

тепловой взрыв и заключающийся в сильном разбавлении исследуемого реагирующего вещества инертным разбавителем, предложен в работах [17—18]. Разбавление вещества приводит к уменьшению теплового эффекта реакции на единицу объема и, следовательно, к вырождению теплового взрыва.

Поступила в редакцию
4/X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. УФН, 1947, 23, 3.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1966.
3. Ф. А. Баум и др. Термостойкие взрывчатые вещества и их действие в глубоких скважинах. М., «Недра», 1969.
4. А. Г. Струнина, В. Г. Абрамов и др. ФГВ, 1966, 2, 2.
5. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1961, 140, 3.
6. А. Г. Мержанов, А. Г. Струнина. НТПГВ, 1965, 1, 1.
7. А. Г. Струнина, А. Г. Мержанов, З. Б. Майофис. НТПГВ, 1965, 1, 2.
8. А. Г. Струнина, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1965, 1, 3.
9. А. Г. Струнина, В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 2; ЖФХ, 1969, 43, 1.
10. А. Г. Струнина. Канд. дисс., ФИХФ АН СССР, 1967.
11. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., «Вышая школа», 1967.
12. Г. М. Кондратьев. Регулярный тепловой режим. М.—Л., ГТТИ, 1954.
13. Г. О. Пилоян. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964.
14. А. И. Пехович, В. М. Жидких. Расчеты теплового режима твердых тел. Л., «Энергия», 1968.
15. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. хим., 1966, 35, 4.
16. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. ЖФХ, 1960, 34, 10.
17. Е. П. Гончаров, Г. И. Дриацкая и др. Докл. АН СССР, 1971, 197, 2.
18. Е. П. Гончаров, А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг. Матер. 3-го Всесоюз. сим. по горению и взрыву. М., «Наука», 1972.

УДК 541.124—16 : 541.127

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЦВМ

А. И. Бенин, И. С. Израилит, А. А. Коссой, Ю. Е. Мальков
(Ленинград)

В настоящее время для исследования кинетики термического разложения конденсированных веществ широко применяются методы динамического термического анализа: простая и производная термогравиметрия (ТГА и ДТГ), дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), динамическая масс-спектрометрия и т. д. Общим для этих принципиально различных методов является использование при исследовании программного изменения температуры, в частности, нагревания исследуемого вещества с постоянной скоростью.

Неизометрические динамические методы исследования термического разложения конденсированных веществ обладают рядом преимуществ перед изотермическими. Так, в условиях динамического исследования отсутствуют неконтролируемые превращения вещества, характерные для стадии прогрева изотермических методов. Роль таких превращений возрастает с повышением температуры. Поэтому методы динамического термического анализа являются основными при исследовании высокотемпературной кинетики термического разложения конденсированных веществ. Кроме того, программное изменение температуры резко сокращает время выполнения исследования. Однако неизотермические методы исследования в сравнении с изотермическими требуют более сложной аппаратуры и их использование предъявляет более жесткие требования к постановке эксперимента. Кинетический анализ результатов неизотермических исследований гораздо сложнее изотермических. Но сейчас эти трудности полностью преодолимы благодаря промышленному выпуску новых приборов для выполнения исследований в условиях программного нагрева и внедрению в практику обработки экспериментальных результатов на ЭЦВМ.

За последние годы опубликовано большое число работ, посвященных излагаемому вопросу. Укажем только обзорные работы [1, 2], включающие обширную библиографию.

Все методы кинетического анализа результатов неизотермических исследований содержат в своей основе допущение о том, что для исследуемого процесса справедливо кинетическое уравнение вида:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha),$$

где α — глубина превращения вещества; τ — время; T — температура; E — энергия активации; k_0 — предэкспоненциальный фактор. Эти методы применимы только к простым реакциям, а процессы термического разложения конденсированных веществ в большинстве случаев относятся к простым реакциям. Но и для простых реакций большинство известных методов кинетического анализа не позволяют получить полное кинетическое описание процесса термического разложения.

В настоящей работе рассматриваются вопросы кинетического анализа результатов неизотермического исследования термического разложения конденсированных веществ с использованием ЭЦВМ, которое принципиально позволяет выполнять кинетический анализ реакций термического разложения любого типа.

Исходные положения кинетического анализа

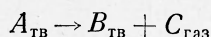
Здесь рассматривается термическое разложение индивидуальных веществ. Реакции, происходящие в смесях твердых веществ (за исключением смесей с не зависящими реакциями), обсуждаться не будут.

Предполагается, что термическое разложение конденсированного вещества происходит гомогенно и в пределах одной фазы. Допущение гомогенности процесса дает возможность использовать для его описания единственную характеристику — безразмерную глубину превращения, определяемую соотношением

$$\alpha = \frac{N_0 - N}{N_0},$$

где N_0 — количество вещества до начала разложения; N — текущее значение количества вещества. Очевидно, что $\alpha=0$ до начала процесса разложения и $\alpha=1$ при его завершении.

