar{\tau} \rightarrow -\ln \frac{1}{\epsilon_1}\right) = -\ln \frac{1}{\epsilon_1}, \quad \tilde{R}_1\left(\bar{\tau} \rightarrow -\ln \frac{1}{\epsilon_1}\right) = 0$$

当 $\bar{\tau}$ 增大时， $\bar{\theta}_1$ 将不受限制地增长，并达到 $\ln(1/\epsilon_1)$ ，此时由(3.14c)得到下式

$$\frac{(\bar{y}_{1\infty} + \hat{\mu}(1 - \bar{y}_{2\infty})) \exp[-k] - \hat{\mu}}{k} = \frac{1}{\exp[\bar{\theta}_1]} \rightarrow \epsilon_1$$

即
$$k \rightarrow k_{cr} + O\left(\frac{\epsilon_1}{\hat{\mu}}\right)$$

这表明燃烧过程达到了反应 I 的扩散极限，此时

$$\bar{\theta}'_1(\bar{\tau} \rightarrow \infty) = \omega^2 \equiv \frac{3}{\lambda_1^2 \theta_{i1}} [A_{cr}\theta_{i1} + D_{cr} + \phi_r(1 - \theta'_{i1})]$$

式中 $A_{cr} = A(k_{cr})$, $D_{cr} = D(k_{cr})$ 。 $\omega^2 > 0$ 则给出了对 AEA 方法适用范围的另一个限制。再假设不等式 $\theta_{i2} > \theta_{i1}(1 + 2\epsilon_1 \ln(1/\epsilon_1))$ 成立，这表明甚至反应 I 开始进入了扩散极限阶段，反应 II 还未点火。这个不等式至关重要，是 AEA 方法能分别给出 k_1 , k_2 的解析表达式的先决条件。

(4) 过渡的扩散极限阶段

碳粒燃烧过程进入这个阶段，呈现出系列复杂现象。非均相反应 II 最终将在这个阶段点火，并导致总反应速率摆脱临时的扩散极限的束缚开始增长，火焰面则从碳粒表面分离而向外移动。

为了更好地揭示这一阶段各种现象的本质我们把反应 I 的速率重新写成如下形式：

$$k_1 = \epsilon_1 \exp\left(-\frac{1}{\epsilon_1} \left(\frac{\theta_{i1}}{\theta} - 1\right)\right) R \exp[-k_2] (\bar{y}_{1\infty} + \hat{\mu}(1 - \bar{y}_{2\infty})) \cdot (\exp[-k_1] - \exp[-(k_{cr} - k_2)]) \quad (3.15)$$

我们可以看出由于右面的最后一个因子的限制, 当 θ 增长时, k_1 不可能无限地增长, 而只能接近 $(k_{cr} - k_2)$ 这个值. k_{cr} 反映了在 $k_2 = 0$ 时反应 I 的扩散极限, 而 k_2 是反应 II 的速率. 这表明在这个阶段, 化学反应 I 受反应物的扩散和化学反应 II 的双重制约. 当 k_1 接近 $(k_{cr} - k_2)$ 时, 方程(3.15)可以写成如下启发性的形式:

$$\frac{k_1}{k_{cr} - k_2} = 1 - \left[\epsilon_1 \hat{\mu} R \exp\left(-\frac{1}{\epsilon_1} \left(\frac{\theta_{i1}}{\theta} - 1\right)\right) \right]^{-1} \quad (3.16)$$

请注意只要右边第二项足够小, 我们就可以认为此式是方程(3.15)很好的近似. 如果我们需要第二项象 ϵ_1 一样小, 则可以得到

$$\theta = \theta_{i1} \left(1 + 2\epsilon_1 \ln \frac{1}{\epsilon_1} \right)$$

当 θ 达到这个值时, 表明燃烧过程已经进入了过渡的扩散极限阶段.

