

5. Y. Tsuchiya, K. Sumi. J. Polymer Sci., A1, 1969, 7, 5.
6. А. М. Гришин. Математическое моделирование некоторых нестационарных аэротермохимических явлений. Томск, 1973.
7. А. М. Гришин. Математические модели лесных пожаров. Томск, 1981.
8. Г. О. Пилюян. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964.
9. А. М. Гришин. Докл. АН СССР, 1972, 205, 1.
10. Л. Коллатц. Численные методы решения дифференциальных уравнений. М.: ИЛ, 1953.
11. Дж. Алберг, Э. Нильсон, Дж. Уолш. Теория сплайнов и ее приложения. М.: Мир, 1972.
12. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1.
13. Р. В. Хемминг. Численные методы. М.: Наука, 1972.
14. Л. Александров. О решении некорректно поставленных задач построением регуляризованных и авторегуляризованных итерационных процессов. Препринт ОИЯИ, РБ-5790. Дубна, 1971.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПО ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

*В. В. Александров, А. А. Давыденко, А. Ф. Еремин,  
Ю. А. Коваленко, Н. П. Поддубный  
(Новосибирск)*

Несмотря на большие успехи, достигнутые в исследовании и разработке теории СВС-процессов в частности безгазового горения [1, 2], теоретические расчеты в значительной степени носят качественный характер и не поддаются количественному сравнению с экспериментом из-за отсутствия надежных данных<sup>1</sup> по кинетике химических реакций и теплопереносу в условиях волны горения. Однако развитие теоретических представлений о горении открыло возможность использования самого процесса горения в качестве метода неизотермической кинетики [6].

Стационарное распространение волны безгазового горения в одномерной адиабатической постановке может быть описано системой уравнений

$$\begin{aligned} c\rho u \frac{dT}{dx} &= \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + Q\rho W(T, \eta), \\ u \frac{d\eta}{dx} &= W(T, \eta), \\ W(T, \eta) &= \begin{cases} 0, & T < T_M, \quad \eta \geq 1, \\ k\eta^{-n} e^{-m\eta} (1-\eta)^\alpha e^{-\frac{E}{RT}} = k\varphi(\eta) e^{-\frac{E}{RT}}, & T \geq T_M, \quad 0 \leq \eta < 1, \end{cases} \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\varphi(\eta)$  — кинетическая функция, в общем случае учитывающая сильное торможение реакции образующимся продуктом [7]. Граничные условия для данной системы уравнений имеют вид

$$\begin{aligned} x = -\infty: & \quad T = T_0, \quad \eta = 0, \\ x = +\infty: & \quad T = T_{ад}, \quad \eta = 1. \end{aligned}$$

Один из распространенных способов определения формальных кинетических констант  $E$  и  $k$  сводится к использованию приближенной аналитической зависимости скорости горения  $u$  от совокупности определяющих процесс параметров. Например, для элементарных моделей горения (ЭМГ)

<sup>1</sup> В условиях экстремально высоких скоростей нагрева и градиентов температуры, характерных для волны горения, механизмы и кинетика реакций, вообще говоря, могут существенно отличаться [3—5] от того, что наблюдается (с помощью традиционных методов) при низких скоростях.

1-го рода (по классификации [8]) в приближении бесконечно узкой зоны реакции такая зависимость имеет вид

$$u^2 \approx \frac{\lambda k R T_{\text{ад}}^2}{\rho Q E} e^{-\frac{E}{R T_{\text{ад}}}} \left( \int_0^1 \frac{1-\eta}{\Phi(\eta)} d\eta \right)^{-1}. \quad (2)$$

Отсюда, обрабатывая экспериментальные данные по зависимости скорости от температуры (начальной  $T_0$  или адиабатической  $T_{\text{ад}} = T_0 + Q/c$ ) в координатах  $\ln\left(\frac{u}{T_{\text{ад}}}\right)$ ,  $\frac{1}{T_{\text{ад}}}$ , можно определить энергию активации и предэкспонент. Достоинством данной процедуры являются простота и возможность использования при соответствующих изменениях для ЭМГ 2-го рода (с фиксированной температурой, обусловленной явлениями типа фазового перехода [8]) и моделей с сильным (экспоненциальным или степенным) торможением [9–11]. Однако этот способ приближенный, поэтому остается открытым вопрос о его точности при увеличении ширины реакционной зоны. В этой связи представляется актуальным поиск новых, более строгих методов определения параметров модели (1) по экспериментальным данным.

