

6. **Корольков П. М.** Термическая обработка сварных соединений трубопроводов и аппаратов, работающих под давлением.— М.: Стройиздат, 1982.
7. **Шидловский А. А.** Основы пиротехники.— М.: Машиностроение, 1973.
8. **Метод, универсальный алгоритм и программа термодинамического расчета многокомпонентных гетерогенных систем/Под ред. Г. Б. Синярева.**— М.: МВТУ, 1982.
9. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник АН СССР/ Под ред. В. П. Глушко.**— М.: Химия, 1962.
10. **Казанская А. С., Скобло В. Н.** Расчеты химических равновесий.— М.: Высш. шк., 1974.
11. **Биргер И. А.** Остаточные напряжения.— М.: Машгиз, 1963.

г. Челябинск

Поступила в редакцию 13/IV 1990,
после доработки — 3/I 1990

УДК 536.46

А. Ю. Снегирев, В. А. Талалов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПИРОТЕХНИЧЕСКОЙ СМЕСИ

Рассматривается общий подход к восстановлению формально-кинетических параметров из экспериментов по воспламенению, зажиганию или горению конденсированных веществ, основанный на минимизации рассогласования экспериментальных и расчетных значений. Приводятся результаты определения кинетических констант пиротехнической смеси по данным о ее зажигании накаливаемой поверхностью постоянной температуры.

Проблема моделирования и расчета параметров реагирующей пиротехнической смеси встает при проектировании и оптимизации пироматричных устройств [1]. Отсутствие информации о кинетике процессов, протекающих при горении той или иной смеси, сдерживает использование сложных математических моделей, требующих большого количества эмпирических данных [2]. Ввиду сложности и разнообразия физико-химических явлений представляется неизбежным использование для их описания брутто-схем с некоторыми эффективными параметрами. В отдельных случаях этим параметрам можно поставить в соответствие характеристики реальных стадий процесса, управляющих воспламенением или горением состава.

Ниже с общих позиций рассматривается процедура восстановления формально-кинетических параметров из данных о пределе теплового взрыва, времени задержки воспламенения или зажигания, скорости безгазового горения, а также приводятся результаты определения кинетических констант пиротехнической смеси по данным о ее зажигании накаливаемой поверхностью постоянной температуры.

Общий подход к определению формально-кинетических параметров

Традиционный метод определения кинетических параметров реагирующих конденсированных веществ — спрямление экспериментальных данных в соответствующих координатах. Этот подход требует, во-первых, явного аналитического выражения для измеряемой величины и, во-вторых, чтобы существовала система координат, в которых указанное выражение дает прямую (или «почти прямую») линию. Явные выражения существуют и допускают спрямление далеко не всегда: в задачах воспламенения и зажигания — для реакций нулевого и первого порядка, в задачах горения — для тонких зон реакции, причем лишь в простейшей постановке. Малейшее усложнение физической модели приводит к тому, что аналитическое выражение для измеряемой величины найти не удается. Известные зависимости имеют приемлемую точность в ограниченном интервале параметров.

Параметры, соответствующие различным методам исследования

Измеряемая величина	ψ	t_a	T_*
Критическое условие теплового взрыва	$\xi_{кр}$	$\frac{L^2}{a}$	T_0
Время задержки воспламенения или зажигания	τ_3	t_3	T_0, T_s
Скорость горения	$w_{г}^{-2}$	$\frac{a}{u_{г}^2}$	T_a

В связи с этим возникает необходимость развития более общего подхода к поиску кинетических констант по результатам экспериментов. В соответствии с этим подходом искомыми кинетическими параметрами являются те их значения, которые минимизируют невязку между экспериментальными и расчетными данными. Явной аналитической зависи-

мости не требуется, если величина вычисляется посредством численного решения дифференциальных уравнений, образующих теоретическую модель процесса. При заданном виде кинетической функции в случае простой одностадийной реакции функция невязки зависит от двух аргументов (энергия активации и предэкспонент). Следует изучить основные особенности поверхности, которую образует минимизируемая функция, чтобы ответить на вопрос о существовании и единственности решения, оценить влияние входных параметров на погрешность определения координат минимума, отыскать минимум быстро и надежно. Характеристики, измеряемые в экспериментах по воспламенению, зажиганию и горению конденсированных веществ, могут быть выражены через величину t_3 , имеющую размерность времени. Расчетное значение этой величины вычисляется из теоретической модели:

$$t_p = \psi t_*, \quad (1)$$

$$t_3 = \frac{RT_*^2}{E(T_a - T_0)} \exp\left(\frac{E}{RT_*} - \ln k_c\right) - \quad (2)$$

