

4. А. М. Гришин, В. М. Фомин. Сопряженные и нестационарные задачи механики реагирующих сред. Новосибирск: Наука, 1984.
5. Г. А. Калинин, В. А. Миков, Т. П. Морозова и др. Изв. ТСХА. Химия и физика, 1981, 2.
6. Y. Tsuchiya, K. Sumi. Polymer. Sci., A1, 1969, 7, 5.
7. А. М. Гришин, С. П. Сеницын. ФГВ, 1984, 20, 6, 67.
8. В. И. Альперин, Н. В. Корольков, А. В. Мотавкин и др. Конструкционные стеклопластики. М.: Химия, 1979.
9. Е. Н. Еремин. Основы химической кинетики. М.: Высш. шк., 1976.
10. А. Е. Венгер, Ю. Е. Фрайман. ИФЖ, 1981, 40, 2, 278.
11. Я. А. Белихмаер, В. А. Бир, А. Ф. Федоров. Деп. ОНИТЭХИМ, Черкассы, 1981.
12. V. M. Gorbachev. Therm. Appal., 1975, 8, 349.
13. Д. Химмельблау. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973.
14. В. А. Вир. Автореф. канд. дис. Иркутск, 1984.
15. Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. Планирование при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976.
16. И. В. Петухов.— В кн.: Численные методы решения дифференциальных и интегральных уравнений и квадратурные формулы. М.: Наука, 1964.
17. С. Ю. Гуснин, Г. А. Омелянов, Г. В. Резников и др. Минимизация в инженерных расчетах на ЭВМ. М.: Машиностроение, 1981.
18. А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974.

*Поступила в редакцию 9/IV 1986,
после доработки — 18/VII 1986*

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОТЕРМОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ТЕПЛОЫДЕЛЕНИЯ В К-ФАЗЕ

В. П. Борисов, Б. К. Лаптеков, Ю. М. Григорьев

(Чебоксары)

Исследование высокоскоростной кинетики термического разложения конденсированных систем, распад которых сопровождается выделением тепла, связано с большими методическими трудностями из-за невозможности регулирования температуры вещества в процессе опыта. В настоящей работе для решения данной проблемы предлагается использовать электротермографический метод (ЭТМ) [1], основанный на программированном нагреве электрическим током тонких нитей или лент при их контакте с газообразным или конденсированным реагентом. Применительно к термическому распаду экзотермических систем может быть предложен следующий вариант ЭТМ.

Калориметрическая ячейка представляет собой инертную металлическую ленту-подложку, на которую наносится тонким слоем реагирующее вещество. В экспериментах организуется термически безградиентный режим нагрева (отсутствует изменение температуры по сечению и длине пленки вещества). Автоматической системой регулирования вне зависимости от скорости химического теплового выделения в пленке вещества задается линейный закон изменения температуры калориметрической ячейки во времени

$$T = T_0 + \omega t. \quad (1)$$

В отличие от ранее развитых подходов [2—5] линейность изменения температуры позволяет исключить погрешности, связанные с расчетом производных во времени. В этом случае протекающий процесс описывается нестационарным уравнением теплового баланса

$$\left[m_{\text{п}} c_{\text{п}} + m_{\text{в}}(t) c_{\text{в}} \right] \dot{T} = m_{\text{в}}^0 \dot{q}_{\text{x}} + P(t) - \dot{q}_{\text{T}}(T) \quad (2)$$

и кинетическим уравнением

$$\dot{q}_{\text{x}} = Q k_0 \exp(-E/RT) \cdot f(q_{\text{x}}) \quad (3)$$

с начальными условиями:

$$t = 0: T = T_0; \dot{q}_{\text{x}} = 0,$$

где \dot{q}_x — удельная скорость химического тепловыделения; $P(t)$ — электрическая мощность, выделяемая на подложке; $\dot{q}_x(t)$ — скорость теплопотерь в калориметрической ячейке; m_n, m_b — массы подложки и вещества; m_b^0 — исходная масса вещества; c_n, c_b — удельные теплоемкости подложки и вещества; Q — тепловой эффект реакции; $f(q_x)$ — кинетическая функция.

Опыты проводятся в дифференциальной постановке: «реакционный» нагрев, продолжающийся до полного завершения химических превращений в пленке исследуемого вещества, сравнивается с последующим, повторным «холостым» нагревом.

Принципиально важно для предлагаемого метода обеспечение одинаковых условий теплообмена калориметрической ячейки с окружающей средой при указанных режимах нагрева. Если пренебречь теплом, отводимым нагретыми газообразными продуктами разложения, что, естественно, будет ограничивать область достоверных кинетических измерений начальными глубинами разложения [4], то \dot{q}_x в обоих случаях нагрева будет определяться теплопроводностью, конвекцией и лучистым теплообменом. Следовательно, при неизменных значениях коэффициента теплопроводности λ и коэффициентов конвективной α_k и лучистой α_l теплопередачи \dot{q}_x зависит лишь от температуры опыта, что при отсутствии саморазогрева вещества в ходе реакции дает основание считать процесс теплообмена калориметрической ячейки с окружающей средой в обоих случаях одинаковым.

