Моделирование систем
2002. №2(4)

УДК 544.431

© 2002 г. **Е.С. Астапова,** д-р физ.-мат. наук,
Е.В. Стукова,
М.В. Усков,
А.Н. Чибисов
(Амурский государственный университет, Благовещенск),
Н.Ф. Карпович,
Н.В. Лебухова, канд. хим. наук
(Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск)

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА[1]

Предложен подход к моделированию последовательных топохимических реакций в многокомпонентных системах. Разработан алгоритм расчета изотермических кинетических кривых восстановления триоксида вольфрама углеродом по схеме $WO_3 \rightarrow WO_2 \rightarrow W$. Достоверность полученных результатов подтверждена удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных зависимостей α (τ) при 950^0C.

Введение

Восстановление оксидов металлов углеродом является сложным гетерогенным процессом, включающим в большинстве случаев несколько последовательных стадий образования низших оксидов, развитие которых определяется термодинамической устойчивостью промежуточных фаз и механизмом химических превращений [1, 2, 3, 4], что не позволяет описать характер изменения скорости реакций в рамках одного дифференциального уравнения.

В работах с традиционным использованием математической интерпретации результатов изотермических экспериментов этот аспект, как правило, не детализируется, наиболее глубоко изучается лишь характер восстановле-

[1] Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 01-03-96303) и администрации Хабаровского края.

ния на начальных стадиях, тем не менее часто приводимые описания и параметры кинетики относят ко всей схеме процесса. Применение метода динамической термогравиметрии с линейной скоростью нагрева образца дает возможность определить последовательность и температурные интервалы стадий процесса, получить данные для расчетов кинетических параметров и выбора макрокинетического механизма частных реакций в системе и на основе этих результатов реализовать количественное моделирование кинетики сложного процесса по отдельным компонентам и стадиям.

Методика эксперимента

Эксперименты осуществлялись на механических смесях оксида WO_3 (марка «х.ч.») и углерода (ГОСТ 12222-78) в соотношении, соответствующем стехиометрии реакции образования металлического вольфрама. Восстановление проводилось в динамическом и квазиизотермическом режимах нагрева дериватографа Q-1000, преимущественно – 5 град/мин, в токе аргона (см. рис. 1). Фазовый состав продуктов восстановления устанавливали на дифрактометре ДРОН-3М с $Cu_{K\alpha}$-излучением. На рис. 1 приняты следующие обозначения: 1_D, 1_D1, 1_G1 – механизмы, реализуемые на первой стадии; 2_D, 2_D1, _G1 – механизмы, реализуемые на второй стадии.

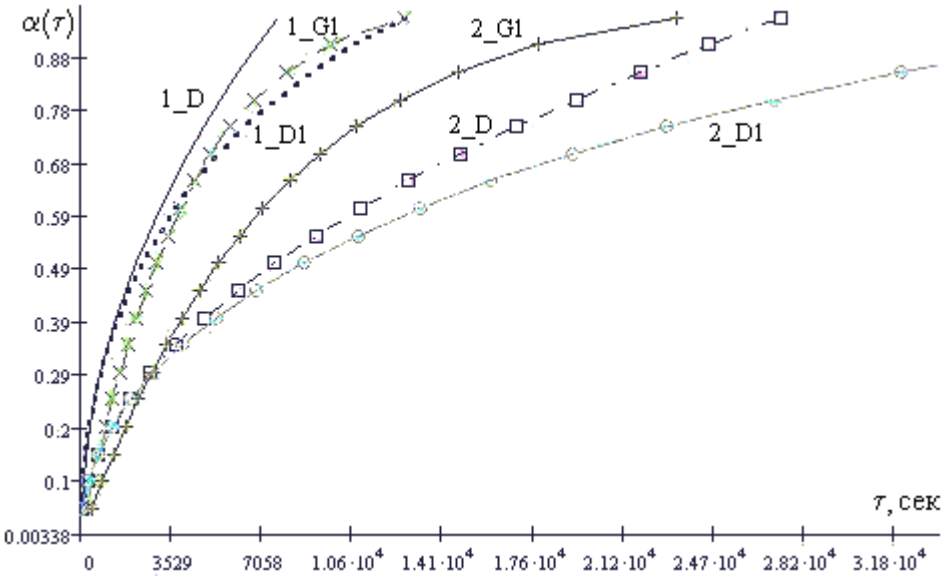

Рис. 1. Кинетика отдельных стадий процесса восстановления WO_3 для механизмов D1, D, G1.

