

Рис. 4. Ток ионизации в момент воспламенения (обозначения см. на рис. 3).

Как отмечалось в [8], цепочно-тепловой взрыв встречается обычно в системах с вырожденно-разветвленными цепными реакциями (к которым относятся реакции окисления углеводородных горючих типа керосина), когда слабый механизм разветвления не в состоянии сам по себе привести к ускорению. В [8] отмечается, что при вырожденно-разветвленном механизме реакций воспламенение возможно только при достижении таких скоростей реакции и тепловыделения, при которых па цепное ускорение накладывается тепловой саморазогрев, приводящий к взрыву.

Для инициирования автокаталитической реакции необходимо каким-либо посторонним источником обеспечить образование некоторой начальной концентрации промежуточного компонента. Скорость автокаталитической реакции записывают в виде суммы [8]:

$$w = w_1 + w_2 = k_1(a - n)n \exp(-E/RT) + k_2(a, n) \exp(-E_i/RT),$$

где k_1 , k_2 — константы; a , n — концентрации исходного вещества и промотора.

Вторая реакция служит источником образования промежуточного компонента, обеспечивающего начальную скорость первой реакции. В данном случае функцию второй выполняет реакция догорания в продуктах сгорания газогенератора. На рис. 4 приведены значения тока ионизации I в продуктах сгорания в зоне организации второй стадии горения в момент воспламенения. Несмотря на значительный разброс точек, видно, что в момент воспламенения ток ионизации, а следовательно, и скорость реакции догорания w_2 — величины постоянные, откуда следует, что необходимая для воспламенения начальная критическая скорость химической реакции обеспечивается реакциями догорания.

Авторы благодарят за участие в обсуждении результатов и ценные замечания В. Р. Кузнецова.

Поступила в редакцию 13/V 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Груздев, М. Д. Тавгер, А. В. Талантов. ФГВ, 1979, 15, 4, 84.
2. В. Н. Груздев, М. Д. Тавгер. — В кн.: Горение в потоке. Вып. 2. Казань, 1978.
3. В. Н. Груздев, И. А. Малишевская, А. В. Талантов. ФГВ, 1978, 14, 2, 170.
4. И. И. Власов и др. — В кн.: Струйная техника. М.: Наука, 1976.
5. Е. Е. Khalil. J. of Engineering for Industry, 1978, 100, 5, 210.
6. Л. А. Вулис. — В кн.: III Всесоюз. совещ. по теории горения. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
7. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
8. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
9. Г. С. Аравин, Е. С. Семенов. ФГВ, 1979, 15, 5, 40.
10. В. В. Азатян, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 2, 163.

ТЕОРИЯ ПИРОЛИЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. М. Гришин, С. П. Синицын

(Томск)

При математическом моделировании процесса горения композиционных полимерных материалов (КПМ) необходимо учитывать пиролиз материала, так как в результате пиролиза изменяется структура материала,

его теплофизические свойства и выделяются газообразные горючие продукты пиролиза. Поскольку, как правило, диапазон изменения температуры в процессе нагревания ограничен, то наполнитель остается инертным, и при пиролизе композиционных материалов происходит разложение только полимерного связующего¹. Поэтому пиролиз КПМ можно исследовать, изучая разложение соответствующих полимеров. Этому вопросу в настоящее время посвящено довольно большое число работ, нашедших отражение в монографиях [1, 2].

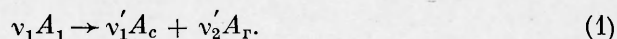
Анализ этих работ показывает, что получить истинную кинетическую схему процесса пиролиза в ближайшее время практически невозможно. Если следовать универсальному последовательному анализу, предлагаемому в [3], то огромные трудности встречаются уже на первой стадии исследования, включающей в себя определение списка компонентов и максимального механизма процесса. Например, по результатам работы [4] идентифицировано 19 компонентов в продуктах пиролиза полиаминоимидного связующего, что составляет только 66,2% от общего количества продуктов. Для полипропилена, согласно [5], список компонентов в продуктах пиролиза включает 21 наименование. Причем и в [4], и в [5] условия проведения эксперимента были весьма ограниченными, поэтому приведенные списки компонентов нельзя считать полными. С другой стороны, для ряда практически важных задач требуется знание только некоторых итоговых характеристик пиролиза, например, при решении задачи о газофазном горении КПМ — скорость образования горючих газообразных продуктов пиролиза, тепловой эффект пиролиза и скорость убыли массы образца. Необходимо поэтому использовать упрощенные кинетические схемы с эффективными кинетическими постоянными, в достаточной степени количественно верно описывающими процесс пиролиза КПМ.

В данной работе на основе упрощенных кинетических схем и представлений механики реагирующих сред строится математическая теория пиролиза КПМ, формулируются прямая и обратная задачи пиролиза. Проводится анализ прямой и обратной задачи в изотермических либо гомотермических условиях для одно- и двухстадийной кинетики разложения связующего. Предлагается методика решения обратных задач, апробированная на модельных примерах. Исследовано влияние погрешности экспериментальных данных на решения обратных задач.

Формулировка прямой задачи пиролиза для одностадийной реакции

Наиболее важным с точки зрения построения упрощенных схем пиролиза представляется подразделение всех полимеров на две группы. Согласно [1, 2], одни полимеры разлагаются в результате нагревания до мономеров (полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, поли- α -метилстирол), другие дают при разложении множество промежуточных продуктов, молекулярная масса которых больше массы мономера, но меньше молекулярной массы полимера, причем в конденсированных продуктах пиролиза возможно протекание реакций структурирования.