В соответствии с этим в настоящей работе с помощью численных методов решения обратных задач [12] предпринята попытка определения формальных кинетических параметров химических реакций в волне горения и показана их пригодность для расчета критического диаметра.

Переходя к постановке задачи и описанию алгоритма ее решения, систему уравнений (1) с помощью первого интеграла удобно привести к более простой краевой задаче [11]

$$\frac{dT}{d\eta} = \frac{\rho u^2 c (T - T_0) - Q\eta}{\lambda W(T, \eta)}. \quad (3)$$

При определении кинетических параметров функции  $W(T, \eta)$  полагается, что известна экспериментальная зависимость скорости горения  $u_0^i$  от начальной температуры системы  $T_{0i}$  ( $i = 1, \dots, N$ , где  $N$  — число экспериментальных точек). Поиск параметров  $(k, E, \alpha, m, n) = \bar{Y}$  осуществляется на основе минимизации функции

$$F(\bar{Y}) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{u^i - u_0^i}{u_0^i} \right)^2, \quad (4)$$

где  $u^i = f(Y, T_{0i})$  — рассчитанная скорость горения,  $u^i$  определяется из решения переопределенной краевой задачи (3) при соответствующем значении  $T_0 = T_{0i}$ .

Двухточечная краевая задача (3), в которой  $u$  является неизвестным параметром, решалась методом «стрельбы» [14]. При этом численное интегрирование задачи Коши проводили методом Рунге — Кутты, «стрельбу» — методом половинного деления. Функцию (4) минимизировали комплексным поиском Бокса [13].

Описанный алгоритм опробован на ряде модельных задач. В табл. 1 приведены результаты решения задачи для реакции 1-го порядка ( $m = n = 0$ ,  $\alpha = 1$ ; здесь и далее во всех модельных численных экспериментах использованы значения:  $Q = 323$  кал/г,  $\rho = 3,5$  г/см<sup>3</sup>,  $c = 0,2$  кал/(г·К),  $\lambda = 0,0325$  кал/(см·с·К),  $T_M = 933$  К). При этом в качестве экспериментальных взяты рассчитанные при  $E = 20$  ккал/моль и  $k = 5 \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup> значения скорости:

$T_{0i}$ , К	298	325	350	375	400	425
$u_0^i$ , см/с	16,9	17,8	18,7	19,7	20,6	21,5

Начальные приближения параметров при минимизации функции  $F$ :  $E = 15$  ккал/моль,  $k = 10^6$  с<sup>-1</sup>. Причем скорости, соответствующие данным константам, рассчитанные для тех же начальных температур, имели

следующие значения (см/с): 16,742; 17,526; 18,266; 19,036; 19,825; 20,630. После минимизации функции  $F$  расчетные и «экспериментальные» значения скоростей отличались на ошибку, не превышающую 0,2%. Для сравнения в табл. 1 представлены также значения, полученные приближенно-аналитическим путем из соотношения (2). Как видно, погрешность определения  $E$  по описанному алгоритму составляет 3%, а  $k = 16\%$ , по зависимости (2) — 15 и 148% соответственно.

Следует отметить, что в случае реакции нулевого порядка в волне горения, для которой ширина реакционной зоны уже, чем при  $\alpha = 1$ , формула (2) дает более высокую точность при тех же, что и ранее (см. табл. 1), «истинных» значениях  $E$  и  $k$ :  $E_2 = 21,4$  ккал/моль,  $k_2 = 4,1 \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup>. Как и следовало ожидать, налицо явное возрастание погрешности формулы (2) при увеличении ширины реакционной зоны. В противоположность этому предложенный в настоящей статье алгоритм более универсален и отмеченным недостатком не обладает. Исследование модельного примера убедительно показывает, что для идентификации параметров  $E$  и  $k$  при известном законе  $\varphi(\eta)$  нужна высокая точность в определении скоростей волны горения.

Если вид кинетической функции  $\varphi$  известен, но ее параметры подлежат определению, то они наряду с  $k$  и  $E$  также могут быть найдены предложенным методом. Как правило, «истинный» вид кинетической функции неизвестен, поэтому практически всегда она заменяется некоторой аппроксимирующей функцией.