Расчет кинетических констант реакций проводился по узловым точкам интегральной неизотермической кривой потери массы образца. Расчетная программа включает анализ формы кинетической кривой по методике [4, 5, 6], основанной на классическом уравнении Аррениуса

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] f(\alpha), \qquad (1)$$

где α – степень полноты реакции; K_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации, Дж/моль; T – температура, °К; τ – время; $f(\alpha)$ – функция, соответствующая механизму реакции.

Выбор аппроксимирующей зависимости проводили из 24 функций $f(\alpha)$, каждая из которых может быть представлена в виде

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n \left[-\ln(1-\alpha)\right]^p, \qquad (2)$$

где m, n, p – численные значения, отвечающие конкретному механизму реакции. Рассмотренные эмпирические модели учитывают процессы диффузии (D), зародышеобразования (N), перемещения границы раздела фаз (R) и роста зерен (G). Значения E_a и K_0 рассчитываются для каждой функции f(б).

Для решения дифференциальных уравнений использован метод Рунге-Кутта, который позволяет достичь наибольшей точности вычислений. Выбор наиболее вероятного механизма исследуемой реакции производился сравнением экспериментальных и расчетных данных по минимальной дисперсии и максимальному интегралу перекрывания функции. Функция $g(\alpha)$ является интегральной для зависимости $f(\alpha)$ и для соответствующих процессов имеет свой вид.

Математические модели некоторых механизмов гетерогенных реакций [5] приведены в табл. 1.

Таблица 1

Стадии, определяющие скорость процесса	Интегральная функция $g(\alpha)$	Дифференциальная функция $f(\alpha)$
R2 (двухмерный рост зародышей)	$\frac{1}{2}\alpha^{\frac{1}{2}}$	$(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$
D (одномерная диффузия)	$\frac{1}{2}\alpha^{2}$	$\frac{1}{\alpha}$
G1 (двухмерный рост зерен)	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
N2 (линейный рост зародышей)	$2\alpha^{\frac{1}{2}}$	$\alpha^{\frac{1}{2}}$
D1 (двухмерная диффузия)	$(1-\alpha)\ln((1-\alpha)+\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$

Процесс восстановления в системе W – O – C

Восстановление WO_3 до 1000^0C характеризует наличие двух последовательных участков возрастания скорости процесса: первый пик (максимум при 860^0C) соответствует появлению промежуточного оксида WO_2, второй (максимум при 980^0C) – углетермического образования металлического вольфрама.

Результаты кинетического анализа данных термогравиметрических измерений по отдельным стадиям процессов приведены в табл. 2, представленные значениями предэкспоненциального множителя (k_o) и энергии активации E_a отдельных стадий углетермического восстановления оксида вольфрама.

Таблица 2

Стадия процесса	Механизм реакции	k_o, c^{-1}	E_a, Дж/моль
$WO_3 \rightarrow WO_2$	D1 D G1	0,1099 0,1116 0,1486	75954 76752 63253
$WO_2 \rightarrow W$	D1 D G1	0,0598 0,0661 0,1486	82595 84284 71628

Модель процесса восстановления

Задача моделирования процесса восстановления по схеме $WO_3 \rightarrow O_2 \rightarrow W$ решалась в системе MathCad 8/2000 [6]. Для расчета изотермических кривых отдельных стадий кинетики восстановления строился программный блок. Так как механизм восстановления протекает по одному из механизмов D1, D или G1 (в каждой из стадий), то проводилась выборка из них. В результате получены девять функций, которые могут описывать степень полноты реакции от времени $\alpha=\alpha(\tau)$, для общей кинетики процесса восстановления. Рассматривались наиболее вероятные для процесса восстановления триоксида вольфрама суперпозиции механизмов D_D, D_G1, D1_G1 (D1_G1 означает, что на первой стадии реализуется механизм D1, а на второй – G1).

