

文章编号: 1006-9941(2012)02-0202-03

## 随机方向法赋初值求火药燃烧产物的平衡组成

菅晓霞<sup>1</sup>, 刘庆上<sup>2</sup>, 邹伟伟<sup>1</sup>, 肖乐勤<sup>1</sup>, 左海丽<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 延峰伟世通汽车饰件系统有限公司, 上海 200233)

**摘要:** 提出通过随机方向法由计算机赋初值求燃烧产物平衡组成的改进吉布斯自由能法。讨论了影响随机方向法求解初值个数和区间选取的因素。用改进法和原吉布斯自由能法计算了肼和氧的燃烧产物。结果表明,二者结果相同。改进算法具有算法简单、计算收敛、符合约束条件的初值完全由计算机生成的优点。

**关键词:** 材料学; 优化设计; 随机方向法; 燃烧产物; 吉布斯自由能

**中图分类号:** TJ55; TB3

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.014

### 1 引言

随着火药或推进剂组分的复杂化,燃烧产物也日趋复杂,从十几种甚至上百种产物都有,需要计算机进行编程计算,目前计算方法有很多种,如内能法,迭代法、吉布斯自由能法等<sup>[1-3]</sup>,但不管那种方法都存在收敛速度慢、或者对初值要求严格、或者收敛精度差、或者得到全局最优解困难等问题<sup>[4]</sup>。

其中目前用得最多的吉布斯自由能法<sup>[5-7]</sup>,其基本原理就是燃烧产物的吉布斯自由能最低并符合元素原子守恒,且吉布斯自由能最低也是方程反应的一个基本条件。但采用该方法进行计算机编程计算中,对初值要求严格,而且几十种或上百种的产物用手工给定初值是不现实的,更不要说是否接近实际解。因此本文提出采用随机方向法进行计算机赋初值,对最小吉布斯自由能法求燃烧产物的平衡组成进行改进。

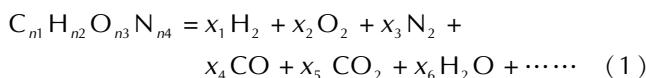
### 2 数学模型

#### 2.1 吉布斯自由能法

根据热力学原理,在高温条件下,火药的燃烧气体可视为理想气体,当体系达到化学平衡时,体系的自由能为最小。因此,在一定的温度和压力条件下,求出既能使体系的自由能最小,又能满足体系质量守恒的一组组分,即为该条件下的平衡组分,系统总的自由能

就等于组成该体系各组分的自由能之和,这就是最小自由能法计算燃烧产物平衡组成的基本原理<sup>[6]</sup>。

为了讨论方便,不失一般性,设反应物含有 C、H、O、N 四种元素,则等效分子式可以写为:  $C_{n1}H_{n2}O_{n3}N_{n4}$  燃烧产物有:  $H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, H_2O$ , 等,其反应方程式为:



设第  $i$  种组分的自由能为:

$$G_i = x_i (C_i + \ln x_i - \ln \bar{x}) \quad (2)$$

其中

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^m x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_i + \dots + x_m \quad (3)$$

式中,  $G_i$  为所有组分的吉布斯自由能;  $C_i$  为第  $i$  种气体组分的吉布斯自由能函数;  $x_i$  为第  $i$  种气体组分的物质的量;  $m$  为产物个数。

系统总的自由能为:

$$G = \sum_{i=1}^m [x_i (C_i + \ln x_i - \ln \bar{x})] \quad (4)$$

#### 2.2 反应过程的物质守恒

由物质守恒,并设有  $j$  种元素(这里  $j$  为 4),则有:

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} x_i = n_j \quad (j=1, 2, \dots, k) \quad (5)$$

其中,  $a_{ij}$  是第  $i$  种气体中的  $j$  元素的物质的量;  $n_j$  是第  $j$  种元素原子总的物质的量。

#### 2.3 数学模型

$$\text{目标函数: } G = \sum_{i=1}^m [x_i (C_i + \ln x_i - \ln \bar{x})] \quad (6)$$

$$\text{等式约束条件: } \sum_{i=1}^m a_{ij} x_i = n_j \quad (7)$$

收稿日期: 2011-04-28; 修回日期: 2011-05-31

作者简介: 菅晓霞(1980-),女,博士,讲师,研究方向为含能材料和高分子材料。e-mail: jxx259@163.com

$$\text{不等式约束条件: } x_m \geq 0 \quad (8)$$

这是一个带等式条件的极值问题,求解此问题一般采用成熟的优化方法。如果考虑到每组组份都必须大于零,则上式是一个带有等式约束和不等式约束优化的问题。采用拉格朗日因子求解虽然速度非常快,但存在需要手工计算初值,并且收敛值和初值选取关系较大,有时会收敛于局部最优值,而不是全局最优值,甚至初值选取不合适会迭代不收敛而导致求解失败。而这些恰恰是随机方向法可以解决的。

