

8. Hardt A. P., Phung P. V. Proceedings of the 5-th Intern. pyrotechnics seminar, July 1976, Colorado.
9. Hardt A. P. Comb. Flame, 1973, 21, 77.
10. Hardt A. P. J. Phys. Chem., 1959, 63, 2059.
11. Интерметаллические соединения.— М.: Мир, 1970.
12. Уэндландт У. Термические методы анализа.— М.: Мир, 1978.
13. Melling R., Wilburn F. M. Anal. Chem., 1969, 41, 1275.
14. Александров В. В., Груздев В. А., Коваленко Ю. А. ФГВ, 1985, 21, 1.
15. Верятин И. Л. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ.— М.: Атомиздат, 1965.
16. Haller W. J. Chem. Phys., 1965, 42, 2.
17. Percolation structures and processes. Annals of the Israel Physical Society. V. 5.— N. Y., 1983.
18. Zallen R. The Physics of Amorphous solids.— N. Y., 1983.
19. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников.— М.: Наука, 1979.

Поступила в редакцию 15/XII 1986

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ ЗАЖИГАНИЯ ПРИ УЧЕТЕ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

И. Г. Дик, А. М. Селиховкин
(Томск)

Теория зажигания конденсированного вещества, построенная в предположении, что в твердой фазе протекает одна (суммарная) экзотермическая реакция [1, 2], нередко применяется для нахождения кинетических параметров химического превращения при высокой температуре.

Пусть в конденсированном веществе протекает несколько параллельных реакций, каждая со своими кинетическими и энергетическими характеристиками. Скорость тепловыделения каждой i -й реакции, идущей по закону $Q_i z_i \exp(-E_i/RT)$, становится равной $i + 1$ -й при температуре

$$T_{\pi} = (E_{i+1} - E_i) [R \ln(Q_{i+1} z_{i+1} / Q_i z_i)]^{-1}, \quad (1)$$

существование и положительность которой при $E_{i+1} > E_i$ обеспечена, если $Q_{i+1} z_{i+1} > Q_i z_i$. Эти неравенства считаем выполняющимися. Если разница в энергиях активации достаточно велика, изменение общего тепловыделения вблизи T_{π} может быть сильным. Характеристики зажигания при температуре зажигания $T_s < T_{\pi}$ будут определяться в основном реакцией с меньшей энергией активации, при $T_s > T_{\pi}$ — наоборот.

Рассматривается задача зажигания полубесконечного объема твердого вещества при нагреве поверхности: а) накаливаемой пластиной постоянной температуры T_s ; б) потоком постоянной интенсивности q . Математическая постановка (без учета выгорания) задачи:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \sum_{i=1}^n Q_i z_i \exp(-E_i/RT),$$

$$T(x, 0) = T_{\pi}, \quad T(\infty, t) = T_{\pi},$$

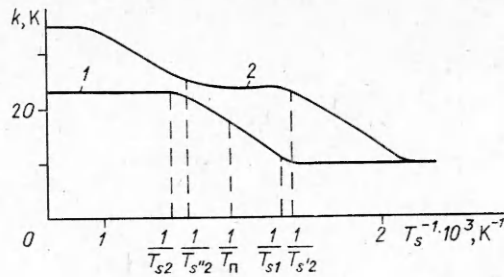
$$\text{а) } x = 0, \quad T = T_s; \quad \text{б) } x = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = -q/\lambda.$$

Решение задачи о зажигании конденсированного вещества накаливаемой пластиной квазистационарным методом [1] дает для периода индукции зажигания

$$t_s = c\rho (1 - T_{\pi}/T_s)^2 \left[\left[2\pi R \sum_{i=1}^n Q_i z_i \exp(-E_i/RT) \right] \right]. \quad (2)$$

Рис. 1. Зависимость коэффициента чувствительности времени зажигания от температуры поверхности.

1 — две реакции, $E_1 = 24$, $E_2 = 48$ ккал/моль, $Q_1 z_1 = 10^{10}$, $Q_2 z_2 = 10^{18}$ кал/(см³·с); 2 — три реакции, $E_3 = 72$ ккал/моль, $Q_3 z_3 = 10^{24}$ кал/(см³·с).



Температурная чувствительность t_3 определяется из (2) в виде

$$k = \frac{d \ln t_3}{d(1/T_s)} = -\frac{2T_n}{1 - T_n/T_s} + \frac{\sum_{i=1}^n Q_i z_i \exp(-E_i/RT_s)}{R \sum_{i=1}^n Q_i z_i E_i \exp(-E_i/RT_s)}$$