由(3.3b)和(3.16)可以得到关于 k 和 k_2 的如下表达式:

$$k = k_{cr} - (k_{cr} - k_2) \left[\epsilon_1 \hat{\mu} R \exp\left(-\frac{1}{\epsilon_1} \left(\frac{\theta_{i1}}{\theta} - 1\right)\right) \right]^{-1} \quad (3.17)$$

$$k_2 = \frac{\epsilon_2}{\mu_{22}} \exp\left(-\frac{1}{\epsilon_2} \left(\frac{\theta_{i2}}{\theta} - 1\right)\right) R (1 - (1 - \bar{y}_{2\infty}) \exp[-k_{cr}]) \quad (3.18)$$

可以看出尽管在这个阶段 k 受扩散极限的限制, 但 k_2 根本不受 k_{cr} 的限制. 随着 θ 的增长, k_2 将达到 k_{cr} , 此时 k_1 将为零, $k = k_1 + k_2 = k_{cr}$. 至此我们成功地求出了 k_1 和 k_2 的解析表达式, 从而揭示了它们在过渡的扩散极限限制下, 相互作用, 此消彼长的现象.

在这个阶段内合适的变量变换和相应的方程由下列式子给出:

$$\tau = \tau_{i1} + s_1/k_{cr} \quad (3.19a)$$

$$R = (1 - 2s_1)^{\frac{1}{2}} \quad (3.19b)$$

$$\frac{d\theta}{ds_1} = \frac{3}{k_{cr}(1 - 2s_1)} \left[A_{cr}\theta + D_{cr} + \phi_r(1 - 2s_1)^{\frac{1}{2}}(1 - \theta^4) \right] \quad (3.19c)$$

$$k = k_1 + k_2$$

其中 k_1 和 k_2 分别由(3.16)和(3.18)式计算. 利用初始条件 $R(s_1 \rightarrow 0) = 1$, $R(s)$ 方程已经积分一次. 方程(3.19c)可利用近似的初值条件 $\theta(s_1 = 0) = \theta_{i1}$ 数值求解.

(5) 火焰面的外移阶段

这个阶段的主要特征是火焰面开始从碳粒表面外移, 直至一个相对于碳粒表面固定的位置上. 火焰面外移的机理可概述如下: 当 $k = k_{cr}$ 时, 全部扩散到碳粒表面的氧气都用来与 CO 反应生成 CO_2 , 没有氧气可与碳反应生成 CO, 即化学反应 I 完全停止, 而反应 II $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ 却不受氧扩散的限制继续增长. 气相反应的火焰面由于有更多的 CO 生成并向外扩散也随之脱离碳粒表面外移, 外移的火焰面为 O_2 和 CO 的反应提供了扩大的反应面, 生成更多的 CO_2 , 反过来又促进了反应 II, 推动火焰面继续外移, 直至气相反应受到氧气、二氧化碳扩散的限制而不再增长, 火焰面也稳定在一个对于碳粒相对固定的位置上.

在这个阶段, 变量变换和相应方程为:

$$\theta = \theta_{cr} + \theta_{i2} \bar{\theta}_2 \quad (3.20a)$$

$$R = 1 - \epsilon_2 \bar{R}_2 \quad (3.20b)$$

$$\tau = \tau_{cr} + \epsilon_2 \bar{\tau}_2 / \lambda_2^2 \quad (3.20c)$$

$$\tilde{\theta}'_2(\tilde{\tau}_2) = \frac{3}{\lambda_2^2 \theta_{i_2}^2} [A(k)\theta_{i_2} + D(k) + \phi_r(1 - \theta'_{i_2})] \quad (3.21a)$$

$$\tilde{R}'_2(\tilde{\tau}_2) = \frac{k}{\lambda_2^2} \quad (3.21b)$$

$$k = k_2 = \frac{\exp[\tilde{\theta}_2]}{\tilde{\mu}} [(\tilde{y}_{1\infty} + \tilde{\mu}(1 - \tilde{y}_{2\infty})) \exp[-k] - \tilde{\mu}] \quad (3.21c)$$

其中 $\lambda_2^2 = 3(\bar{c}_r(1 - \theta_{i_2}) + \phi_r(1 - \theta'_{i_2}))/\theta_{i_2}$ 是为了符号上的简便而引入的, τ_{cr} , θ_{cr} 是 $k = k_{cr}$ 时的时间 τ 和温度 θ . 这里 $\lambda_2^2 > 0$, 即 $\theta_{i_2} < 1$ 则构成了对 AEA 是否适用的另一个限制. 其物理意义是在 $R \approx 1$ 时, 反应 II 已经点火.