В ходе процесса определяется изменение некоторого характеристического свойства, однозначно связанного с количеством исходного вещества. Так, при термогравиметрических исследованиях реакций типа



характеристическим свойством является изменение веса исследуемого вещества, в этом случае глубина превращения определяется соотношением

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_{\text{к}}},$$

где m_0 , $m_{\text{к}}$ — начальный и конечный вес вещества; m — его текущий вес. При исследованиях, проводимых методами ДСК и ДТА, характеристическим свойством является изменение энтальпии системы и в этом случае

$$\alpha = \frac{\Delta q}{\Delta q_{\text{полн}}}, \quad (1)$$

где Δq — текущее изменение энтальпии; $\Delta q_{\text{полн}}$ — полное изменение энтальпии вещества по завершению процесса термического разложения. Переход от соответствующего характеристического свойства, определяемого непосредственно в эксперименте, к безразмерной глубине превращения является задачей предварительной обработки экспериментальных данных и в дальнейшем рассматриваться не будет.

Вторым исходным положением является допущение о равномерности процесса разложения по исследуемому веществу и, как следствие этого, предположение о равенстве температуры по всему образцу. При динамических исследованиях полностью исключить градиент температуры по веществу принципиально невозможно, поэтому важно создать условия, при которых перепад температуры был бы достаточно малым. В качестве максимально допустимого можно принять перепад, соответствующий точности измерения температуры исследуемого вещества (обычно 0,5—1,0°С). При исследовании в режиме линейного нагрева для оценок перепада температуры можно использовать соотношение [3]:

$$\Delta T = \frac{\beta L^2}{\Gamma \alpha}, \quad (2)$$

где ΔT — максимальный перепад температуры по веществу; β — скорость нагревания; L — характеристический линейный размер образца; α — его температуропроводность; Γ — фактор формы образца ($\Gamma=4$ для цилиндра и $\Gamma=2$ для пластины).

Предполагается, что исследуемое вещество в опыте нагревается с постоянной скоростью. В современных приборах для динамического термического анализа программное изменение температуры печи осуществляется с помощью соответствующей системы автоматического регулирования (обычно нагрев происходит с постоянной скоростью [4]). При этом после выхода на квазистационарный режим скорость нагрева исследуемого вещества (при отсутствии в нем каких-либо фазовых или химических превращений) совпадает со скоростью нагрева печи [3]. Изменение скорости нагрева исследуемого вещества происходит вследствие протекания в нем химических реакций, влияние которых можно ослабить за счет уменьшения навески исследуемого вещества или его разбавления инертным. Отметим, что в исследованиях методом ДСК нарушение программы нагрева, связанное с химическим превращением исследуемого вещества, практически полностью исключается за счет использования системы автоматической компенсации теплового эффекта процесса разложения [5].

Математическое описание процесса термического разложения и основные задачи кинетического анализа

Процессы термического разложения конденсированных веществ в соответствии с формой их кинетического описания удобно разделить на простые и сложные. Простым назовем процесс термического разложения, скорость которого представляет собой произведение двух функций, одна из которых зависит только от температуры, а другая — только от глубины превращения вещества:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(T) \cdot f(\alpha). \quad (3)$$

Для описания температурной зависимости скорости реакции обычно используется уравнение Аррениуса

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (4)$$

Вид функции $f(\alpha)$ определяется спецификой процесса термического разложения. Например, для цепной деполимеризации полимеров при отсутствии передачи цепи согласно [6]

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n,$$

где показатель n в зависимости от механизма стадий инициирования, роста цепи и ее обрыва имеет одно из значений: 0, 1/3, 1/2, 2/3, 1. При деструкции полимеров по механизму случайного разрыва полимерной цепи теоретический анализ приводит к следующему виду функции $f(\alpha)$:

$$f(\alpha) = (L - 1)(1 - \alpha) - (1 - C)L \frac{(P - L)(L - 1)}{P}, \quad (5)$$

где α — глубина превращения вещества, определенная по выходу газообразных продуктов реакции; C — количество разорванных связей в полимерной цепи; L — «критический» размер молекулы полимера; P — начальная степень полимеризации. Между α и C в зависимости (10) имеет место соотношение:

$$1 - \alpha = (1 - C)^{L-1} \left[1 + C \frac{(P - L)(L - 1)}{P} \right].$$

В работах [7, 8] для кинетического описания топохимических реакций термического разложения конденсированных веществ в условиях программного нагрева предлагается использовать уравнения Ерофеева и Пру-Томпкинса, которые в дифференциальной форме имеют вид уравнения (3). Однако анализ [9] показывает, что эти уравнения могут быть приведены к виду (3) только в предположении изотермичности процесса разложения, и поэтому их применение в таком виде в динамических исследованиях неправомерно.