В связи с этим представляется интересным оценить ошибку, которая может быть внесена в результате такой замены при расчете наблюдаемых характеристик горения. С этой целью значения  $u^i$ , полученные при решении задачи (3) с  $W(T, \eta) = k(\eta + 10^{-3})^{-1} e^{-E/RT}$  при  $k = 5 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup>,  $E = 20$  ккал/моль и различных  $T_0$ , принимались за «экспериментальные» величины скорости  $u_0^i$  при решении обратной задачи. При аппроксимации кинетической функции логарифмическим законом определенные по описанному алгоритму значения параметров, составили:  $m = 5$ ,  $k = 2,75 \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup>,  $E = 21,9$  ккал/моль. Как и следовало ожидать, предэкспонент получился сильно отличным от истинного. Отличия же в профилях температуры и глубины превращения при этом не превышали 10%, а размеры реакционных зон различались на  $\approx 30\%$  (скорость горения «подгонялась» с точностью 4%).

Таким образом, полученные для неадекватной кинетической функции (логарифмический закон вместо параболического) параметры макрокинеки  $E$  и  $k$  заметно отличаются от истинных, однако дают функцию тепловыделения, эквивалентную искомой в некотором интегральном смысле, так что обеспечивается равенство скоростей распространения (условие минимума  $F$ ). В настоящей работе предпринята попытка найденные эффективные параметры функции тепловыделения использовать для определения критического диаметра реакционной системы. При этом полагалось, что увеличение теплотерь не ведет к изменению кинетики веду-

Таблица 1

Результаты определения кинетических констант по зависимости скорости горения от начальной температуры

Параметр	Истинные значения	По зависимости (2)	Описанным методом
$E$ , ккал/моль	20	23,0	19,4
$k \cdot 10^6$ , с <sup>-1</sup>	5	12,4	4,2

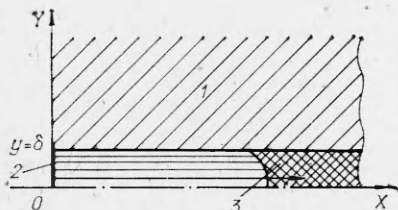


Рис. 1. К постановке двумерной задачи с теплоотводом.

1 — термостат (с температурой  $T_0$ );  
2 — поджигающая поверхность  
(с температурой  $T_H$ ); 3 — фронт горения.

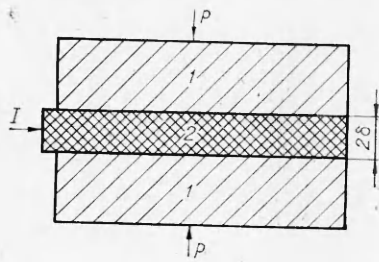


Рис. 2. Схема эксперимента по сжиганию пластин между медными блоками.

1 — медные блоки; 2 — пластина из смеси  $2\text{PbO}_2 + 3\text{WO}_2$ ;  $I$  — поджигающий импульс;  $p$  — усилие поджатия медных блоков.

щих реакций, что во многих случаях экспериментально оправданно [10, 15—17].

Для определения критического диаметра исследовали двумерную нестационарную модель с симметричным теплоотводом в термостат с температурой  $T_0$  (рассмотрена плоская симметрия, рис. 1)

$$\begin{aligned} c\rho \frac{\partial T}{\partial t} &= \lambda \Delta T + Q\rho W(T, \eta), \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} &= W(T, \eta), \\ t = 0: T &= T_0, \eta = 0, \\ x = 0: T &= T_{\text{п}}, \\ x = \infty: T &= T_0, \eta = 0, \\ y = 0: \frac{\partial T}{\partial y} &= 0, \\ y = \delta: T &= T_0. \end{aligned} \quad (5)$$

Полубесконечную область, изображенную на рис. 1, заменяли конечной прямоугольной областью с расстоянием  $x$  от поджигающей пластины до границы с начальной температурой, равным десяти реакционным зонам в адиабатических условиях (реакционная зона — расстояние между точками с температурами начала реакции  $T_M$  и  $T_{\text{ад}}$ ). Задачу решали с помощью аппроксимации пространственных производных разностями и последующего решения полученной системы обыкновенных дифференциальных уравнений методом Эйлера. При решении задачи с различными значениями  $\delta$  определяли скорость перемещения точки температурного профиля с температурой  $T_M$  в зависимости от времени. За критическое значение  $\delta_{\text{кр}}$  принимали величину  $\delta$ , при которой скорость фронта уже не выходила на стационарное значение.