Рассмотрим вначале случай, когда процесс пиролиза проходит в одну стадию:



Здесь v_1, v'_1, v'_2 — стехиометрические коэффициенты, а A_1, A_c, A_r — символы исходного вещества, конденсированных и газообразных продуктов пиролиза.

Одностадийная схема пиролиза (1) более пригодна, по-видимому, для описания пиролиза КПМ, где в качестве связующего используются по-

¹ В качестве наполнителей КПМ обычно используют значительно более термостойкие вещества (стекловолокно, асбест, песок, мел, графит и т. д.), чем полимерное связующее.

лимеры первой группы, поскольку в рамках этой схемы процесса не предусматривается возможности структурирования в конденсированной фазе. Математически такая схема пиролиза КПМ описывается дифференциальными уравнениями

$$\rho_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = -k_0 (\rho_1 \varphi_1)^n \exp(-E_n/RT), \quad (2)$$

$$\rho_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = \Gamma k_0 (\rho_1 \varphi_1)^n \exp(-E_n/RT), \quad (3)$$

$$\varphi_4 = \varphi_{4n} = \text{const.} \quad (4)$$

Здесь и далее $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ — объемные доли исходного полимерного связующего, конденсированных и газообразных продуктов пиролиза и инертного наполнителя; ρ_1, ρ_2 — истинные плотности; k_0, E_n, n, Γ — предэкспонент, энергия активации, порядок реакции и приведенный стехиометрический коэффициент.

Уравнения (2)–(4) записаны в предположении, что кинетика относится к классу простых [3] и реакция следует закону Аррениуса. Уравнение неразрывности для газовой фазы в этом случае имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varphi_3) + \text{div} (\rho \varphi_3 \vec{v}) = (1 - \Gamma) (\rho_1 \varphi_1)^n k_0 \exp(-E_n/RT), \quad (5)$$

где ρ — плотность газовой фазы; \vec{v} — скорость фильтрации. При записи (5) предполагается, что разложение образца происходит в вакуумной камере или в атмосфере инертного газа, поэтому газообразование обусловлено только реакцией пиролиза. Интегрируя (5) по объему, занимаемому образцом, получаем после простых преобразований следующее выражение для убыли массы образца:

$$-\frac{1}{gV} \frac{dP}{dt} = -\frac{d}{dt} (\overline{\rho \varphi_3}) + (1 - \Gamma) \overline{(\rho_1 \varphi_1)^n k_0 \exp(-E_n/RT)}, \quad (6)$$

где g — ускорение свободного падения; V — объем образца; $\overline{\rho \varphi_3}, \overline{\varphi_1}, \overline{T}$ — средние значения по объему. Наконец, интегрируя (6) по времени, окончательно получим

$$\frac{P_n - P}{gV} = [(\overline{\rho \varphi_3})_n - (\overline{\rho \varphi_3})] + (1 - \Gamma) k_0 \int_0^t \overline{(\rho_1 \varphi_1)^n \exp(-E_n/RT)} dt, \quad (7)$$

где индекс n приписывается начальным условиям.

Подставляя в (7) осредненное выражение (2), имеем

$$\frac{P_n - P}{gV} = [(\overline{\rho \varphi_3})_n - (\overline{\rho \varphi_3})] + (1 - \Gamma) \rho_1 (\overline{\varphi_{1n}} - \overline{\varphi_1}). \quad (8)$$

Первый член в правой части (8) мал (массовое содержание газовой фазы в образце) по сравнению со вторым и с хорошей степенью точности можно записать

$$\frac{P_n - P}{gV} = (1 - \Gamma) \rho_1 (\overline{\varphi_{1n}} - \overline{\varphi_1}), \quad (9)$$

откуда

$$\Gamma = 1 - (P_n - P_k) / (\rho_1 \varphi_{1n} g V), \quad (10)$$

где индекс k относится к предельному значению массы образца при полном разложении связующего. Таким образом, Γ — аналог коксового числа для коксующихся полимерных материалов.

Под прямой задачей математической теории пиролиза КПМ понимается задача определения состава КПМ (φ_i), температуры $T(t, x, y, z)$, выхода летучих ($\rho \varphi_3 \vec{v}_w$) и состава летучих продуктов пиролиза по известным термокинетическим постоянным (индекс w соответствует значению скорости фильтрации на межфазной границе газ — твердое тело).

При этом ясно, что система уравнений (2)—(5) не является замкнутой и для решения прямой задачи ее необходимо дополнить уравнениями сохранения энергии, состояния и диффузии в газовой фазе, законом движения продуктов пиролиза и соответствующими начальными и граничными условиями [6].

Постановка и аналитическое решение обратной задачи пиролиза для одностадийной реакции разложения

Под обратной кинетической задачей понимается определение кинетических констант k_0 и E_{π} по известному решению (одному или многим) прямой задачи. Обычно это решение получают обработкой экспериментальных данных (прямой задачи).

Задача экспериментального определения с достаточной точностью полей температуры внутри образца КИМ и других характеристик процесса пиролиза сложна по техническим причинам, если в образце образуются узкая подвижная зона пиролиза с большим градиентом температуры. Более удобными для решения обратной кинетической задачи представляются данные эксперимента, когда внутри образца отсутствуют градиенты температуры (температура одинакова во всех точках образца и зависит только от времени). Согласно [6, 7], для реализации такой ситуации необходимо, чтобы характерные времена процессов переноса были значительно меньше характерного времени пиролиза:

$$t_e = \frac{r_0^2}{a} \ll t_{\pi}, \quad t_D = \frac{r_0^2}{D} \ll t_{\pi}, \quad t_{\phi} = \frac{r_0}{u_*} \ll t_{\pi}, \quad (11)$$

$$t_{\pi} = \ln 2 \cdot \exp(E_{\pi}/RT_*)/k_0.$$

Здесь t_e , t_D , t_{ϕ} , t_{π} — характерные времена процессов теплопроводности, диффузии, фильтрации и пиролиза; a — коэффициент температуропроводности; D — эффективный коэффициент диффузии; u_* — характерная скорость фильтрации; T_* — характерная температура; r_0 — характерный размер образца. Под характерным временем пиролиза понимается время, в течение которого количество полимерного связующего, нагретого до T_* , уменьшится вдвое при условии, что реакция пиролиза имеет первый порядок.