### 3 随机方向法求解

#### 3.1 随机方向法算法

随机方向法完全不考虑复杂的极值条件,其思路是运用随机数方法在每一次符合条件的随机方向中选取最小向量作为搜索方向进行寻优。具体如下:

在可行域内选择一个初始点  $X_0$ ,利用随机数的概率特性,产生若干个可行的随机方向,并从中选择一个能使目标函数值下降最快的随机方向作为可行搜索方向  $S$ ,从初始点  $X_0$  出发,沿方向  $S$  按给定的初始步长  $\alpha$  取试探点:

$$X = X_0 + \alpha S \quad (9)$$

检查  $X$  点的适用性和可行性,若满足则继续按上面的迭代式在  $S_1$  方向搜索,直至到达某迭代点不能满足条件为止;若不满足则再产生另一个随机方向  $S_2$ ,重复以上过程,直至得到成功点为止。

#### 3.2 初值个数的确定

对于有  $m$  种产物生成的体系,由于  $n$  种元素守恒,提供了  $n$  个等式约束,传统方法是用拉格朗日求解,需要引入  $n$  个拉格朗日参数。由极值条件可知:

$$\frac{\partial G}{\partial x_i} = 0 (i=1, 2, 3 \dots m) \quad \frac{\partial G}{\partial \lambda_j} = 0 (j=1, 2, 3 \dots n) \quad (10)$$

这样共有  $m+n$  个等式。把初值看成一个向量  $E$ ,由  $m+n$  个分量组成,那么由  $E$  构成一个解的空间,我们需要的是符合极值条件的一组向量。

但是细致分析,其实守恒式子可以提供  $n$  个等式。那么这  $n$  个分量可由其它  $m$  个算出。如此一来,向量分量便由  $m+n$  降为  $m$  个,在可行的空间中随机给出  $m$  个初值,由  $m$  个算出其它  $n$  个,当都大于零时则赋值成功。

#### 3.3 可行区间的确定

随机方向法可以产生较好的伪随机数,而且周期足够大,符合统计规律。生成随机数的方法有很多,这里采用的是均布随机数法<sup>[8]</sup>。输入设计变量估计的上限

和下限值,  $a_i \leq x_i \leq b_i (i=1, 2, \dots, n)$ , 在区间  $(0, 1)$  内产生  $n$  个伪随机数  $r_i (i=1, 2, \dots, n)$ , 计算随机点  $X$  的各分量  $x_i = a_i + r_i(b_i - a_i) (i=1, 2, \dots, n)$ , 可以映射到任意区间  $(a_i, b_i)$ 。

由于可行区间直接影响初值大小的选取,选取不当则有可能使得选取失败。一种方法是手工试探选取区间,直到程序可以运行为止;另一种则是通过简单的分析来确定合适的区间。根据物质守恒,在反应式(1)中,与碳原子有关的组份永远不会超过  $n_1$ ,那么理论上与碳相关产物的生产区间在  $(0, n_1)$  即可。但事实上以理论和经验来看,这样的区间可能过大,生成的随机数比较稀疏,很可能导致计算机赋值失败,实际应用中为了保证程序的顺利进行,可以根据产物个数来调整,如含碳原子的产物有  $j$  个,区间可缩为  $(0, n_1/j)$ ,最后一种元素由其它几种算出,这样就大大缩小了区间。

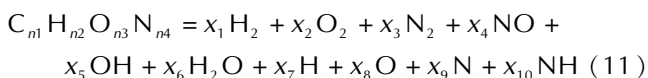
#### 3.4 计算程序

设第一次符合初值的随机数为  $m+n$  组,比较  $m+n$  组矢量,找出自由能最小的一组作为优化方向,并以一定优化步长寻优,直至该方向失效,则重新进行第二组随机数计算,并重复上一次计算,反复迭代,直至找到符合精度的一组向量值作为计算结果。本文只是对其随机方向法进行应用,此处不再赘述,具体可以参考优化设计相关书籍<sup>[8-9]</sup>。

### 4 计算验证

针对式(6)~(9)表示的数学模型,运用C语言编写随机方向法改进吉布斯自由能算法计算程序,计算肼和氧的等物质的量混合物燃烧产物在温度 3500 K 和压力 5.168 MPa 时的平衡组成,主要产物有:  $H_2, O_2, N_2, NO, OH, H_2O, H, O, N, NH$ 。由于反应物中只有 H、O、N 三种元素,则  $j=3$ ,产物有 10 种组分,即  $m=10$ 。

化学方程式可以写为:



系统总自由能为:

$$G = \sum_{i=1}^m [x_i (C_i + \ln x_i - \ln x)] \quad (12)$$

根据最小自由能法原理,在给定的温度和压力条件下,通过随机方向法赋初值,计算得到的结果见表1。

从表1可以看出,采用随机方向法赋初值,并采用随机方向法来计算得到的结果与文献[1]采用吉布斯自由能法计算结果一致,而且该方法对初值没有限制,使得计算更加便捷。对于中小型的优化计算,随机方

向法可以完全替代吉布斯自由能法。

表 1 肼和氧燃烧产物的计算结果

Table 1 Calculated results of combustion products of hydrazine and oxygen

products	this work	reference <sup>[1]</sup>
H <sub>2</sub>	0.14720	0.1477
O <sub>2</sub>	0.03716	0.0373
N <sub>2</sub>	0.48528	0.48525
NO	0.02734	0.027399
OH	0.09650	0.096872
H <sub>2</sub> O	0.78404	0.78315
H	0.04032	0.040668
O	0.01779	0.017947
N	0.00140	0.001414
NH	0.00069	0.000693

## 5 结 论

采用随机方向法赋初值,对最小吉布斯自由能法求火药燃烧产物的平衡组成进行了改进,通过对初值个数和可行区间的分析,缩小了计算区间。采用改进后的算法对肼和氧燃烧产物的计算结果与文献[1]计算结果一致。

随机方向法不仅可以对给定优化迭代求解方程初值时提供比较好的初值,而且可以扩展到大型计算中,与吉布斯自由能法或者其他优化方法结合应用来提高计算速度。

### 参考文献:

- [1] 周起槐,任务正. 火药物理化学性能[M]. 北京:国防工业出版社,1983:73-78.

- ZHOU Qi-huai, REN Wu-zheng. Gunpowder Physical Chemistry Properties[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1983: 73-78.
- [2] Yoshifumi Ogami, Kazui Fukumoto. Simulation of combustion by vortex method[J]. *Computers & Fluids*, 2010, 39: 592-603.
- [3] 田德余,刘剑洪. 化学推进剂计算能量学[M]. 郑州:河南科学技术出版社,1999.
- TIAN De-yu, LIU Jian-hong. Chemical Propellant Energy Numerology[M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1999.
- [4] 朱利凯,鲍钧. 用最小自由能法计算克劳期反应的平衡组成[J]. 石油学报(石油加工), 1990, 6(2): 75-82.
- ZHU Li-kai, BAO Jun. Calculation of equilibrium composition of claus reactions by free energy minimization technique[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 1990, 6(2): 75-82.
- [5] 邓文生,贾冬梅,张青山. 复杂体系化学平衡组成计算方法[J]. 化工学报, 2004, 55(10): 1706-1709.
- DENG Wen-sheng, JIA Dong-mei, ZHANG Qing-shan. Computation method of chemical equilibrium of complex system [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2004, 55(10): 1706-1709.
- [6] 宋东明,潘功配,王乃岩. 基于最小自由能法的烟火药燃烧产物预测模型[J]. 火箭与制导学报, 2006, 26(1): 120-122.
- SONG Dong-ming, PAN Gong-pei, WANG Nai-yan. Calculational model of pyrotechnical combustion products based on minimum free energy[J]. *Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance*, 2006, 26(1): 120-122.
- [7] 贺增弟,蔡锁章. 火药燃烧平衡组成计算中的最优化数学模型[J]. 华北工学院学报, 2003, 24(5): 332-335.
- HE Zeng-di, CAI Suo-zhang. The optimal mathematics model on constitution of combustion balance [J]. *Jouanal of North China Institute of Technology*, 2003, 24(5): 332-335.
- [8] 陈秀宁. 机械优化设计[M]. 杭州:浙江大学出版社,1991.
- CHEN Xiu-ning. Mechanical Optimize Design[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1991.
- [9] 叶元烈. 机械优化理论与设计[M]. 北京:中国计量出版社, 2001.
- YE Yuan-lie. Mechanical Optimize Theory and Design[M]. Beijing: China Measuring Press, 2001.

## Calculation of Equilibrium Composition of Combustion Products of Gunpowder Based on Random Direction Method Initialization

JIAN Xiao-xia<sup>1</sup>, LIU Qing-shang<sup>2</sup>, ZOU Wei-wei<sup>1</sup>, XIAO Le-qin<sup>1</sup>, ZUO Hai-li<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Yanfeng Visteon Automotive Trim Systems Co., Ltd., Shanghai 200233, China)

**Abstract:** A Gibbs free energy method improved via initiating initial values by computer with random direction method was presented to calculate the equilibrium composition of combustion products. The factors of solving initial number and interval selection affecting the random direction method were discussed. Combustion products of hydrazine and oxygen obtained by improved and original Gibbs free energy methods are same. The advances of improved arithmetic are simple, convergent and initial value matched a constraint condition completely which is generated by computer.

**Key words:** materials science; optimal design; random direction method; combustion product; Gibbs free energy

**CLC number:** TJ55; TB3

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.014