Уравнение (3) после подстановки в него выражения для $K(T)$ в форме (4), разделения переменных и интегрирования приводится к виду:

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = K_0 \int_0^\tau \exp\left[-\frac{E}{RT(\tau)}\right] d\tau.$$

Обратив оператор F , получаем

$$\alpha = F^{-1} \left\{ K_0 \int_0^\tau \exp\left[-\frac{E}{RT(\tau)}\right] d\tau \right\}. \quad (6)$$

Таким образом, глубина превращения вещества является функционалом функции $T(\tau)$ и функцией времени:

$$\alpha = \psi[T(\tau), \tau]. \quad (7)$$

Уравнение (7) является математическим описанием термического разложения с кинетикой простого типа в условиях программированного изменения температуры. Для изотермического процесса глубина превращения вещества — это только функция от времени

$$\alpha = \psi(\tau).$$

Если кинетика процесса термического разложения не соответствует уравнению (3), то процессы такого типа будем называть сложными. К ним относятся процессы, происходящие многостадийно, в частности последовательные и последовательно-параллельные реакции, а также независимые реакции.

Остановимся на понятии независимых реакций, поскольку остальные типы реакций общеизвестны [10].

Независимые реакции характерны для системы, состоящей из нескольких индивидуальных веществ (или модификаций одного вещества), разложение которых протекает независимо друг от друга. Примером такой системы является полиметилметакрилат, полученный методом иницированной полимеризации. В этой системе присутствуют два типа макромолекул с насыщенными и ненасыщенными концевыми группами и, соответственно, с различным механизмом инициирования термической деполимеризации [11—13].

Термическое разложение системы, состоящей из s компонентов, разложение которых происходит независимо и является простой реакцией, описывается системой уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \sum_{j=1}^s C_j^0 \alpha_j \\ \alpha_j &= \psi[T(\tau), \tau] \\ \sum_{j=1}^s C_j^0 &= 1 \end{aligned} \right\}$$

где α — глубина превращения всей системы; α_j — глубина превращения j -го компонента; C_j^0 — начальное содержание j -го компонента в системе. Частным случаем процесса с независимыми реакциями является разложение одного вещества по нескольким направлениям (параллельные реакции). Такой процесс описывается системой уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\alpha}{d\tau} &= \sum_{i=1}^P K_i(T) f(\alpha) \\ T &= T(\tau) \end{aligned} \right\}, \quad (8)$$

где P — число возможных направлений реакции.

При изучении кинетики термического разложения конденсированных веществ (как и любых других химических процессов вообще) требуется решение задач трех типов [10]:

1) прямая задача кинетического анализа. Задано кинетическое описание реакции, т. е. известны ее кинетическая схема и входящие в нее параметры, требуется рассчитать зависимость глубины превращения вещества от времени (и, соответственно, от температуры);

2) обратная задача кинетического анализа. Задана кинетическая схема реакции, требуется по экспериментальным данным определить неизвестные кинетические параметры;

3) общая задача кинетического анализа. По экспериментальным данным требуется определить кинетическое описание реакции.

Ниже рассматриваются основные принципы решения этих задач применительно к исследованию термического разложения конденсированных веществ методами динамического термического анализа.

Прямая задача кинетического анализа

Рассмотрим простую реакцию и линейный закон изменения температуры:

$$T = T_0 + \beta \tau. \quad (9)$$

При подстановке (9) в (6) имеем

$$\alpha = F^{-1} \left\{ \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] dT \right\}.$$

В соответствии с этим решение прямой задачи сводится к расчету интегралов:

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)},$$

$$I(T) = \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) dT$$

и решению уравнения

$$F(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} I(T)$$

для определения искомой зависимости

$$\alpha = \varphi[T(\tau), \beta].$$

Для часто встречающихся функций вида

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

интеграл $F(\alpha)$ берется аналитически:

$$F(\alpha) = -\frac{(1 - \alpha)^n - 1}{1 - n} \text{ для } n \neq 1,$$

$$F(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \text{ для } n = 1.$$

В иных случаях $F(\alpha)$ берется численно.

Для расчета интеграла $I(T)$ удобно использовать ряд

$$I(T) \approx \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) dT = T \exp \times \\ \times \left(-\frac{E}{RT} \right) \left[\frac{RT}{E} - 2 \left(\frac{RT}{E} \right)^2 + 6 \left(\frac{RT}{E} \right)^3 - \right. \\ \left. - 24 \left(\frac{RT}{E} \right)^4 \right],$$

обеспечивающий точность 0,03% для температур до 1000° К при значениях E от 10 до 80 ккал/моль [14].

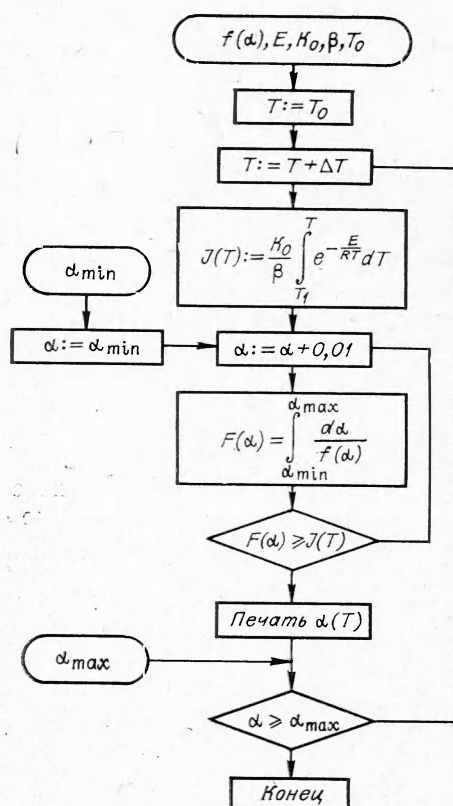


Рис. 1. Блок-схема программы решения прямой задачи для простой реакции.