$$\xi_f \equiv \frac{r_f}{r_p} = -k \left[\ln \tilde{y}_{1\infty} + \tilde{\mu}(1 - \tilde{y}_{2\infty}) \right]^{-1} = \frac{k}{k_{cr}} \quad (3.22)$$

则给出了火焰面的位置. 当 $k = k_{cr}$ 时, $\xi_f = 1$; $k > k_{cr}$ 时, $\xi_f > 1$ 即火焰面脱离碳粒表面外移. 这个阶段的解应该在 $\tau = \tau_{cr}$ 处与上一阶段接合, 因此对方程 (3.19a) 和 (3.19b), 我们有初始条件 $\tilde{\theta}_2(\tilde{\tau}_2 = 0) = 0$ 及 $\tilde{R}_2(\tilde{\tau}_2 = 0) = 0$.

(6) 扩散极限阶段

通过上述四个短暂但又相当复杂的阶段, 碳粒燃烧进入了最长的扩散极限阶段. 在这个阶段, 反应 II 也受到了扩散极限的限制不再增长. 火焰面则停留在相对于碳粒固定的位置上, 随着碳粒的缩小而缩小.

在这个阶段我们把 (3.3b) 式改写成如下形式

$$k = \frac{\epsilon_2}{\tilde{\mu}} \exp\left(-\frac{1}{\epsilon_2} \left(\frac{\theta_{i_2}}{\theta} - 1\right)\right) R(\tilde{y}_{1\infty} + (1 - \tilde{y}_{2\infty})\tilde{\mu}) (\exp[-k] - \exp[-k_d]) \quad (3.23)$$

其中
$$k_d \equiv -\ln \tilde{y}_{1\infty} + \tilde{\mu}(1 - \tilde{y}_{2\infty})$$

是最终的失重速率扩散极限. 当 k 接近 k_d 时 (3.23) 式可以近似地改写成如下形式

$$\frac{k}{k_d} = 1 - \left[\epsilon_2 R \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{\mu}} \exp\left(-\frac{1}{\epsilon_2} \left(\frac{\theta_{i_2}}{\theta} - 1\right)\right) \right]^{-1} \quad (3.24)$$

只要右边第二项近似小, 此式即近似成立. 当 $R = O(1)$ 时, θ 必须大于 $\theta_{i_2}(1 + 2\epsilon_2 \ln(1/\epsilon_2))$, 右边第二项才小于 ϵ_2 . 当 $R = O(\epsilon_2)$ 时, θ 必须大于 $\theta_{i_2}(1 + 3\epsilon_2 \ln(1/\epsilon_2))$, 才能使右边第二项小于 ϵ_2 . 本文下面的数值计算表明, 这种近似成立.

这个阶段相应的变量变换和简化后的方程如下:

$$\tau = \tau_{i_2} + \frac{s_2}{k_d} \quad (3.25a)$$

$$R = (1 - 2s_2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.25b)$$

$$\frac{d\theta}{ds_2} = \frac{3}{k_d(1 - 2s_2)} [A(k)\theta + D(k) + \phi_r(1 - 2s_2)^{\frac{1}{2}}(1 - \theta^4)] \quad (3.25c)$$

方程 (3.25c) 中的 k 可以用 (3.24) 式计算. 假如 ϵ_2 足够小, 也可直接以 $k = k_d$ 代入. 初终条件则为 $\theta(s_2 = 0) = \theta_{i_2}$, 但解在 θ_{i_2} 这个邻域并不适用, 要到 θ 足够大, (3.24) 式成立时才适用. 在燃烧过程中, 尽管 R 不断减小, 但碳粒温度 θ 一直增长, 使 (3.24) 式右边第二项保持足够小. 在碳粒温度 θ 达到某个值 θ^* 时, (3.25c) 式的右边为零, θ 不再增长, 由于此时

s_2 很接近 $1/2$ ，温度曲线由急剧上升变为急剧下降，形成一个脉冲状的转折。这时扩散极限阶段宣告结束，燃烧过程进入了最终的烧灭阶段。

Kasoy 和 Libby 在气相反应冻结的假定下对这个烧灭的瞬间进行了分析，他们分六个区域来逼近。在目前化学平衡态的假定下，情况远要复杂得多，类似的分析不但困难重重而且意义也不大。我们在这里只指出这个阶段的二个特征：第一，烧灭的瞬间十分短暂，以 τ 计的时间间隔为 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ 这个量级。第二，碳粒温度 θ 迅速地由 θ^* 低至 1，碳粒在最终烧灭的瞬间与周围气体等温。参考文献[13]对这两点有详尽的论述。