Пусть $n = 2$. В низкотемпературной области ($T_s < T_n$) можно учитывать лишь реакцию с энергией активации E_1 , тогда

$$k = E_1/R - 2T_n/(1 - T_n/T_s) \approx E_1/R.$$

В высокотемпературной области ($T_s > T_n$)

$$k \approx E_2/R.$$

Зависимость $k(1/T_s)$ показана на рис. 1, 1. Перегиб на кривой $k(1/T_s)$ есть уточненное значение $T_n^{-1} = R(E_2 - E_1)^{-1} \ln(Q_2 z_2 E_1 / Q_1 z_1 E_2)$. Касательная, проведенная к кривой 1 в точке $1/T_n$ до пересечения с асимптотическими значениями k , определяет границу интервала перехода $[T_{s1}, T_{s2}]$. Следовательно, для определения кинетических констант обеих реакций температура поджигающей пластины должна варьироваться в более широком интервале, чем $[T_{s1}, T_{s2}]$, что описывается выражениями

$$\begin{aligned} T_s^{-1} &> R(E_2 - E_1)^{-1} [\ln(Q_2 z_2 E_1 / (Q_1 z_1 E_2)) + 2], \\ T_s^{-1} &< R(E_2 - E_1)^{-1} [\ln(Q_2 z_2 E_1 / (Q_1 z_1 E_2)) + 2]. \end{aligned}$$

Область возможных изменений T_s в задачах зажигания ограничена снизу неравенством $T_s - T_n \gg RT_s^2/E_i$. При очень высоких T_s твердофазная модель может оказаться непригодной, например, из-за сильного испарения [3] и других процессов в газовой фазе. Поэтому меняя T_s в реальном диапазоне, лишь в нешироком интервале отношений энергии активации можно выделить обе реакции (рис. 2).

Чтобы избежать методической ошибки нахождения энергии активации реакции E_2 в условиях протекания другой реакции, T_s должна достаточно сильно превышать T_n . Если потребовать, чтобы

$$|E_2/R - k(1/T_s)| \leq \delta E_2/R$$

и разложить $k(1/T_s)$ в ряд вблизи $1/T_n$, то получается оценка для области изменения T_s :

$$T_s \geq (E_2 - E_1) \{R \ln [E_1 Q_2 z_2 E_2 \delta / (R E_2 Q_1 z_1 (E_2 - E_1))] \},$$

при которой низкотемпературная реакция не влияет (с точностью до δ) на определение E_2 . Аналогичное выражение можно найти и для реакции с E_1 .

Для протекания трех параллельных реакций выделение промежуточной стадии возможно при условии $1/T_{s2}' > 1/T_{s2}''$ (см. рис. 1, 2). Иначе оно запишется в виде

$$A > mB + c, \quad (3)$$

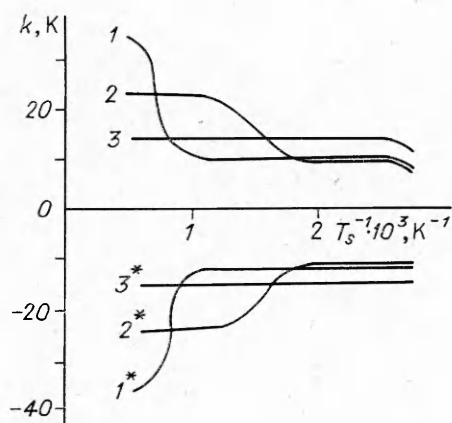


Рис. 2. Кривые чувствительности времени зажигания для двух реакций (значения E_1, Q_1z_1, Q_2z_2 см. на рис. 1).

1 - 3 - зажигание пластиной; 1* - 3* - зажигание потоком. E_2 , ккаль/моль: 1, 1* - 72, 2, 2* - 48, 3, 3* - 30.

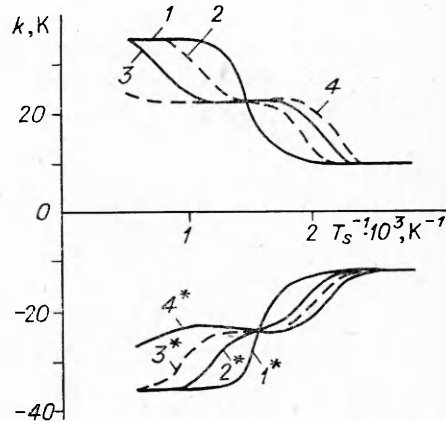


Рис. 3. Кривые чувствительности для трех реакций (значения E_i см. на рис. 1).

Зажигание пластиной: $A = 18,4$ (1), 22,0 (2), 25,3 (3), 27,6 (4); $B = 18,4$ (1), 13,8 (2), 9,2 (3), 4,6 (4). Зажигание потоком: $A = 19,0$ (1*), 23,0 (2*), 23,0 (3*), 25,3 (4*); $B = 18,0$ (1*), 13,8 (2*), 9,2 (3*), 4,6 (4*).

где $A = \ln(Q_2z_2/(Q_1z_1))$; $B = \ln(Q_3z_3/(Q_2z_2))$; $m = x_{23}(1 - x_{12})/(1 - x_{23})$; $c = m \ln x_{23} - \ln x_{12} + (1 - x_{12})^2/(2x_{12}) + m(x_{23} + 1)^2/(2x_{23})$; $x_{12} = E_1/E_2$; $x_{23} = E_2/E_3$. С учетом положительности A и B к (3) добавится условие $B > -c/m$.

Ряд иллюстрационных расчетов приведен на рис. 3, который показывает зависимость длины температурного плато, соответствующего определяющей роли промежуточной реакции, от кинетических параметров реакций. Промежуточная реакция выделяется тем лучше, чем лучше выполняется неравенство (3).