Блок-схема программы решения прямой задачи для простой реакции приведена на рис. 1¹. Аналогично выполняется решение прямой задачи и для сложных реакций. В этом случае вместо вычисления интеграла $F(\alpha)$ требуется решить соответствующую систему дифференциальных уравнений кинетики.

Обратная задача кинетического анализа

При решении обратной задачи кинетического анализа считаются заданными кинетическое описание процесса разложения и экспериментальные значения глубины превращения вещества в различные моменты времени для различных скоростей нагрева

$$\alpha_{ij} = \varphi[\tau_{ij}, \beta_j],$$

где i — номер точки на термограмме; j — номер термограммы. Определение численных значений кинетических параметров проводится из условия минимизации в некотором смысле рассогласования опыта и расчета.

Расхождение расчетных кривых и экспериментальных точек может быть описано с помощью различных критериев:

а) суммой модулей отклонений

$$\Delta_1 = \sum_{i=1}^N \left| F_{i \text{ выч}}(\vec{\theta}) - F_{i \text{ эксп}} \right|;$$

б) суммой квадратов отклонений

$$\Delta_2 = \sum_{i=1}^N \left[F_{i \text{ выч}}(\vec{\theta}) - F_{i \text{ эксп}} \right]^2;$$

в) равномерным (или чебышевским) отклонением

$$\Delta_3 = \max_i |F_{i \text{ выч}}(\vec{\theta}) - F_{i \text{ эксп}}|, \quad (10)$$

где $F_{\text{экспер}}$ — значение некоторой функции экспериментальных значений; $\left[\alpha_i, \left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right)_i \right]$ — в i -й точке; $F_{\text{выч}}(\vec{\theta})$ — расчетные значения той же функции

при некоторых значениях вектора кинетических параметров $\vec{\theta} = \{\theta\}$. Вид функции F и выбор критерия минимизации определяются особенностями метода, использованного для расчета кинетических параметров. Этот вопрос будет рассмотрен в дальнейшем. В такой постановке решение обратной задачи кинетического анализа заключается в поиске кинетических параметров, которые обращают в минимум выбранный критерий рассогласования

$$\Delta(\vec{\theta}) = \psi[F_{i \text{ эксп}}, F_{i \text{ выч}}(\vec{\theta})].$$

Рассмотрим решение обратной задачи кинетического анализа для реакций термического разложения простого типа.

После элементарных преобразований из соотношений (8) и (9) следует:

$$\ln \left[\frac{\left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right)_i}{f(\alpha_i)} \right] = \ln K_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (11)$$

¹ Блок-схемы программ, приведенные в данной работе, разработаны применительно к ИС-2 транслятора ТА-1М. Блок-схемы реализованы в алгол-программах. Расчеты выполнялись на ЭЦВМ «БЭСМ-4».

Из структуры уравнения (11) видно, что наиболее просто определение кинетических параметров E и K_0 проводится применением метода наименьших квадратов по экспериментальным значениям функции

$$F\left(\frac{d\alpha}{d\tau}, \alpha\right) = \ln \left[\frac{\frac{d\alpha}{d\tau}}{f(\alpha)} \right].$$

В этом случае задача решается в явном виде. Применение других критериев рассогласования эксперимента и расчета исключает возможность получить решение в явном виде. При решении обратной задачи для простой реакции экспериментальные данные вводятся в виде таблицы $(\alpha, T)_{ij}$, где i — точка в j -термограмме. Для расчета производных $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{ij}$ используется стандартная программа численного дифференцирования функции, заданной таблично.

Решение обратной задачи для сложных реакций возможно только численным методом. Наиболее просто вести поиск неизвестных кинетических параметров, минимизируя рассогласование между экспериментальными и расчетными значениями глубины превращения, т. е. принимая

$$F\left(\frac{d\alpha}{d\tau}, \alpha\right) = \alpha.$$

Как показывает теоретический анализ [15], наилучшими оценками кинетических параметров являются оценки, полученные с применением критерия Δ_3 (10).

Рассмотрим принципы построения программ решения обратной задачи кинетического анализа. В этих программах поиск неизвестных значений кинетических параметров основан на минимизации критерия Δ_3 . Отладка подобных программ проводилась путем математического эксперимента на моделях, соответствующих двум типам реакций термического разложения:

1) сложной реакции, состоящей из трех простых с одинаковым видом кинетической функции:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \left[\sum_{i=1}^3 K_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \right] (1 - \alpha)^n;$$

2) процессу разложения, состоящему из трех независимых простых реакций со степенной кинетической функцией:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \sum_{l=1}^3 C_l^0 \alpha_l \\ \left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_l &= K_{0l} \exp\left(-\frac{E_l}{RT}\right) (1 - \alpha_l)^{n_l} \\ \sum_{l=1}^3 C_l^0 &= 1 \end{aligned} \right\},$$

где l — номер реакции.