Численные эксперименты показали, что действительно имеет место совпадение критических диаметров в задаче (5) для истинной функции тепловыделения при  $\varphi(\eta) = \eta^{-1}$  и эффективной, найденной выше при  $\varphi(\eta) = e^{-5\eta}$  (аппроксимирующей истинную из условия минимума функции (4)). В обоих случаях получено  $\delta_{\text{кр}} \approx 0,1$  см с точностью  $\sim 20\%$  (скорость горения на пределе в  $\sim 1,62$  раза ниже адиабатической, что находится в хорошем соответствии с [18]).

Описанный алгоритм определения эффективных значений  $k$  и  $E$  и по ним критического диаметра применен для обработки экспериментальных данных по горению системы  $2\text{PbO}_2 + 3\text{WO}_2$  (табл. 2). Скорость горения измерялась с погрешностью  $\cdot 4\%$ : остальные параметры следующие:  $c = 0,08$  кал/(г · К),  $Q = 80$  кал/г (рассчитано из экспериментальных данных по формуле  $Q = (T_{\text{max}} - T_0) c$ ),  $\rho = 4,63$  г/см<sup>3</sup>,  $\lambda = 0,001$  кал/(см · с · К) (измерено с помощью  $\lambda$ -калориметра ИТ СО АН СССР). Расчет по описанному в дан-

Таблица 2  
Экспериментальная зависимость  $u$  и  $T_{\text{max}}$  в смеси  $2\text{PbO}_2 + 3\text{WO}_2$  от  $T_0$

$T_0, ^\circ\text{C}$	$u, \text{см/с}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$
20	0,47	1020
60	0,55	—
100	0,64	1080
150	0,77	—
185	0,87	1400

ной работе алгоритму ( $\varphi(\eta) = e^{-5\eta}$ ) дает  $E = 19,8$  ккал/моль,  $k = 5,45 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>.

При решении задачи (5) с найденными значениями  $k$  и  $E$  получено  $\delta_{кр} = 0,6$  мм. Эксперимент по сжиганию зажатых между медными блоками пластин (рис. 2) показал хорошее согласие с расчетом:  $2\delta_{кр} = 1,1 \div 1,2$  мм.

Таким образом, представленные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Описанная методика при известном законе тепловыделения дает возможность определить его кинетические параметры.

2. Если вид функции тепловыделения неизвестен, полученная при подходящей аппроксимации кинетической функции  $\varphi(\eta)$  эффективная функция  $W(T, \eta)$  при равенстве скоростей горения обеспечивает и равенство критических диаметров. Это дает возможность определять критический диаметр по экспериментальной зависимости  $u(T_0)$ .

В заключение отметим, что проблема точности и единственности определения кинетических констант в зависимости от величины экспериментальных погрешностей требует самостоятельного рассмотрения.

Поступила в редакцию 8/VIII 1983,  
после доработки — 16/I 1984

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов. СВС-процесс: теория и практика горения. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1980.
2. А. Г. Мержанов. Теория безгазового горения. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1973.
3. В. В. Александров, В. В. Болдырев. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1974, 9, 4.
4. В. В. Александров. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1977, 7, 3.
5. V. V. Aleksandrov, V. V. Boldyrev, V. V. Marusin. e. a. J. Thermal analysis, 1977, 13, 2.
6. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1.
7. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1972, 204, 5.
8. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6.
9. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. — В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
10. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1979, 15, 1.
11. Б. И. Хайкин. — В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
12. И. Бард. Нелинейное оценивание параметров. М.: Статистика, 1979.
13. Ф. Гилл, У. Моррей. Численные методы условной минимизации. М.: Мир, 1977.
14. Н. Н. Калиткин. Численные методы. М.: Наука, 1978.
15. В. В. Александров, В. И. Смирнов, В. В. Болдырев. ФГВ, 1979, 15, 3.
16. А. А. Зенин, Г. А. Нерисян. Структура зон волны СВС при образовании боридов вблизи критических условий погасания. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1981.
17. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерисян. ФГВ, 1981, 17, 1.
18. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1.

#### ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ГОРЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ С ТВЕРДОФАЗНЫМИ ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ

Ю. М. Максимов, А. И. Кирдяшкин, А. Г. Мержанов, Л. Г. Расколенко  
(Томск)

В работах [1, 2] на примере горения системы Ti—В показано, что высокочастотные механические колебания в условиях лимитирующего действия фильтрации жидкого титана приводят к значительному увеличению скорости горения. В данной работе исследуется влияние ультразвуковых колебаний на образование конечного продукта реакции.