время химической реакции при характерной температуре процесса T_* , а безразмерная величина ψ определяется методом исследования (см. таблицу). Анализ теоретической модели, т. е. дифференциальных соотношений, приведенных к безразмерному виду, показывает, что ψ зависит от безразмерных комплексов, причем явная зависимость может быть неизвестна:

$$\psi = \psi(\beta, \gamma, \Theta_0, p, \dots),$$

$$\beta = \frac{RT_*}{E}, \quad \gamma = \frac{RT_*^2}{E(T_a - T_0)}, \quad \Theta_0 = E \frac{T_* - T_0}{RT_*^2},$$

p — порядок реакции или степень торможения в кинетической функции (в зависимости от конкретной модели возможны и другие параметры). Используются следующие обозначения для температур: T_0 — начальная, T_a — адиабатическая и T_s — нагревателя; E — эффективное значение энергии активации; k_0 — предэкспонент; L — характерный размер системы; a — теплопроводность; t_3 — время задержки воспламенения или зажигания; $u_{г}$ — скорость горения; $\delta = L^2/at_*$ — параметр Франк-Каменецкого; $\tau_3 = t_3/t_*$ — безразмерное время задержки; $w_{г} = u_{г} \sqrt{t_*/a}$ — безразмерная скорость горения.

Из (1), (2) следует, что

$$f(t_p) = E/RT_* - \ln k_0 + f_0,$$

$$f(t_p) = \ln\left(t_p \frac{T_a - T_0}{RT_*^2}\right), \quad f_0 = \ln \frac{\psi}{E}.$$

Зависимость f_0 от E обычно слабая по сравнению с E/RT_* , а от $\ln k_0$ в ряде случаев вообще отсутствует. Поэтому функция $f(E, \ln k_0)$ «почти

линейна» по обоим аргументам. Если экспериментально определена зависимость $t_{\text{э}i} = t_{\text{э}}(T_{*i})$, где $i = 1, 2, \dots, N$ — номер экспериментальной точки, N — количество точек, то i -му эксперименту соответствует «прямая» $E = RT_{*i} \ln k_0 + RT_{*i}(f(t_{\text{э}i}) - f)$ на плоскости кинетических параметров (рис. 1, а). Наклон «прямых» отличается мало, так как исследуемый интервал температур, как правило, невелик. Искомые значения энергии активации и предэкспонента должны минимизировать невязку:

$$F(E, \ln k_0) = \sum_{i=1}^N (f(t_{\text{э}i}) - f)^2 = \sum_{i=1}^N \left(f(t_{\text{э}i}) - \frac{E}{RT_{*i}} + \ln k_0 - f_{0i} \right)^2.$$

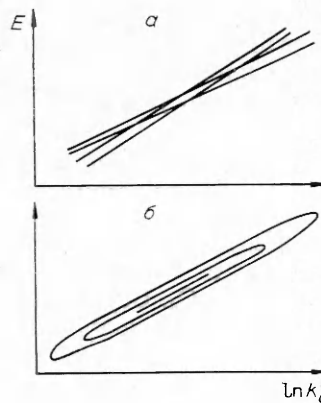


Рис. 1. Структура поверхности функции невязки.