Для этих кинетических схем решалась прямая задача при различных значениях кинетических параметров и результаты ее решения, имитирующие данные эксперимента, использовались в качестве исходных для работы с программами решения обратной задачи. Для имитации существования экспериментального разброса в вводимые значения температуры вносилась несистематическая погрешность порядка $0,01 T$, что соответствует погрешности реального эксперимента. Погрешность вносилась так, чтобы распределение ошибок было пуассоновским.

Применительно к исследованию термического разложения конденсированных веществ при решении обратной задачи поиск значений кинетических параметров, исходя из физических соображений, можно ограничить следующими областями изменения параметров:

$$\begin{aligned} E &= 10 \div 80 \text{ ккал/моль,} \\ \ln K_0 &= 10 \div 80, \\ n &= 0 \div 3. \end{aligned} \quad (12)$$

Первой попыткой решения обратной задачи был поиск локального минимума для критерия Δ_3 в предположении, что поверхность кинетических параметров $F(E_i, K_{0i}, n_i)$ выпуклая в области поиска. В результате проведения расчетов с различными начальными приближениями для кинетических параметров было установлено, что поверхность $F(E_i, K_{0i}, n_i)$ является выпуклой только на небольших участках, а во всей области поиска находится большое число экстремумов. Было показано, что для этой поверхности характерно наличие оврагов, и это обусловлено экспоненциальной зависимостью α от E_i и $\ln K_{0i}$ и всего лишь степенной от n_i .

Легко заметить, что в реальных химических процессах значения E_i и $\ln K_{0i}$ должны быть величинами одного порядка. В самом деле, процессы, в которых $E_i \gg \ln K_{0i}$, не наблюдаемы из-за их большой длительности, а процессы с $E_i \ll \ln K_{0i}$ протекают очень быстро и поэтому не могут быть исследованы методами динамического термического анализа. В связи с этим область выбора первых приближений для программ локального поиска можно ограничить подпространством $E_i = \ln K_{0i}$.

На рис. 2 приведена блок-схема программы решения обратной задачи, использующая метод локального поиска с различными значениями начальных приближений кинетических параметров. Эти значения задаются специальной подпрограммой в виде решетки точек с использованием соотношения $E_i = \ln K_{0i}$. Каждая точка решетки служит начальным приближением для программы локального поиска. Опыт расчетов показал, что в качестве программы минимизации из математического обеспечения транслятора ТА-1М целесообразно использовать программу случайного поиска РО773, которая для многомерных задач по затратам машинного времени оказалась значительно более эффективной, чем программы градиентного поиска. Еще лучшие результаты обеспечивает блок программ РО720 поиска экстремума с автоматическим выбором метода.

В результате работы программы решения обратной задачи определяется набор значений локальных минимумов критерия Δ_3 . Выбор из этого набора глобального минимума может быть осуществлен ЭЦВМ или вручную. Плотность расположения точек в решетке начальных приближений определяется заданием значения параметра p . Его удобно выбрать в промежутке от 5 до 10. При $p > 10$ ЭЦВМ из разных точек решетки приходит к одним и тем же минимумам: при $p < 5$ возможен пропуск локальных минимумов.

Рассмотренная программа решения обратной задачи позволила восстановить исходные значения кинетических параметров для модельных задач с точностью в 4—5 знака. Время счета на ЭЦВМ БЭСМ-4 термограммы с 20 точками для $n=10$ составляет примерно 4 часа.

Значительно быстрее (в 7—8 раз) решается обратная задача с использованием программы, реализующей алгоритм отыскания минимума функции многих переменных методом оврагов Гельфанда — Цетлина [16] (рис. 3).