四、数值计算与讨论

我们对表 1 中所列的各项数据用 AEA 和纯数值计算两种方法求解。由这些数据可以算出 $\epsilon_1 = 0.05904$ ， $\epsilon_2 = 0.07622$ ， $\theta_{i1} = 0.53136$ ， $\theta_{i2} = 0.82318$ 分别满足 AEA 方法的有关限制。图 2 至图 4 分别是碳粒温度 θ ，碳粒半径 R 和反应速率 k 的历史。其中实线是纯数值方法求得的结果，虚线是 AEA 方法的结果，由于很多阶段十分短暂，AEA 方法又与纯数值方法吻合得很好，使得有些曲线相互重叠，很难分辨。从这些图中可以看出碳粒燃烧过程中最主要的阶段是扩散极限阶段。从加热阶段到扩散极限阶段的演化虽然复杂但相当短暂。从图 2 中我们可以看到：一开始碳粒温度随着惰性颗粒升温曲线上升，但一旦反应 I 点火，升温曲线偏离惰性颗粒曲线迅速上升；在扩散极限阶段温度上升趋向平缓，到碳粒行将烧灭时，温度曲线呈脉冲状，温度在达到了最高点后直线 F 跌到 $\theta = 1$ 。图 3 则显示碳粒半径在扩散极限阶段开始前，并没有显著地缩小，整个碳粒几乎都是在扩散极限阶段中烧掉的。在图 4 中我们可以看到失重速率从加热阶段的零迅速递增时经历了一个狭小的平台，这就是过渡的扩散极限阶段。

从图 2~图 4 中我们还看到 AEA 解与纯数值解总的来说吻合较好，但对于碳粒寿命二者之间有比较显著的误差。这是因为仅当 $\epsilon_1 \rightarrow 0$ ， $\epsilon_2 \rightarrow 0$ 时 AEA 解与纯数值解之间的误差才会趋于零。但实际应用时， ϵ_1 ， ϵ_2 都是有限的小量，在这个意义上，此问题的 AEA 解法实际意义有限。但 AEA 方法揭示的燃烧各个阶段的特性，以及从一个阶段到另一个阶段的演化机