Очевидно, что оптимальные значения E и $\ln k_0$ лежат в области сгущения точек пересечения линий на рис. 1, а. Поэтому поверхность функции невязки образует ярко выраженный овраг с практически прямой осью, имеющей наклон RT_{*} , где T_{*} принадлежит исследованному диапазону температур. Линии уровня функции невязки показаны на рис. 1, б. Необходимые условия минимума имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial E} &= 2 \sum_{i=1}^N \left(f(t_{\text{э}i}) - \frac{E}{RT_{*i}} + \ln k_0 - f_{0i} \right) \left(-\frac{1}{RT_{*i}} - \frac{\partial f_{0i}}{\partial E} \right) = 0, \\ \frac{\partial F}{\partial \ln k_0} &= 2 \sum_{i=1}^N \left(f(t_{\text{э}i}) - \frac{E}{RT_{*i}} + \ln k_0 - f_{0i} \right) \left(1 - \frac{\partial f_{0i}}{\partial \ln k_0} \right) = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Поскольку система (3) «почти линейна» относительно обеих неизвестных величин, следует ожидать, что ее решение (т. е. набор искомых кинетических параметров) существует и единственно. Приведенные нестрогие рассуждения дают информацию о характере поверхности функции невязки. Ее столь простая структура может быть осложнена (искривление оврагов, наличие нескольких локальных минимумов), если рассматриваются сложные многостадийные реакции [3], при вырождении процесса (малые энергии активации) или, возможно, при сильном торможении реакции продуктом.

В случае отсутствия достоверных формул для вычисления ψ и (затем) f_0 следует искать минимум функции F специальными методами [4]. Такая попытка сделана в [5], где определялись кинетические параметры по зависимости скорости безгазового горения от начальной температуры. Наличие оврага, не параллельного осям координат, замедляет работу традиционных методов и может привести к их остановке на дне оврага вдали от минимума. Знание особенностей поверхности функции невязки позволяет использовать следующую стратегию спуска. Выше показано, что проекция дна оврага — практически прямая линия

$$E = a \ln k_0 + b, \quad (4)$$

что обусловлено свойствами экспоненты Аррениуса. Сначала при заданных значениях E_1 и E_2 следует найти $\ln k_{01}$ и $\ln k_{02}$, соответствующие дну оврага, и вычислить коэффициенты в (4)

$$a = \frac{E_2 - E_1}{\ln k_{02} - \ln k_{01}}, \quad b = \frac{E_1 \ln k_{02} - E_2 \ln k_{01}}{\ln k_{02} - \ln k_{01}}.$$

Затем поиск минимума осуществляется вдоль прямой (4). Метод можно использовать и при наличии искривленных оврагов. Тогда для уточне-

ния результатов процесс следует повторить так, чтобы искомое значение энергии активации было между E_1 и E_2 . Таким образом, поиск минимума на плоскости сводится к минимизации функции по направлению, что существенно упрощает задачу.

Определение кинетических констант пиротехнической смеси по данным о зажигании накаливаемой поверхностью

Изложенный подход применен для обработки экспериментальных данных о зажигании мелкодисперсной смеси в составе 45 % Si + 55 % Pb₃O₄. Образцы диаметром 6,2 мм прессовались в стальных и медных оболочках толщиной 0,4 мм давлением 100 МПа. Образец приводился в соприкосновение с массивным медным нагревателем, разогретым трубчатой печью до заданной температуры T_s . Время задержки зажигания t_z определялось по сигналам хромель-алюмелевых термопар диаметром 0,1 мм, приваренных к оболочке вблизи контакта с нагревателем. Сигналы с термопар регистрировались осциллографом Н-117/1. Исследованный диапазон температур составил 800—925 К.

Смесь использована в качестве модельной из-за низкой температуры воспламенения, при которой окисляющийся компонент (кремний) и продукт (двуокись кремния) остаются в твердой фазе. Сущность основных реакций в смеси [1] сводится к окислению кремния кислородом, освободившимся в результате распада свинцового сурика. В опытах найдена зависимость времени задержки зажигания от температуры нагревателя.

Пренебрегая переносом тепла и реагентов с газовой фазой, получим упрощенную модель в безразмерных переменных [6]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + W(\eta, \Theta), \\ \frac{\partial \eta}{\partial \tau} &= \gamma W(\eta, \Theta), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\Theta(0, \xi) = \Theta_0, \quad \eta(0, \xi) = 0, \quad \Theta(\tau, 0) = 0, \quad \Theta(\tau, \infty) = \Theta_0,$$

$$W(\eta, \Theta) = \begin{cases} \varphi(\eta) \exp \frac{\Theta}{1 + \beta \Theta}, & 0 \leq \eta < 1, \\ 0, & \eta = 1. \end{cases}$$