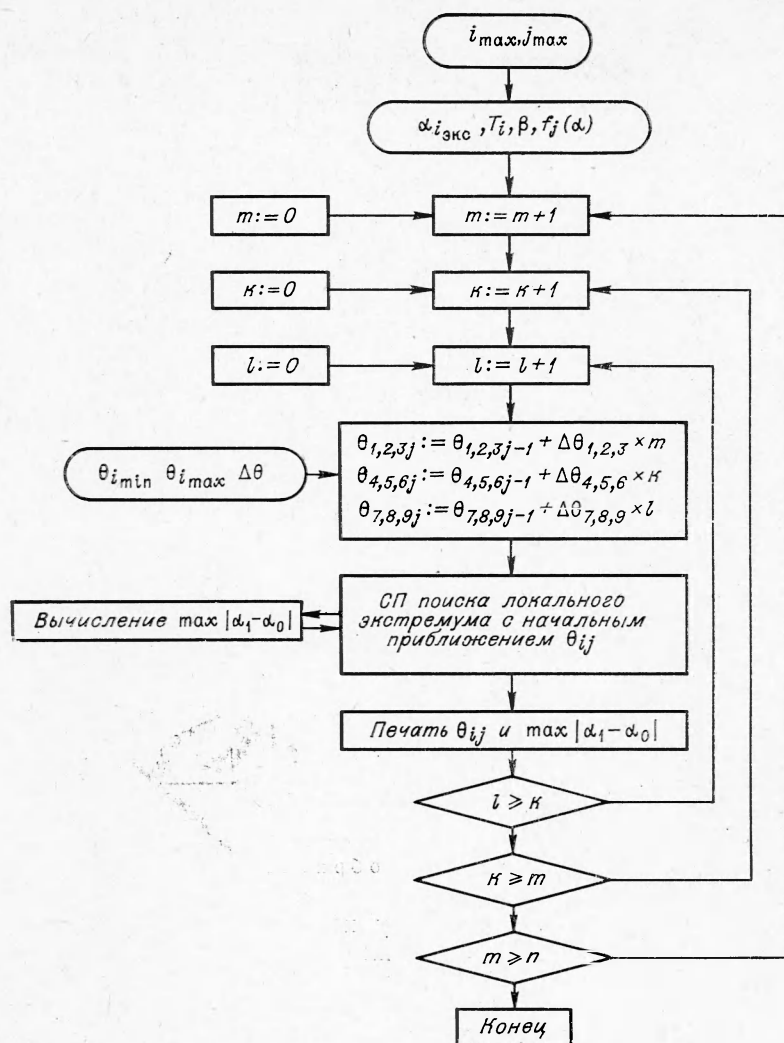


Рис. 2. Блок-схема программы решения обратной задачи методом локального поиска.

При работе с этой программой в качестве исходного приближения выбирается произвольное значение вектора кинетических параметров. Из этой точки производится локальный поиск, после чего берется точка, близкая к начальной, и находится еще один локальный минимум. Через первый и второй локальные минимумы проводится прямая. На расстоянии h от второго минимума на этой прямой выбирается новое приближение и вновь производится локальный поиск и т. д. После каждой операции локального поиска производится проверка сделанного количества шагов. Обычно количество шагов составляет 50. Кроме того, проверяется, не выходят ли координаты новых приближений из заданной области поиска (12). Если одна или несколько координат выходят за эти пределы, то новое приближение выбирается путем замены прежнего шага в данном направлении на удвоенный шаг в обратном. Программа обеспечивает быстрый и эффективный поиск значений кинетических параметров. Ее недостаток — в ненадежности ответа в случае существования нескольких оврагов на поверхности кинетических параметров. Поэтому целесообразно при обработке экспериментальной пачки термо-

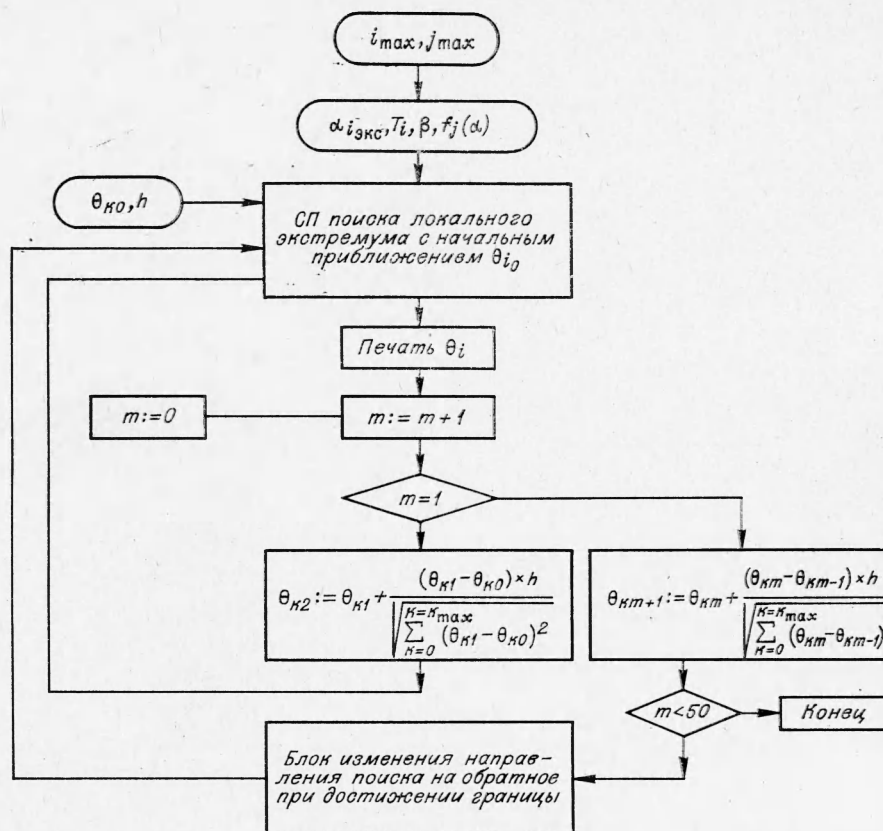


Рис. 3. Блок-схема программы решения обратной задачи методом оврагов.

грамм вначале проводить обработку небольшого их числа по первой программе, а затем по мере уточнения результатов переходить на обработку всей пачки по второй программе с использованием найденных ранее значений кинетических параметров как начальных приближений.