При выполнении (11) скорость возникновения неоднородностей полей температур и концентраций вследствие реакции пиролиза будет значительно меньше скорости выравнивания этих неоднородностей вследствие процессов переноса. Вместе с тем, для того чтобы результаты эксперимента допускали физическую интерпретацию и математическую обработку, необходимо, чтобы при проведении экспериментов соблюдались условия

$$t_0 \gg t_e, \quad t_0 \gg t_D, \quad t_0 \gg t_{\phi}, \quad t_0 \gg t_{\pi}, \quad (12)$$

$$t_0 = (T_{\kappa} - T_{\pi})/k,$$

где t_0 — минимальное время выдержки образца в нагревательном устройстве; k — темп нагрева; T_{κ} — конечная температура, приобретаемая образцом; T_{π} — начальная температура образца ($T_{\pi} < T_* < T_{\kappa}$).

Очевидно, что условия (11), (12) выполняются тем точнее, чем меньше масса образца (характерный размер) и чем меньше при прочих равных условиях темп нагрева. Таким образом, ограничения на темп нагрева и размер образца, которые обычно накладывают при проведении термографического и термогравиметрического эксперимента [8], получают простое физическое истолкование.

При выполнении условий (11), (12) для реакции первого порядка при известной зависимости $T(t)$ обратная задача сводится к определению E_{π} и k_0 из уравнения

$$\frac{dP}{dt} = -(P - P_{\kappa}) k_0 \exp(-E_{\pi}/RT), \quad (13)$$

где P — масса образца; P_K — масса образца с окончательно разложившимся связующим.

Для определения k_0 и E_n из (13) можно использовать методику, предложенную в [6, 9] и основанную на минимизации невязки:

$$\delta = \int_{t_H}^{t_K} \{\Phi(t) - \ln k_0 + E_n/[RT(t)]\}^2 dt, \quad \Phi(t) = \ln \left[-\frac{dP}{dt} / (P - P_K) \right]. \quad (14)$$

Здесь $T(t)$ и $\Phi(t)$ — функции, определяемые по результатам эксперимента; t_H, t_K — время начала и конца кинетического эксперимента. Неизвестные $\ln k_0$ и E_n/R определяются из условия минимума функции $\delta(\ln k_0, E_n/R)$. Используя необходимые условия экстремума, получим систему двух линейных уравнений, решая которую, находим

$$\ln k_0 = \Delta_1/\Delta, \quad E_n/R = \Delta_2/\Delta, \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta &= I_2^2 - I_1 I_3; \quad \Delta_1 = I_2 I_5 - I_3 I_4; \quad \Delta_2 = I_1 I_5 - I_2 I_4; \\ I_1 &= t_K - t_H; \quad I_2 = \int_{t_H}^{t_K} T(t)^{-1} dt; \quad I_3 = \int_{t_H}^{t_K} T(t)^{-2} dt; \\ I_4 &= \int_{t_H}^{t_K} \Phi(t) dt; \quad I_5 = \int_{t_H}^{t_K} \Phi(t) T(t)^{-1} dt. \end{aligned}$$

Аналогично [6] можно доказать, что решение существует и единственно при $T(t) \neq \text{const}$.

Не представляет принципиальных трудностей обобщение методики для одной реакции произвольного (отличного от первого) порядка. Вместо (13) в этом случае получаем уравнение

$$\frac{dP}{dt} = -[\rho_1(1-\Gamma)gV]^{1-n} (P - P_K)^n k_0 \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right),$$

а для невязки (среднеквадратичного отклонения)

$$\delta = \int_{t_H}^{t_K} \left[\Phi(t) - \ln k_0 + \frac{E_n}{RT} - (n-1) \ln \frac{P - P_K}{\rho_1 g V (1-\Gamma)} \right]^2 dt,$$

где $\Phi(t)$ — такая же функция, как и в (14). Как и в [6], легко получить явные формулы для определения предэкспонента, энергии активации и порядка реакции и доказать существование и единственность решения:

$$\ln k_0 = \Delta_1/\Delta, \quad n = 1 + \Delta_2/\Delta, \quad E_n/R = \Delta_3/\Delta.$$

Δ — определитель матрицы $\{a_{ij}\}$ с $i, j = \overline{1, 3}$, причем

$$\begin{aligned} a_{11} &= t_K - t_H, \quad a_{12} = a_{21} = \int_{t_H}^{t_K} \ln \frac{P - P_K}{\rho_1 g V (1-\Gamma)} dt, \\ a_{13} &= a_{31} = - \int_{t_H}^{t_K} T(t)^{-1} dt, \quad a_{22} = \int_{t_H}^{t_K} \ln^2 \frac{P - P_K}{\rho_1 g V (1-\Gamma)} dt, \\ a_{23} &= a_{32} = - \int_{t_H}^{t_K} T(t)^{-1} \ln \frac{P - P_K}{\rho_1 g V (1-\Gamma)} dt, \quad a_{33} = \int_{t_H}^{t_K} T(t)^{-2} dt, \\ b_1 &= \int_{t_H}^{t_K} \Phi(t) dt, \quad b_2 = \int_{t_H}^{t_K} \Phi(t) \ln \frac{P - P_K}{\rho_1 g V (1-\Gamma)} dt, \quad b_3 = - \int_{t_H}^{t_K} \frac{\Phi(t)}{T(t)} dt. \end{aligned}$$

Выражения для определителей Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 получаются заменой столбцов в $\{a_i\}$ на столбец b_i .