При численном решении системы (5) параметры разностной схемы (шаги по времени и координате) выбирали так, чтобы погрешность вычисления τ_z составляла 3%. Считалось, что зажигание происходит при достижении в образце температуры плавления двуоксида кремния 2001 К [7]. Определены кинетические параметры для реакции порядка p , степенного и экспоненциального торможения слоем окисла:

$$\varphi(\eta) = (1 - \eta)^p, \quad \varphi(\eta) = (\eta + 10^{-3})^{-p}, \quad \varphi(\eta) = \exp(-p\eta).$$

Расчеты показали, что величина функции невязки изменяется слабо вдоль дна оврага в довольно широком интервале изменения E . Вычислены значения E_{\min} и E_{\max} , соответствующие тем точкам на дне оврага, в которых функция невязки превышает свое минимальное значение на

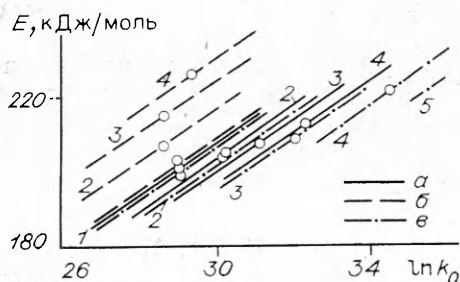
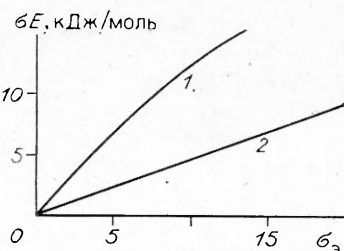


Рис. 2. Результаты определения кинетических параметров пиротехнической смеси.

$a - \varphi(\eta) = (1 - \eta)^p$, $p: 1 - 0, 2 - 1, 3 - 2, 4 - 3$; $b - \varphi(\eta) = (\eta + 10^{-3})^{-p}$, $p: 1 - 0, 2 - 1, 3 - 2, 4 - 3$; $c - \varphi(\eta) = \exp(-p\eta)$, $p: 1 - 0, 2 - 2,5, 3 - 5,0, 4 - 7,5, 5 - 10,0$.

Рис. 3. Зависимость дисперсии энергии активации от дисперсии измеряемых величин.

1 — $\sigma_E = \sigma(T_s, \text{K})$; 2 — $\sigma_E = \sigma(t_3/t_3 \cdot 100, \%)$.



10 %. На рис. 2 показаны проекции дна оврага, причем концы линий соответствуют E_{\min} и E_{\max} , а точками отмечено расположение минимума. Видно, что ось дна оврага не меняет своего направления и смещается параллельно самой себе при переходе от одной кинетической функции к другой. Отметим, что если положить $a = RT_s$, то $T_s = 830 \text{ K}$ — температура, лежащая внутри исследованного диапазона.

Дисперсия энергии активации

В [5] отмечено, что исследование роли экспериментальных погрешностей представляет собой самостоятельную задачу. В данной работе она решалась методом статистических испытаний. В ходе каждого испытания точкам на кривой $t_3 = t_3(T_s)$ сообщалось приращение на случайную величину. Последняя считалась нормально распределенной с дисперсией σT_{si} вдоль оси T_s и σt_{3i} — вдоль оси t_3 . Одновременно задавалось приращение величинам T_0 и T_a . Таким образом, при каждом испытании генерировался набор «экспериментальных» точек, учитывающий реальную погрешность входных параметров. По этим точкам с помощью изложенных методов вычислялись значения энергии активации и предэкспонента. Испытания многократно повторялись, после чего вычисляли математическое ожидание и дисперсию энергии активации σE .

Расчет энергии активации проведен для нулевого порядка реакции с использованием интерполяционной формулы [6]

$$\tau_3 = (1 + 2\theta_0 + 0,163\theta_0^2)(1 + 1,44\theta)$$

посредством решения системы (3).

Вычисляемое значение энергии активации обладает наибольшей чувствительностью к погрешностям измерения температуры нагревателя и времени зажигания. Зависимость σE от этих факторов показана на рис. 3. При $T_0 = 300 \text{ K}$, $T_a = 1640 \text{ K}$, $\sigma T_0 = 3 \text{ K}$, $\sigma T_a = 50 \text{ K}$, $\sigma T_{si} = 3 \text{ K}$, $\sigma t_{3i} = 0,1t_{3i}$ получили $\sigma E = 6 \text{ кДж/моль}$, $E = 200 \text{ кДж/моль}$. Погрешность каждого эксперимента означает смещение соответствующей ему линии на рис. 1, а. Поскольку погрешности разных экспериментов независимы, то наиболее вероятно результирующее смещение минимума функции невязки вдоль дна оврага. Этот факт и наблюдался в численных расчетах. Следовательно, протяженность дна оврага характеризует область приемлемых значений энергии активации и предэкспонента и их возможную неопределенность.