Рассмотренные программы принципиально позволяют решить обратную задачу для процессов термического разложения с любой кинетической схемой. Однако для сложных реакций с кинетическим описанием в виде системы дифференциальных уравнений, которая не интегрируется аналитически, решение обратной задачи требует больших затрат машинного времени и возможно только с применением ЭЦВМ высокого быстродействия.

Общая задача кинетического анализа

Цель решения общей задачи кинетического анализа — определение механизма химической реакции кинетическими методами. Для этого определяются вид функциональной связи и численные значения входящих в нее параметров по экспериментальным значениям $\left(\frac{d\alpha}{dT}, \alpha, \beta\right)$.

Первым этапом анализа может быть выяснение вопроса о том, к какому классу реакций по своему кинетическому описанию относится исследуемый процесс, т. е. является ли он простым или сложным. Определенную информацию об этом можно непосредственно получить из качественного анализа вида термограммы процесса. Так, наличие на дифференциальной термограмме нескольких максимумов сразу указы-

ваает на сложный характер процесса термического разложения. Дифференциальная термограмма с одним максимумом скорости может быть необходимым, но не достаточным условием того, что исследуемый процесс является простым. При таком виде термограммы окончательное решение вопроса о форме кинетического описания процесса может быть получено из анализа зависимости энергии активации процесса разложения от глубины превращения вещества. Исследование зависимости $E = \varphi(\alpha)$ выполняется с помощью метода, предложенного в [17] и называемого далее методом сечений $\alpha = \text{const}$. В его основе лежит зависимость скорости разложения вещества и глубины его превращения от скорости нагревания, а именно то, что с увеличением скорости нагревания одна и та же глубина превращения достигается при более высокой температуре и ей соответствует большая скорость разложения. Основным для метода сечений $\alpha = \text{const}$ является уравнение, полученное из (1) и (2) для фиксированной глубины превращения вещества:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_\alpha = -\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right)_\alpha + \text{const}. \quad (13)$$

При наличии экспериментальных данных, полученных при различных скоростях нагревания, из (13) легко найти E для различных фиксированных α . Независимость E от α (в пределах точности эксперимента и расчетов) указывает на то, что исследуемый процесс является простым. Найденное значение E — это истинное значение энергии активации процесса термического разложения. Для определения E методом сечений $\alpha = \text{const}$ не требуется каких-либо предположений о виде функции $f(\alpha)$. Построение программы, реализующей поиск значений $E = f(\alpha)$ методом сечений $\alpha = \text{const}$ по (13), не представляет трудностей.

Для реакций простого типа качественную информацию о виде кинетической функции $f(\alpha)$ можно получить при помощи метода изотермических сечений (метод сечений $T = \text{const}$), суть которого заключается в выборе из массива экспериментальных данных $\left(\alpha, \frac{d\alpha}{d\tau}, T\right)$ значений $\left(\alpha, \frac{d\alpha}{d\tau}\right)_T$, соответствующих фиксированному значению температуры T , и исследованию зависимости

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = F(\alpha). \quad (14)$$

Если $\frac{d\alpha}{d\tau}$ монотонно убывает с увеличением α , то обычным представлением для $f(\alpha)$ является степенная функция

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n,$$

где n — порядок реакции, определяемый из соотношения

$$n = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left[\frac{\ln\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)}{\ln(1 - \alpha)} \right]_T,$$

(m_i — число точек в «изотермическом» сечении, i — номер точки).

При наличии на кривой (14) максимума выбор $f(\alpha)$ производится из дополнительных соображений, в частности, на основании теоретических представлений о предполагаемом механизме процесса термического разложения. Проверкой правильности такого подбора является сопоставление значения E , найденного с использованием этого вида функции, со значением E , полученным ранее методом сечений $\alpha = \text{const}$. Рас-

чет E для различных видов $f(\alpha)$ проводится методом наименьших квадратов по выражению.

$$\ln \left[\frac{\frac{d\alpha}{d\tau}}{f(\alpha)} \right]_i = \ln K_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_i}. \quad (15)$$

При несовпадении значения E , найденного из (15), со значением, полученным из (13), необходимо изменить вид $f(\alpha)$. Выражение (15) позволяет найти также значение K_0 . Таким образом, рассмотренная методика кинетического анализа экспериментальных данных дает возможность найти все кинетические характеристики для реакций простого типа.

Если обработка экспериментальных данных по методу сечений $\alpha = \text{const}$ показала, что исследуемый процесс по своему кинетическому описанию является сложным, то для дальнейшего анализа необходимо задание ряда кинетических схем на основании определенных предположений о возможном механизме процесса. Задачей кинетического анализа в этом случае является выбор из этого ряда такой схемы, которая бы лучше описывала эксперимент. С этой целью для каждой схемы решается обратная задача и при найденных значениях кинетических параметров определяется один из приведенных выше критериев рассогласования расчетных и экспериментальных данных. Сопоставление между собой значений этого критерия для различных кинетических схем дает возможность выбрать из них наилучшую. Чем большее число кинетических схем использовано при выполнении такого анализа, тем больше вероятность найти схему, действительно соответствующую механизму термического разложения.