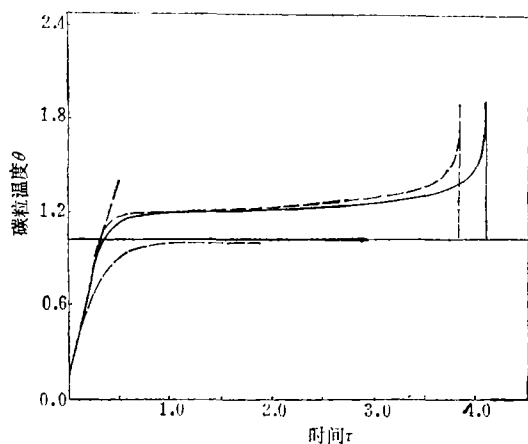


图 2 碳粒温度 θ 随时间 τ 的变化

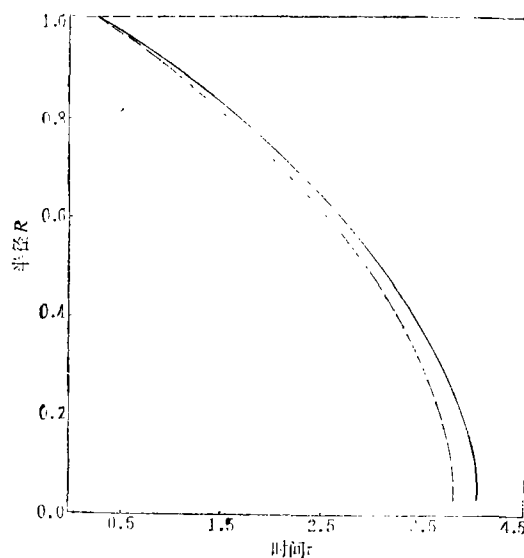


图 3 碳粒半径 R 随时间 τ 的变化

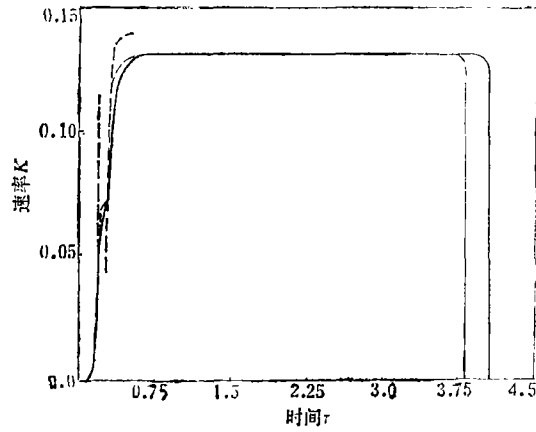
图4 失重速率 k 随时间 τ 的变化

表1

计算所用的常数, 数据和条件

(参见文献[12], [14], [15])

C_1	8710 g/cm ² ·sec·atm	Δ_1	0
C_2	247 g/cm ² ·sec·atm	Δ_2	-2172 cal/g
T_{a1}	18.000 °K	Δ_3	-956 cal/g
T_{a2}	21.060 °K	Δ_4	0
η_{∞}	6.50×10^{-4} g/cm·sec	Δ_5	-140 cal/g
σ	5.67×10^{-5} erg/sec·cm ² ·K ⁴	P	10 atm
ρ_s	1.5 g/cm ³	r_{r0}	100 μm
c_p	0.28 cal/g·°K	T_{p0}	400 °K
c_s	0.48 cal/g·°K	T_{∞}	2000 °K

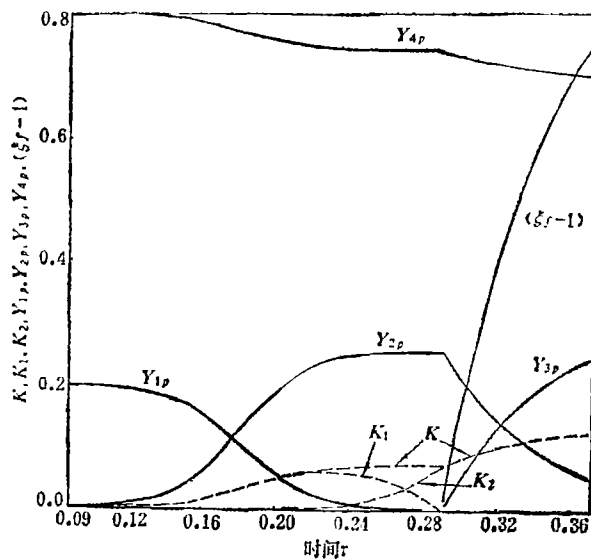


图5 火焰面从碳粒表面分离瞬时各物理量的变化

理, 却是纯数值解法很难发现的。事实上, 正因为 AEA 方法揭示了这些物理特性, 使我们有可能在精确的数值计算中选择合适的积分步长来分辨燃烧过程中的一些短暂阶段。图 5 则是有关量在火焰面从碳粒表面分离那一刻的变化趋势。我们可以清楚地看到, 化学反应 I 的反应速率 k_1 下降至零, k_2 则继续增长至 k_{cr} , 在分离前那一段时间总失重速率几乎等于一个常数, 分离以后 k 则再次增长。碳粒表面的氧气浓度在分离时下降至零, 但 CO 的浓度却从零急剧上升, CO₂ 的浓度则从极大值迅速下跌, 而 N₂ 的浓度仅有细微下降。曲线 $(\xi_f - 1)$ 则描绘了火焰面与碳粒表面的相对距离, 火焰面从碳粒表面分离后迅速外移。图 6 则描绘了在全部燃烧过程中火焰面相对于碳粒表面的位置, 从图中可以看出火焰面从碳粒表面外移后, 即停留在一个对碳粒表面相对固定的位置上, 直至碳粒烧灭。