Решение адиабатическим методом [2] задачи о зажигании потоком дает для времени зажигания и температуры поверхности в момент зажигания соотношения

$$\sqrt{\pi\lambda c\rho}(T_s - T_n) = 2q\sqrt{t_3}, \quad (4)$$

$$q\sqrt{\lambda c/(\pi\rho t_3)} = \sum_{i=1}^n Q_i z_i \exp(-E_i/RT_s). \quad (5)$$

Температурная чувствительность $q\sqrt{t_3}$ определяется с использованием (4), (5):

$$k = \frac{d \ln(q\sqrt{t_3})}{d(1/T_s)} = - \frac{\sum_{i=1}^n Q_i z_i E_i \exp(-E_i/RT_s)}{R \sum_{i=1}^n Q_i z_i \exp(-E_i/RT_s)}.$$

Пусть $n = 2$. При изменении q (или $T_s = T_n + 2q\sqrt{t_3}/(\pi\lambda c\rho)$) значение k меняется от $-E_1/R$ до $-E_2/R$ (подобно кривой 1 на рис. 1). Температурный интервал перехода ведущей роли от одной реакции к другой можно оценить, как и в предыдущей задаче, где T_n подчиняется (1). Для определения кинетических параметров обеих реакций изменение T_s должно удовлетворять неравенствам

$$(E_2 - E_1)R^{-1} [\ln(Q_2z_2/Q_1z_1) - 2]^{-1} \leq T_s < (E_2 - E_1)R^{-1} [\ln(Q_2z_2/Q_1z_1) + 2]^{-1}.$$

Изменение k для ряда значений параметров реакций показано на рис. 2. Вследствие указанных выше ограничений на T_s и в этой задаче лишь в довольно узком интервале разности энергий активации можно, меняя $T_s(q)$, выделить обе реакции. Аналогично предыдущему оценка

температурного интервала, вне которого ошибка определения энергии активации одной реакции в условиях протекания другой не превышает δ , дается неравенствами

$$\frac{E_2 - E_1}{R} \left[\ln \frac{Q_2 z_2 \delta E_2}{Q_1 z_1 (E_2 - E_1 - \delta E_2)} \right]^{-1} \leq T_s \leq \frac{E_2 - E_1}{R} \left[\ln \frac{(E_2 - E_1 - \delta E_1) Q_2 z_2}{Q_1 z_1 \delta E_1} \right]^{-1}$$

Для случая реакций ($n=3$) выделение промежуточной стадии возможно при условии, аналогичном сформулированному в предыдущей задаче. Оно соответствует выражению (3), где $m = x_{23}(1 - x_{12})/(1 - x_{23})$; $c = 2(1 - x_{12}x_{23})/(1 - x_{23})$.

На рис. 3 показано изменение длины температурного плато доминирования промежуточной реакции при различных параметрах реакций. Промежуточная реакция выделяется тем отчетливее, чем сильнее неравенство (3).

Исследование проведено в предположении, что все реакции экзотермические. Расчет по (2) и (4), (5) возможен, если реакция, идущая с поглощением тепла, имеет энергию активации, намного большую, чем экзотермическая. Анализ других кинетических схем превращения, кроме рассмотренных независимых параллельных реакций, требует привлечения уравнений для концентрации реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И., Либрович В. Б. Теория нестационарного горения пороха.— М.: Наука, 1975.
2. Виллюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.
3. Страковский Л. Г., Уляков П. И., Фролов Е. И. ФГВ, 1980, 16, 6, 53.

Поступила в редакцию 4/XII 1986,
после доработки — 30/III 1987

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВВ К УДАРУ

А. В. Белик, В. А. Потемкин

(Челябинск)

Возможность надежного прогноза чувствительности взрывчатых веществ (ВВ) к удару имеет определенное теоретическое и практическое значение. Вместе с тем большое количество факторов, влияющих на чувствительность, противоречивость в воззрениях на механизм возникновения и развития взрыва, а также на механизм взрывчатого разложения затрудняют прогноз с точки зрения строгой физической модели.

В настоящей работе предпринята попытка осуществить прогноз чувствительности ВВ к удару с привлечением аппарата теории распознавания образов [1]. Расчеты проводились по программам DETERM, DREAM и PRINCE, написанных на алгоритмических языках ФОРТРАН и БЭЙСИК для ЭВМ ЕС-1022 и микроЭВМ «Электроника ДЭ-28» [2], которые реализуют метод потенциальных функций Р. Б. Мучника и метод главных компонент, модифицированный для теории распознавания образов. В отличие от имеющихся вариантов метода главных компонент настоящая модификация заключается в том, что расчет информационных весов признаков производится отдельно для каждого класса, т. е. один и тот же признак имеет различные значения информационных весов в разных классах.

В качестве объектов исследования выбраны 78 органических ВВ с известными в литературе данными по чувствительности к удару [3]. Поэтому в настоящей работе под чувствительностью ВВ к удару понимается высота копра, при которой статистическая вероятность взрыва составляет 50 % ($H_{50\%}$) в условиях, определенных в [3].