Метод решения обратной задачи аналогичен приему (методу невязки), предложенному в [8], и подробно описан в [6] для определения термокинетических постоянных гетерогенных реакций. Этот прием напоминает известный метод наименьших квадратов [10] для решения дифференциальных уравнений. Отличие заключается лишь в том, что в методе наименьших квадратов параметры, подлежащие определению в ходе решения задачи, вводятся в функционал в результате выбора приближения к решению, а в данном случае эти параметры (k_0 , E_n) уже присутствуют в самом уравнении химической кинетики, тогда как приближенное решение, получаемое из физического эксперимента, не содержит неизвестных параметров.

Примеры определения термокинетических постоянных одностадийной реакции разложения

Для проверки изложенной методики решена прямая задача в соответствии с (13) с кинетическими константами $k_0 = 10^6 \text{ с}^{-1}$, $E_n/R = 10^4 \text{ К}$ и различными темпами нагрева. Типичные зависимости $T(t)$ и $P(t)$ приведены на рис. 1. Результаты решения прямой задачи использовались для восстановления кинетических постоянных по формулам (15). Наибольшую погрешность в определении k_0 и E_n/R вносит дифференцирование «экспериментально определенной» убыли массы $P(t)$. Так, при вычислении $\frac{dP}{dt}$ с шагом $\Delta t = 1 \text{ с}$ слева либо справа относительная погрешность ϵ определения величины E_n/R составляет 25%, а при $\Delta t = 0,5 \text{ с}$ $\epsilon = 15\%$. Применение же центральной разности и сплайн-аппроксимации исходных данных позволило при $\Delta t = 0,5 \text{ с}$ уменьшить ϵ до 1,4% для E_n/R и до 18% для k_0 .

Таким образом, результаты проведенных расчетов убеждают в возможности практического использования предложенной методики, основные достоинства которой заключаются в простоте, возможности получить доказательства существования и единственности решения и нахождении аналитического решения обратной кинетической задачи. К недостаткам методики следует отнести необходимость дифференцирования экспериментальных данных. Однако эту трудность легко преодолеть путем использования сплайнов, которые, как известно [11], аппроксимируют не только интерполируемую функцию, но и ее производную.

Постановка прямой кинетической задачи для двухстадийной схемы пиролиза

Одностадийная схема пиролиза не учитывает образование в ходе термического разложения промежуточных продуктов, поэтому с ее помощью нельзя описать и объяснить структурирование материала и экзоэффект, присущий материалам второй группы. Вместе с тем в работе [4] предложена двухстадийная кинетическая схема вида

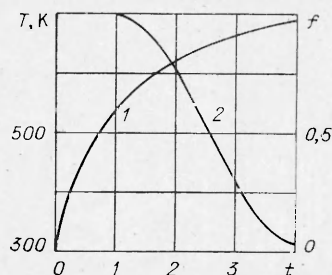
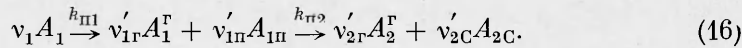


Рис. 1. Типичные зависимости $T(t)$ (1) и $f(t) = \frac{P - P_n}{P_n - P_k}$ (2) при одностадийной схеме пиролиза в гомотермических условиях.



Здесь $A_1, A_1^Г, A_{1п}, A_2^Г, A_{2с}$ — символы исходного полимерного связующего, газообразных продуктов первой реакции, конденсированного продукта первой реакции (пирозоля), газообразных продуктов второй реакции и кокса соответственно; $v_1, v'_{1г}, v'_{1п}, v'_{2г}, v'_{2с}$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты; $k_{п1}$ и $k_{п2}$ — константы скоростей первой и второй стадий.

Согласно [4], считаем, что первая стадия процесса является эндотермической реакцией разложения первого порядка, а вторая — реакция синтеза радикалов, образовавшихся на первой стадии. Последняя реакция является экзотермической. Для материалов второй группы, у которых коксовое число является функцией процесса в качестве продукта первой стадии, необходимо, как и в [4], выделить коксовый остаток и полагать, что вторая стадия представляет совокупность параллельных реакций с кинетической схемой, подобной описанной в предыдущем разделе. Для выделения особенностей, присущих именно двухстадийной схеме, ограничимся рассмотрением кинетической схемы (16). Используя ее, получаем следующие уравнения для сохранения массы исходного связующего, пирозоля кокса, инертного наполнителя и газовой фазы:

$$\rho_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = -\rho_1 \varphi_1 k_{0п}^{(1)} \exp\left(-\frac{E_{п}^{(1)}}{RT}\right), \quad (17)$$

$$\rho_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = \alpha_1 \rho_1 \varphi_1 k_{0п}^{(1)} \exp\left(-\frac{E_{п}^{(1)}}{RT}\right) - (\rho_2 \varphi_2)^n k_{0п}^{(2)} \exp\left(-\frac{E_{п}^{(2)}}{RT}\right), \quad (18)$$