Заключение

Изложенная методика не позволяет отдать предпочтение тому или иному закону реакции, поскольку минимальные значения невязки близки для разных кинетических функций. Поэтому для того, чтобы утверждать соответствие вычисляемого эффективного значения E конкретному физическому процессу, нужна дополнительная информация о законе реакции. В [8] отмечено слабое тормозящее действие окисной пленки на скорость реакции ($p = 0$) при не слишком высокой температуре. Полученные значения энергии активации согласуются с данными о кинетике окисления кристаллического кремния в кислороде, содержащем пары PbO [8]. Это позволяет предположить, что окисление частиц кремния

в пиротехнической смеси является лимитирующей стадией в период воспламенения образцов.

Однако времена горения образцов, наблюдавшиеся в эксперименте, не могут быть рассчитаны по уравнениям (5) при использовании полученных кинетических параметров. Это указывает на иной механизм реагирования компонентов в волне горения. Для адекватного моделирования волны горения в пиротехнической смеси необходим учет таких факторов, как возможный рост тормозящего действия слоя SiO_2 на частицах кремния, кинетика распада свинцового сурика, транспорт окислителя к зоне окисления горючего.

Таким образом, в данной работе изложен общий подход к определению кинетических параметров из данных о воспламенении, зажигании и горении «безгазовых» систем, а также определены кинетические константы пиротехнической смеси, что позволило сделать предположение о лимитирующей стадии в период ее воспламенения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейнгартен Г. // Вспомогательные системы ракетно-космической техники/Под ред. И. В. Тишунина.— М.: Мир, 1970.
2. Boddington T., Cottrell A., Laye P. G. Combust. Flame.— 1989.— 76, N 1.— P. 63—69.
3. Бенин А. И., Израилит И. С., Косой А. А. и др. Кинетический анализ процессов термического разложения конденсированных веществ с использованием ЭЦВМ // ФГВ.— 1973.— 9, № 1.— С. 54—67.
4. Жилинских А., Шалтянис В. Поиск оптимума: компьютер расширяет возможности.— М.: Наука, 1989.
5. Александров В. В., Давыденко А. А., Еремин А. Ф. и др. Определение кинетических параметров и критического диаметра по зависимости скорости безгазового горения от температуры // ФГВ.— 1984.— 20, № 6.— С. 79—83.
6. Вилунов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.— Т. 2.
8. Митова И. Я. Физико-химия термического окисления кремния в присутствии примесей.— Воронеж: ВГУ, 1987.

г. Ленинград

Поступила в редакцию 2/X 1990

УДК 622.235.5

В. В. Боровиков, А. С. Иванов

О ВЛИЯНИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОДАЧИ ГАЗА ПОД СЛОЙ ГРУНТА НА РЕЗУЛЬТАТ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ ГАЗОВЫХ ИСТОЧНИКОВ

Рассмотрено влияние интенсивности подачи газа под слой грунта на результат совместного действия газовых источников. Установлено, что с уменьшением расхода газа расстояние между двумя соседними источниками, когда образуется общая воронка выброса, уменьшается. Получены зависимости для определения расстояния между источниками, при которых в зависимости от расхода газа, линии наименьшего сопротивления и показателя действия взрыва возникают характерные эффекты: общая воронка правильной формы, общая овальная в плане воронка, отдельные воронки.

Процессы газодинамического воздействия на слой грунта, в том числе и для совместного действия зарядов, рассматриваются в области взрывных процессов, для которых характерна максимальная интенсивность газообразования. В [1] приведена известная зависимость для определения максимального расстояния между зарядами a , при котором в результате взрыва в грунте образуется общая воронка:

$$a = 0,5W(n + 1), \quad (1)$$

где W — линия наименьшего сопротивления; n — показатель действия