С помощью полученных функций проводилась линейная регрессия экспериментальных данных [6] (рис. 2).

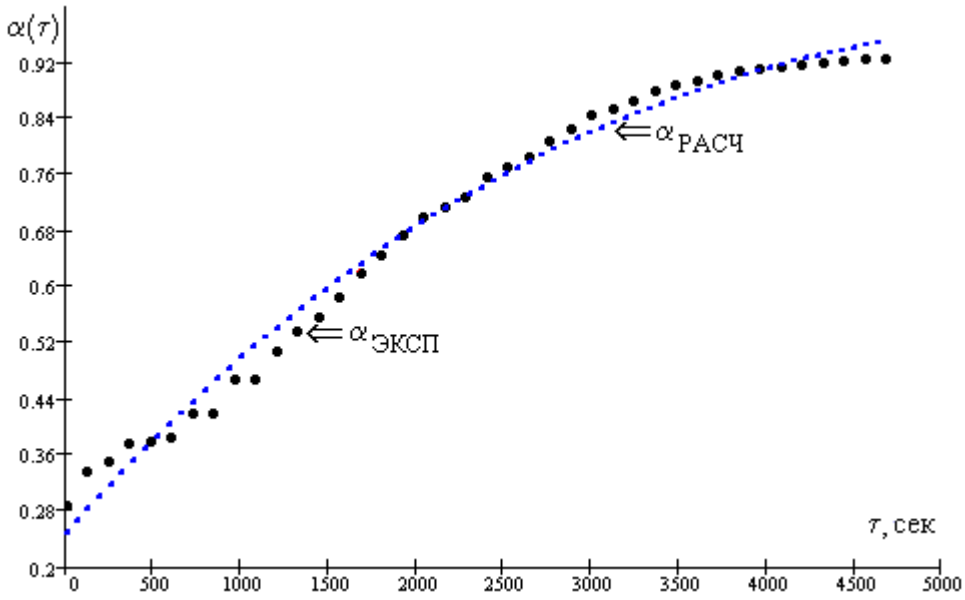

Рис. 2. Кинетические значения α = α(τ) для механизма D1_G1

При этом заданная совокупность точек приближалась к функции вида

$$\alpha(\tau, k1, k2) = k1\alpha1(\tau) + k2\alpha2(\tau). \qquad (3)$$

Согласно (3) для механизма D1_G1 функция $\alpha(\tau, k1, k2)$ примет следующий вид:

$$\alpha_{\text{общ}}\text{D1_1}(\alpha) = k1(0.116 + 2.003\cdot10^{-4}\tau - 2.061\cdot10^{-8}\tau^2 + \\ + 7.936\cdot10^{-13}\tau^3) + k2(1 - e^{-k_{G1}\cdot\tau}), \qquad (4)$$

где k_{G1} – константа реакции для 2-й стадии в условиях механизма G1 (см. табл. 2); $k1$ = 2.136 и $k2$ = -1.127 веса, с которыми механизмы D1 и G1 входят в общую кинетику.

Веса $k1$, $k2$ вычислялись при минимальном среднеквадратичном отклонении:

$$\sum_i (\alpha_{\text{ЭКСП}} - \alpha_{\text{РАСЧ}})^2 \to \min. \qquad (5)$$

Вид кривой экспериментальных данных и кривой, полученной согласно модели (4), представлены на рис. 2. Степень относительного отклонения модельных кривых от экспериментальных данных, вычисленная по формуле

$$\Delta = \frac{\alpha_{\text{РАСЧ}} - \alpha_{\text{ЭКСП}}}{\alpha_{\text{РАСЧ}}},$$

представлена в виде графиков на рис. 3, где использованы следующие обозначения: 1 – механизм D_G1; 2 – D1_G1; 3 – D_D.