$$\rho_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial t} = \alpha_2 (\rho_2 \varphi_2)^n k_{0п}^{(2)} \exp\left(-\frac{E_{п}^{(2)}}{RT}\right), \quad \varphi_4 = \varphi_{4н} = \text{const}, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \varphi_5) + \text{div} (\rho \varphi_5 \vec{v}) = & (1 - \alpha_1) \rho_1 \varphi_1 k_{0п}^{(1)} \exp\left(-\frac{E_{п}^{(1)}}{RT}\right) + \\ & + (1 - \alpha_2) (\rho_2 \varphi_2)^n k_{0п}^{(2)} \exp\left(-\frac{E_{п}^{(2)}}{RT}\right). \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь $\alpha_1 = \frac{v'_{1п} M_{п}}{v_1 M_{1с}}$, $\alpha_2 = \frac{v'_{2с} M_{с}}{v'_{1п} M_{п}}$ — приведенные стехиометрические числа; $M_{1с}, M_{п}, M_{с}$ — молекулярные массы исходного полимерного связующего, пирозоля и кокса; n — порядок второй реакции; $k_{0п}^{(1)}, E_{п}^{(1)}, k_{0п}^{(2)}, E_{п}^{(2)}$ — предэкспоненты и энергии активации первой и второй реакций соответственно.

Постановка обратной задачи при двухстадийной кинетике

Обратная кинетическая задача для (17)–(20) формулируется следующим образом: известно поле температур и масса образца в любой момент времени, требуется определить термокинетические постоянные $k_{0п}^{(1)}, E_{п}^{(1)}, k_{0п}^{(2)}, E_{п}^{(2)}, n, \alpha_1, \alpha_2$.

Система уравнений (17)–(20) имеет алгебраический интеграл

$$\rho_3 \varphi_3 + \alpha_2 \rho_2 \varphi_2 + \alpha_1 \alpha_2 \rho_1 (\varphi_1 - \varphi_{1н}) = 0, \quad (21)$$

позволяющий совершить предельный переход при $t \rightarrow \infty$. В результате получим соотношение

$$\alpha_1 \alpha_2 = \frac{\rho_3 \varphi_{3к}}{\rho_1 \varphi_{1н}}, \quad (22)$$

где $\rho_3 \varphi_{3к}$ — масса коксового остатка, образовавшегося в единице объема из полимерного связующего $\rho_1 \varphi_{1н}$, т. е. $\alpha_1 \alpha_2$ не что иное, как коксовое число для коксующихся материалов.

Будем предполагать, что и в двухстадийной кинетической схеме при проведении эксперимента выполняются условия (10), (11), тогда при $n = 1$ легко получаем решение прямой задачи (17)–(20)

$$\varphi_1 = \varphi_{1H} \exp \left(- \int_{t_H}^{t_R} k_1 dt \right), \quad (23)$$

$$\varphi_2 = \exp \left(- \int_{t_H}^{t_R} k_2 dt \right) \int_{t_H}^{t_R} \alpha_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} \varphi_{1H} k_1 \exp \left[\int_{t_H}^{t_R} (k_2 - k_1) dt \right] dt, \quad (24)$$

$$\varphi_3 = \alpha_1 \alpha_2 \frac{\rho_1}{\rho_3} (\varphi_{1H} - \varphi_1) - \alpha_2 \frac{\rho_2}{\rho_3} \varphi_2, \quad (25)$$

$$\varphi_4 = \varphi_{4H} = \text{const}, \quad \varphi_5 = 1 - \sum_{i=1}^4 \varphi_i. \quad (26)$$

При получении (23)–(26) полагалось, что в начальный момент времени $\varphi_{2H} = \varphi_{3H} = 0$, $k_1 = k_{0H}^{(1)} \exp(-E_H^{(1)}/RT)$, $k_2 = k_{0H}^{(2)} \exp(-E_H^{(2)}/RT)$. Используя (23)–(26), массу образца в любой момент времени можно вычислить по формуле

$$P = \sum_{i=1}^5 gV \rho_i \varphi_i, \quad (27)$$

а имея экспериментальную зависимость массы образца $P_e(t)$, записать квадратичную невязку

$$\delta(k_{0H}^{(1)}, E_H^{(1)}, k_{0H}^{(2)}, E_H^{(2)}, \alpha_1, \alpha_2) = \int_{t_H}^{t_R} [P(t) - P_e(t)]^2 dt. \quad (28)$$

Таким образом, задача определения термокинетических постоянных заключается в нахождении минимума функции многих переменных (28).

Определение термокинетических постоянных пиролиза с использованием метода «теплого» разбавления

Как видно из (23)–(28), задача является весьма сложной, поскольку, во-первых, количество неизвестных параметров велико (пять) и, во-вторых, на каждом «пробном» шаге по неизвестным параметрам необходимо определить φ_1 , φ_2 , φ_3 по формулам (23)–(26). Алгоритм можно существенно упростить, если проводить анализ при изотермических условиях, которые можно реализовать, используя метод «теплого разбавления» [12]. Если $T = \text{const}$, то из (22) получаем при $t_H = 0$

$$\varphi_1 = \varphi_{1H} e^{-k_1 t}, \quad (29)$$

$$\varphi_2 = \alpha_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} \varphi_{1H} \begin{cases} k_1 t e^{-k_2 t} & \text{при } k_1 = k_2, \\ \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) & \text{при } k_1 \neq k_2. \end{cases} \quad (30)$$

Это дает возможность записать выражение для массы образца

$$P - P_K = (P_H - P_K) \begin{cases} \left[1 + \frac{\alpha_1 (1 - \alpha_2)}{1 - \alpha_1 \alpha_2} kt \right] e^{-kt} & \text{при } k_1 = k_2 = k, \\ \left[A e^{-k_1 t} + B e^{-k_2 t} \right] & \text{при } k_1 \neq k_2, \end{cases} \quad (31)$$

где $A = \frac{(1 - \alpha_1 \alpha_2) k_2 - (1 - \alpha_1) k_1}{(1 - \alpha_1 \alpha_2)(k_2 - k_1)}$; $B = \frac{-\alpha_1 (1 - \alpha_2) k_1}{(1 - \alpha_1 \alpha_2)(k_2 - k_1)}$.