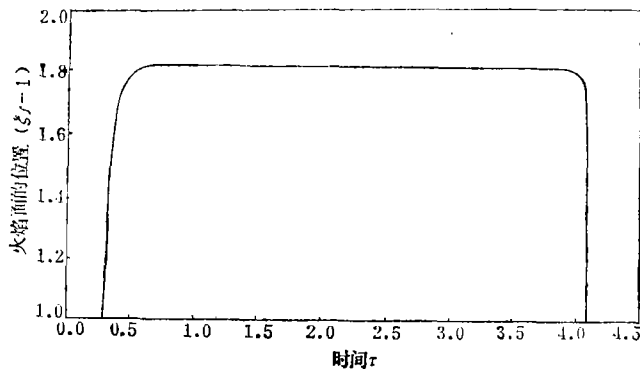


图 6 火焰面的位置随时间 τ 的变化

综上所述, AEA 方法揭示了碳粒燃烧过程的不同阶段及演化机理, 描绘出了清晰的物理图象, 从而可望改善对一些更实际的颗粒燃烧的理解。本文主要的工作是作者在美国圣地亚哥加州大学时完成的, 仅在此对 Paul. A. Libby 教授的支持和指导表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Law, C. K., Asymptotic theory for ignition and extinction in droplet burning, *Combust. Flame*, **24** (1975), 89.
- [2] Linan, A., Asymptotic analysis of unsteady diffusion flames for large activation energies, *Acta Astronautica*, **1** (1974), 1007.
- [3] Krishnamurthy, L., F. A. Williams and K. Seshabri, Asymptotic theory of diffusion-flame extinction in the stagnation-point boundary layer, *Combust. Flame*, **26** (1976), 363.
- [4] Peters, N., On the stability of Linan's "premixed flame regime", *Combust. Flame*, **33** (1978), 315.
- [5] Kassooy, D. R., Supercritical spatially homogeneous thermal explosion: Initiation to completion, *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, **30** (1977), 71.
- [6] Libby, P. A. and F. A. Williams, Structure of laminar flamlets in premixed turbulent flames, *Combust. Flame*, **44** (1982), 287.
- [7] Libby, P. A. and F. A. Williams, Strained premixed laminar flames under nonadiabatic conditions, *Combust. Sci. Tech.*, **31** (1983), 1.
- [8] Libby, P. A., A. Linan and F. A. Williams, Strained premixed laminar flames

- with nonunity Lewis numbers, *Combust. Sci. Tech.*, 34 (1983), 257.
- [9] Libby, P. A. and F. A. Williams, Strained premixed laminar flames with two reaction zones, *Combust. Sci. Tech.*, 37 (1984), 221.
- [10] Buckmaster, J. D. and G. S. S. Ludford, *Theory of Laminar Flames*, Cambridge University Press (1981).
- [11] Kassoy, D. R. and P. A. Libby, Activation energy asymptotics applied to burning carbon particles, *Combust. Flame*, 48 (1982), 287.
- [12] Libby, P. A. and T. R. Blake, Theoretical study of burning carbon particles, *Combust. Flame*, 36 (1979), 139.
- [13] Xie Ding-guo, Studies in premixed turbulent combustion and carbon particle burning, Ph. D. Dissertation, University of California, San Diego (1985).
- [14] Dobner, S., *Modelling of Entrained Bed Gasification: The Issues*, Elect. Power Res. Inst. Memo (1976).
- [15] Field, M. A., Rate of combustion of size-graded fractions of char from a low-ranked coal between 1200°K and 2000°K, *Combust. Flame*, 13 (1969), 237.

Burning of Single Carbon Particle Approached by Activation Energy Asymptotics

Xie Ding-guo

(Zhejiang University, Hangzhou)

Abstract

The method of activation energy asymptotics is used to treat the combustion of a single carbon particle in quiescent gas mixture with high temperature. Both heterogeneous reactions $2C + O_2 \rightarrow 2CO$, $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ and homogeneous reaction $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ are considered. It is shown that the burning of the particle is principally carried out during a diffusion-limited period. Four brief and complex periods through which the history of the particle evolves from a heat-up period to the diffusion-limited period are described. A comparison between results of activation energy asymptotics and exact numerical solutions is given. The agreement is considered satisfactory.