Выбор такой кинетической схемы может быть реализован ЭЦВМ в виде единой программы. В ее основу может быть положено представление процесса разложения в виде некоторой структуры с рядом отдельных стадий. Если предположить, что эти стадии являются элементарными реакциями с определенной кинетической схемой, например в форме, следующей из теории абсолютных скоростей реакции,

$$-\frac{dA_i}{d\tau} = \frac{K_{0i}}{V^T} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) A_i^{n_i},$$

где A_i — концентрация «действующего» продукта их i -й стадии, то с помощью ЭЦВМ возможен эффективный поиск структуры процесса.

Поиск механизма начинается с построения «примитивной» структуры, соответствующей прямому превращению исходного вещества в конечные продукты. Для этой структуры методом решения обратной задачи определяется значение кинетических параметров и отклонение расчета от эксперимента. Если оно велико, то в структуру добавляются новые ветви и узлы, соответствующие промежуточным стадиям, и затем вновь решается обратная задача. Критерием окончания процесса является создание структуры, описывающей экспериментальные данные с точностью не ниже точности эксперимента. Математическим аппаратом, адекватным этим представлениям, является теория графов [18]. Крайне желательно при выполнении подобного кинетического анализа знание химического состава конечных продуктов реакции. Это дает возможность построить дополнительные интегральные соотношения и включить их в задачу минимизации методом «штрафных функций» [19].

Поступила в редакцию
28/IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Flynn, L. A. Wall. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1966, **70A**, 6.
2. Л. Райх, Д. Леви. В кн. «Новое в методах исследования полимеров» (Сб. переводов и обзоров). М., «Мир», 1968.
3. Г. О. Пилоян. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1965.
4. W. W. Wendlandt. Thermal Methods of Analysis, Interscience N.-Y., 1965.
5. G. D. Sammons. Analytical Calorimetry. Plenum Press, N.-Y., 1968.
6. L. Reich, S. Stivala. Elements of Polymer Degradation, Interscience, N.-Y., 1971.
7. Г. М. Жаброва, А. В. Шкарин. ЖФХ, 1971, 7.
8. J. Sestak, G. Berggren. Thermochimica Acta, 1971, 3, 1—12.
9. Д. Янг. Кинетика разложения твердых веществ. М., «Мир», 1969.
10. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1962.
11. N. Grassie, H. W. Melville. Bull. Soc. Chim. Belg., 1948, **57**, 142.
12. J. R. Mass, C. Allum. Macromol. Chem., 1965, **82**, 137.
13. M. Gordon. J. Phys. Chem., 1960, **64**, 19.
14. Е. Янке. Специальные функции. М., «Наука», 1968.
15. Л. Коллатц. Функциональный анализ и вычислительная математика. М., «Мир», 1969.
16. И. М. Гельфанд, М. Л. Цетлин. Докл. АН СССР, 1961, **137**, 2.
17. О. Оре. Теория графов. М., «Наука», 1968.
18. H. Z. Friedman. J. Polymer Sci., 1965, **6C**, 183.
19. А. В. Фиако, Г. П. Мак-Кармик. Нелинейное программирование. Методы последовательной безусловной минимизации. М., «Мир», 1972.

УДК 541.124

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И ЕГО СМЕСЕЙ С ПОЛИСТИРОЛОМ

О. П. Коробейничев, Г. И. Анисифоров, А. В. Шкарин
(Новосибирск)

Для построения математической модели горения конденсированных систем необходимо знать кинетические параметры важнейших стадий, составляющих процесс горения. К ним относятся реакции в конденсированной и газовой фазах. В таких системах как смеси ПХА с полимерными связующими и катализаторами возможно протекание целого ряда параллельно-последовательных процессов как в газовой, так и в к-фазе. Большую помощь в изучении кинетики и механизма разложения в сложных системах оказывает применение таких методов исследования как динамическая масс-спектрометрия и термогравиметрия. В работе показаны возможности применения этих методов для изучения кинетики и механизма каталитического разложения ПХА и его смесей с ПС.

Динамическая масс-спектрометрия. В работах [1—5] показаны возможности изучения кинетики и механизма распада конденсированных систем (в том числе быстропотекающих реакций) в изотермических и неизотермических условиях с помощью динамической масс-спектрометрии при давлениях $10^{-5} \div 10^{-6}$ мм рт. ст. (вещество помещается вблизи ионного источника масс-спектрометра). В настоящей работе описывается методика изучения кинетики и механизма распада конденсированных систем при давлении несколько десятков мм рт. ст. Схема установки приведена на рис. 1. При изучении реакции в изотермических условиях навеска изучаемого вещества ($5 \div 50$ мг), помещенная в лодочку, быстро ($3 \div 5$ с) вводится в заранее нагретый реактор. Температура вещества измеряется с помощью термопары, приваренной к лодочке, изготовленной из алюминия. В исследованиях более быстрых процессов может быть применена система нагрева, описанная в [1—4]. Реакции в