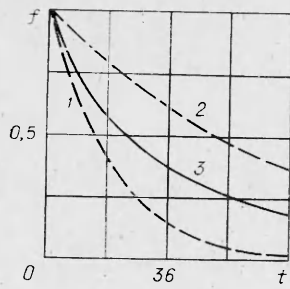


Рис. 2. Первый режим пиролиза при $\alpha_1 = 0,4$, $\alpha_2 = 0,5$, $k_1 = 0,578 \cdot 10^{-1}$, $k_2 = 0,139 \cdot 10^{-1}$.

1, 2 — пиролиз по одностадийной схеме с константами k_1 , k_2 ; 3 — пиролиз по двухстадийной схеме.

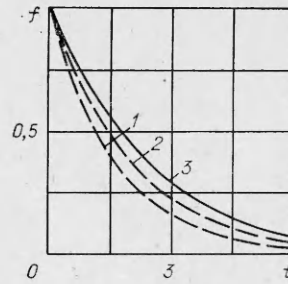


Рис. 3. Второй режим пиролиза при $\alpha_1 = 0,4$, $\alpha_2 = 0,5$, $k_1 = 0,625$, $k_2 = 0,494$ (обозначения аналогичны рис. 2).

Отметим, что попытка получить дифференциальное уравнение для массы образца приводит к уравнению

$$\frac{dP}{dt} = -(\bar{P} - \bar{P}_K) \frac{(1 - \alpha_1)k_1 + (1 - \alpha_2)k_2 \frac{\rho_2 \varphi_2}{\rho_1 \varphi_1}}{(1 - \alpha_1 \alpha_2) + (1 - \alpha_2) \frac{\rho_2 \varphi_2}{\rho_1 \varphi_1}}, \quad (32)$$

из которого следует, что, хотя каждая стадия пиролиза относится к классу простых кинетик [3], общая кинетическая схема для образца из КИМ при двухстадийном пиролизе в этот класс не входит, т. е. константа скорости определяется не только состоянием образца, но является функцией процесса.

Интересно исследовать отличие двухстадийного протекания пиролиза по сравнению с одностадийной кинетической схемой. Анализ (31) показывает, что в зависимости от отношения k_1/k_2 можно выделить четыре характерные области:

1) при $k_1/k_2 > (1 - \alpha_1 \alpha_2)/(1 - \alpha_1)$ скорость пиролиза выше скорости пиролиза по одностадийной схеме с константой k_2 , но ниже скорости соответствующего процесса с константой k_1 . В начальной стадии скорость определяется в основном первой стадией и с течением времени стремится к скорости второй стадии. Кинетические кривые, соответствующие данному случаю, изображены на рис. 2;

2) при $1 < k_1/k_2 < (1 - \alpha_1 \alpha_2)/(1 - \alpha_1)$ скорость пиролиза ниже, чем при пиролизе по одностадийной схеме с любой константой скорости (k_1 либо k_2) (рис. 3). Причем при $k_1/k_2 = (1 - \alpha_1 \alpha_2)/(1 - \alpha_1)$ наблюдаемое уменьшение массы образца соответствует одностадийной схеме с константой k_2 ;

3) если $k_1 = k_2$, то, как видно из (31), реализуется особый режим, причем процесс протекает медленнее, чем при одностадийной схеме с $k = k_1 = k_2$ (рис. 4);

4) наконец, при $k_1 < k_2$ скорость протекания процесса определяется опять второй формулой из (31), но, как и в предыдущем случае, процесс протекает медленнее, чем любой другой, соответствующий одностадийной схеме с $k = k_1$ или $k = k_2$ (рис. 5).

Таким образом, в любом случае наличие второй стадии приводит к тому, что скорость процесса уменьшается по сравнению с процессом, протекающим в одну стадию. Исследование (31) позволяет сделать вывод, что функция $P(t)$ — монотонно убывающая, но в первом и втором

режимах при $k_1/k_2 < \alpha_1 \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1}$ существует точка перегиба кривой $P(t)$ при

$$t_* = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left(-\frac{Bk_2^2}{Ak_1^2} \right), \quad k_1 \neq k_2,$$

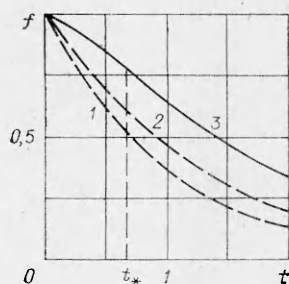


Рис. 4. Третий режим пиролиза при $k_1 = k_2 = 1$.

1 — одностадийная схема; 2, 3 — двухстадийная с $\alpha_1=0,4$, $\alpha_2=0,5$ и $\alpha_1=0,8$, $\alpha_2=0,25$ соответственно; t_* — точка перегиба кривой 3.

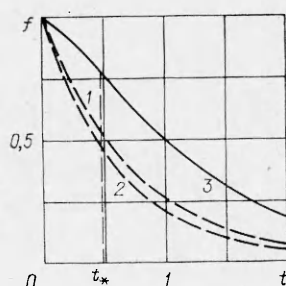


Рис. 5. Четвертый режим пиролиза при $\alpha_1 = 0,8$, $\alpha_2 = 0,25$, $k_1 = 1,35$, $k_2 = 1,57$.

1, 2 — одностадийная схема с константами скорости k_1, k_2 ; 3 — двухстадийная; t_* — точка перегиба кривой 3.