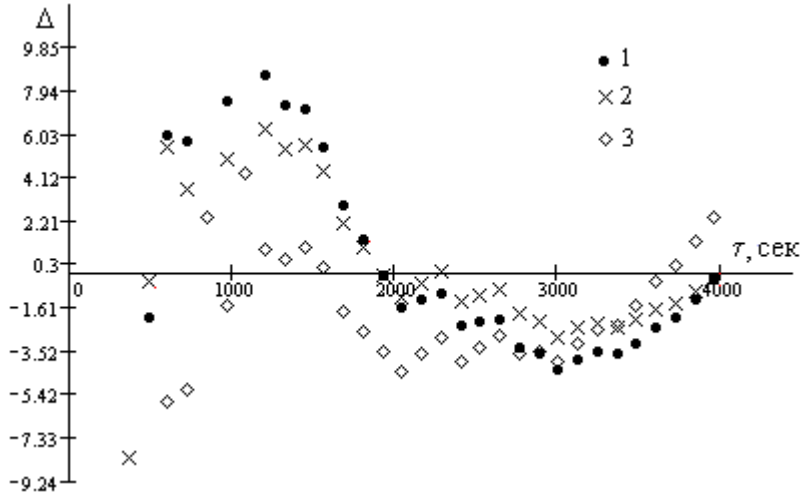

Рис. 3. Степень отклонения модельных и экспериментальных данных.

Согласно расчетным данным, оптимально приближенным к экспериментальным значениям, описывающим общую кинетику процесса восстановления, наиболее близка зависимость, на первом этапе которой реализуется механизм D1, а на втором этапе – механизм G1.

Заключение

Разработан алгоритм расчета изотермических кинетических кривых для отдельных стадий последовательных реакций типа $A \rightarrow A_1 \rightarrow A_2$.

Осуществлен выбор наиболее вероятных механизмов образования диоксида вольфрама WO_2 и вольфрама металлического W при восстановлении триоксида вольфрама углеродом. Образованию диоксида вольфрама WO_2 соответствует ограничение протекания реакции двухмерной диффузии реагентов через слой образующихся продуктов реакции – механизм D1. Образованию W из WO_2 соответствует механизм двухмерного роста зародышей – G1.

Уточнены кинетические данные отдельных стадий восстановления WO_3. Проведено численное моделирование изотермической кинетики восстановления триоксида вольфрама по схеме $WO_3 \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ при 950°C. Совпадение модельной кривой с экспериментальной свидетельствует о правильности выбора представлений о механизме процесса и расчетов кинетических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лебухова Н.В., Жуков Е. Н., Бутуханов В. Л. и др.* Кинетика углетермического восстановления кислородосодержащих соединений бора и кремния // Неорганические материалы. 1994. Т.30. №1. С.106 – 110.

2. *Верхотуров А. Д.,Лебухова Н. В., Карпович Н. Ф.* Исследование метода динамической термогравиметрии в исследовании гетерогенных реакций / Тез. докл. III регион. науч. конф. «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование». Благовещенск: АмГУ, 2002.
3. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. М.: Высш. шк., 1999.
4. *Sestak J., Satava V., Wendlandt W.W.* The stadies of Heterogenionsprocesses by Thermal analisis // Thtrmochim acta. 1973. V. 7. P.333 – 501.
5. *Шестак Я.* Теория термического анализа. М.: Мир, 1987.
6. *Дьяконов В.* Mathcad 8/2000. М., 2000.

УДК 658.5.011.56

© 2002 г. **Т.А. Галаган**,
Е.Л. Еремин, д-р техн. наук,
А.Д. Плутенко, канд. техн. наук
(Амурский государственный университет, Благовещенск)

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОБАСТНЫХ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ

Рассматривается программный комплекс, представляющий собой автоматизированный расчетно-аналитический пакет прикладных программ имитационного моделирования робастных систем управления существенно нестационарными объектами, функционирующими в условиях априорной неопределенности.

Введение

Для большинства автоматизированных систем характерна достаточно высокая степень сложности объекта управления, определяющаяся неполнотой априорной информации о параметрах объекта и свойствах действующих на него внешних возмущений, наличием нестационарных и нелинейных динамических характеристик объекта, а также запаздыванием различного типа [1].

Актуальна разработка робастных алгоритмов управления, не чувствительных к вариациям параметров математической модели объекта, обеспечивающих нечувствительность выходных показателей системы по отноше-