обусловленная тем, что для протекания второй стадии пиролиза (более быстрой) необходимо накопление продукта разложения (пирозоля) первой, более медленной стадии (см. рис. 5). В режиме 3 также существует точка перегиба кривой $P(t)$ при $\alpha_1 > \frac{1}{(2 - \alpha_2)}$ в момент времени

$$t_* = \frac{\alpha_1(2 - \alpha_2) - 1}{\alpha_1(1 - \alpha_2)k}$$

Общую схему поиска термокинетических постоянных в изотермических условиях с использованием метода «теплового» разбавления можно разбить на два этапа.

Этап 1. По серии экспериментов, проведенных при различных температурах, определяются $k_1(T_i)$, $k_2(T_i)$, α_1 , α_2 . При этом следует иметь в виду, что α_1 , α_2 должны с определенной степенью точности аппроксимироваться постоянными, не зависящими от температуры. Кроме того, необходимо учитывать, что при сколь угодно высокой точности экспериментальных данных в окрестности $k_1/k_2 = (1 - \alpha_1\alpha_2)/(1 - \alpha_1)$ задача является некорректной (решение не единственно в соответствии с режимом 2).

Этап 2. По определенным на первом этапе значениям $k(T_i)$ находят предэкспоненты и энергии активации по алгоритму, изложенному для одностадийной кинетической схемы, но с учетом информации о существовании области $k_1/k_2 \approx (1 - \alpha_1\alpha_2)/(1 - \alpha_1)$. По предлагаемой схеме для апробации возможности применения методики произведены расчеты прямой и обратной задач. В качестве параметров выбраны $\alpha_1 = 0,5$, $\alpha_2 = 0,4$, $k_{п1} = 10^6 \exp(-10^4/T)$, $k_{п2} = 10^{12} \exp(-2 \cdot 10^4/T)$ в диапазоне температур $T \in [650 - 770 \text{ K}]$.

Восстановление констант скоростей стадий при фиксированной температуре проводилось на основе метода Прони [13] как наиболее простого. При этом полученная линейная система уравнений решалась «авторегуляризованным» итерационным процессом типа Ньютона — Конторовича [14]. Установлено, что в области температур $T \in [650 - 690 \text{ K}]$, где $k_1/k_2 > (1 - \alpha_1\alpha_2)/(1 - \alpha_1)$, величины k_1 и k_2 восстанавливаются с хорошей точностью. При внесении в решение задачи относительной погрешности в 5–7% погрешность восстановленных данных составляла 2–3% (k_1, k_2).

При k_1/k_2 , близких к $(1 - \alpha_1\alpha_2)/(1 - \alpha_1)$, практически невозможно определить k_1 , так как наблюдаемая при этом кинетика эквивалентна пиролизу по одностадийной схеме с $k = k_2$. Например, при $T = 710 \text{ K}$ $k_1/k_2 = 1,3$, в то время как $(1 - \alpha_1\alpha_2)/(1 - \alpha_1) = 1,3(3)$. k_1 и k_2 при такой температуре восстанавливаются с хорошей точностью, только когда относительная погрешность исходных данных менее 0,2%, а с увеличением ее до 2% даже применение регуляризирующего алгоритма позволяет

восстановить k_2 с точностью 4%, а k_1 — только 30%. Подобные трудности возникают и при $k_1 \approx k_2$, так как в этом случае близок другой «особый» режим 3.

Оценка погрешности определения термокинетических постоянных

Представляет интерес оценить влияние погрешности экспериментальных данных на погрешность определения k_1, k_2 в случае не только относительной погрешности, но также систематической и распределенной случайным образом.

Метод Прони [13] основан на том, что нахождение экспоненциальной аппроксимации эквивалентно отысканию решений однородного дифференциального уравнения с постоянными коэффициентами, поэтому решение основано на нахождении корней характеристического уравнения. Для случая равноотстоящих узлов коэффициенты характеристического уравнения для (31) при $k_1 \neq k_2$ являются решением системы двух линейных уравнений:

$$\begin{aligned} \tilde{f}_4 + C_1 \tilde{f}_3 + C_2 \tilde{f}_2 &= 0, \\ \tilde{f}_3 + C_1 \tilde{f}_2 + C_2 \tilde{f}_1 &= 0, \end{aligned} \quad (33)$$

где $f_i = (P - P_R)/(P_H - P_R)$ в момент времени $t_{i-i} = t_H + (i-1)\Delta t$ и $\tilde{f}_i = f_i + \varepsilon_i$, f_i — точное значение, \tilde{f}_i — значение f_i , заданное с абсолютной погрешностью ε_i . Тогда константы скорости стадий k_1 и k_2 определяются по формулам

$$k_1 = \frac{1}{\Delta t} \ln \lambda_1, \quad k_2 = \frac{1}{\Delta t} \ln \lambda_2, \quad (34)$$

где λ_1, λ_2 — корни характеристического уравнения с коэффициентами C_1 и C_2 :

$$\lambda^2 + C_1 \lambda + C_2 = 0. \quad (35)$$

Из (33)–(35) следует, что при задании исходных данных f_i с погрешностями ε_i потеря устойчивости решения может произойти уже на первом этапе решения (33), поэтому приведем оценку погрешностей определения C_1 и C_2 , обозначая их δ_1, δ_2 . Из (33) находим

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \frac{(\varepsilon_3 + C_1 \varepsilon_2 + C_2 \varepsilon_1)(f_2 + \varepsilon_2) - (\varepsilon_4 + C_1 \varepsilon_3 + C_2 \varepsilon_2)(f_1 + \varepsilon_1)}{(f_1 + \varepsilon_1)(f_3 + \varepsilon_3) - (f_2 + \varepsilon_2)^2}, \\ \delta_2 &= \frac{(\varepsilon_4 + C_1 \varepsilon_3 + C_2 \varepsilon_2)(f_2 + \varepsilon_2) - (\varepsilon_3 + C_1 \varepsilon_2 + C_2 \varepsilon_1)(f_3 + \varepsilon_3)}{(f_1 + \varepsilon_1)(f_3 + \varepsilon_3) - (f_2 + \varepsilon_2)^2}. \end{aligned} \quad (36)$$

Если погрешность является систематической, т. е. $\varepsilon_i = \varepsilon$ ($i = \overline{1,4}$), то

$$\begin{aligned} \delta_{1C} &= \varepsilon (1 + C_1 + C_2) \frac{f_1 - f_2}{f_1 f_3 - f_2^2 + \varepsilon (f_1 - 2f_2 + f_3)}, \\ \delta_{2C} &= \varepsilon (1 + C_1 + C_2) \frac{f_3 - f_2}{f_1 f_3 - f_2^2 + \varepsilon (f_1 - 2f_2 + f_3)} \end{aligned} \quad (37)$$

и решение становится неустойчивым при

$$\varepsilon_C^* = - \frac{f_1 f_3 - f_2^2}{f_1 - 2f_2 + f_3}. \quad (38)$$

Если погрешность распределена случайным образом, то наименьшее значение ε , при котором решение может стать неустойчивым, определится при $-\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_3 < 0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon > 0$ и

$$\varepsilon^* = \frac{f_1 f_3 - f_2^2}{f_1 + 2f_2 + f_3}. \quad (39)$$

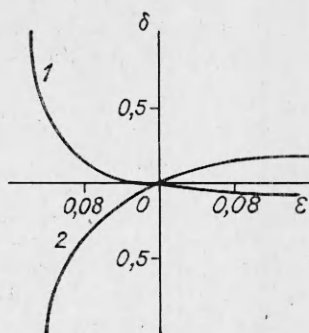


Рис. 6. Погрешность определения C_1, C_2 в зависимости от систематической абсолютной погрешности ϵ .

Связь погрешностей (36) иллюстрируется графиком на рис. 6, построенным при $f(10) = 0,87868$, $f(60) = 0,49867$, $f(110) = 0,32612$, $f(160) = 0,24136$ и $C_1 = -3,531$, $C_2 = 2,705$. Из анализа кривых рис. 6 следует, что наибольшую погрешность в определение C_1, C_2 вносит погрешность, распределенная случайным образом. Кривые 1, 2 соответствуют $\delta_{1c}(\epsilon)$, $\delta_{2c}(\epsilon)$ и $\delta_{1c}, \delta_{2c} \rightarrow \pm\infty$ при $\epsilon_c \rightarrow \epsilon_c^* + 0$, где $\epsilon_c^* \approx -0,159$. Максимальная же ошибка при случайном распределении погрешности исходных данных возможна уже при $\epsilon^* \approx 0,01$ (величина δ выходит за пределы $+1$ при $\epsilon \in (-0,005; 0,01)$), т. е. потеря устойчивости происходит при значительно меньшей погрешности исходных данных. Это наглядно указывает на необходимость применения сглаживания исходных данных с целью уменьшения случайной погрешности и на необходимость использования регуляризирующих алгоритмов.

Из [4] для исследованного полимерного материала можно сделать вывод, что $E_{\Pi}^{(2)} > E_{\Pi}^{(1)}$, так как пирозоль образовывался при более низких температурах, чем кокс, а в этом случае область надежного восстановления (определения) термокинетических постоянных будет смещена как раз в область сравнительно низких температур, что позволяет надеяться на выполнение оценок (10), (11) и одновременно на выполнение условия $k_1/k_2 > (1 - \alpha_1\alpha_2)/(1 - \alpha_1)$.

При выполнении второго этапа для нахождения термокинетических постоянных, следуя [6, 7], минимизировалось среднеквадратичное отклонение

$$\delta = \int_{T_H}^{T_K} \left(\Phi_{\theta}^i - \ln k_{\Pi i}^0 + \frac{E_{\Pi}^{(i)}}{RT} \right)^2 dT, \quad i = 1, 2, \quad (40)$$

где $\Phi_{\theta}^i = \ln k_{\Pi i}^0$ ($k_{\Pi i}^0$ — константа скорости, восстановленная на этапе 1); $\ln k_{\Pi i}^0, E_{\Pi}^{(i)}/R$ определялись по (14), где

$$I_1 = T_K - T_H, \quad I_2 = \ln T_H/T_K, \quad I_3 = (1/T_H - 1/T_K), \quad (41)$$

$$I_4 = \int_{T_H}^{T_K} \Phi_{\theta}^i dT, \quad I_5 = \int_{T_H}^{T_K} \Phi_{\theta}^i/T dT.$$

В отличие от неизотермического в данном случае нет операции дифференцирования, и определение термокинетических постоянных лишено связанных с этим трудностей.

Таким образом, на основе решения прямой и обратной задач предлагается математическая модель пиролиза КПМ. При пиролизе полимерных материалов кинетическая схема одностадийная, второй группы — двухстадийная. На модельных примерах показана возможность использования модели для определения термокинетических постоянных пиролиза по результатам экспериментальных исследований.

Поступила в редакцию 24/VI 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Асеева, Г. Е. Заикова. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
2. С. Мадорский. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
3. В. И. Димитров. Простая пластина. Новосибирск: Наука, 1982.
4. Г. А. Калинин, В. Л. Минов, Т. П. Морозова и др. Изв. ТСХА. Химия и физика, 1981, 2.

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 данных¹ 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)

¹ 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.