Проверка выполнения этого условия, проведенная на основе стационарного уравнения теплового баланса

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} S' + \alpha_k S (T - T_0) + \epsilon \sigma S (T^4 - T_0^4) = P$$

(ϵ — степень черноты металлической подложки; λ — коэффициент теплопроводности подложки; S' — площадь сечения подложки; S — площадь поверхности подложки), показала, что условие равенства суммарных теплопотерь при реакционном и холодном нагревах выполняется с погрешностью 3–5%, что находится в пределах разброса опытных данных. При расчетах предполагалось, что тепловой режим калориметрической ячейки соответствовал температуре, при которой еще не протекает заметно газовыделение из пленки.

Тогда, применяя в обоих случаях уравнение (2), получим

$$m_b(t) c_b \dot{T} = m_b^0 \dot{q}_x = \Delta P(t), \quad (4)$$

где $\Delta P(t)$ — выделенная разность электрических мощностей при холодном и реакционном нагревах ячейки; $\Delta P(t) = P_2(t) - P_1(t)$. Таким образом, для определения скорости химического тепловыделения в калориметрической ячейке необходимо учитывать добавочную скорость тепловыделения, связанную с ее теплоемкостью, меняющейся в процессе выгорания исходной навески вещества.

На начальной стадии нагрева выгоранием и теплом термического разложения можно пренебречь ($\dot{q}_x = 0$, $m_b(t) = m_b^0$), тогда

$$c_b(T) = -\Delta P(t) / m_b^0 \dot{T}. \quad (5)$$

Графическая интерпретация метода иллюстрируется рис. 1, где по зависимостям реакционного нагрева $P_1(t)$ (кривая 1) и холодного нагрева $P_2(t)$ (прямая 2) построена их разность $\Delta P(t)$ (кривая 3), заключающая в себе на начальных стадиях затраты мощности на нагрев вещества $|\Delta P_0(t)| = m_b^0 c_b(T) \dot{T}$, а в последующем и компенсационную составляющую, связанную с химическим разогревом $\Delta P_x(t) = m_b^0 \dot{q}_x$. Разделение этих составляющих непосредственно невозможно, поэтому воспользуемся методом последовательных приближений.

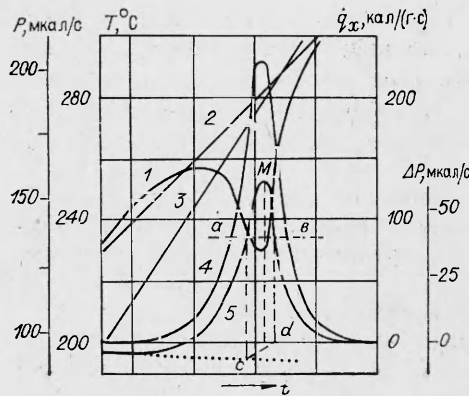


Рис. 1. Иллюстрация обработки осциллограмм.

1 — электрическая мощность при реакционном нагреве; 2 — то же, при холостом нагреве; 3 — температура; 4 — удельная скорость химического тепловыделения $\dot{q}_x = \Delta P_x / m_B^0$, 5 — разности электрических мощностей при реактивном и холостом нагревах.

зависимость и далее в область высоких температур (пунктирная линия на рис. 1). Предположим, что тепловыделение от химических превращений однозначно связано с разложением вещества, следовательно, наиболее интенсивное выгорание или уменьшение массы вещества, контактирующего с подложкой, будет происходить в периоды максимального тепловыделения. Проводя линию $a - b$ на рис. 1, соответствующую произвольному уровню, в пределах от 0,5 до 0,7 от максимального значения $\Delta P(t)_{\max}$, обозначенного точкой M , таким образом априори устанавливаем границы наиболее интенсивного выгорания. Это дает возможность представить в этом интервале температур зависимость $\Delta P_0(T)$ в виде прямой $c - d$, т. е.

$$\Delta P_0(T)_{c-d} = \Delta P_0 \cdot (T - T_d) / (T_d - T_c). \quad (6)$$

Таким путем можно выделить компенсационную составляющую $\Delta P_x(t)$ и привести уравнение (4) к виду (рис. 1, 4)

$$m_B^0 \dot{q}_x(t) = \Delta P(t) - \Delta P_0(t) = \Delta P_x(t). \quad (7)$$

Интегрируя последнее выражение по времени, находим в первом приближении количество тепла, выделенного к данному моменту времени t в результате химических превращений в пленке вещества:

$$q_x(t) m_B^0 = \int_0^t \Delta P_x(t) dt, \quad (8)$$

а в пределе при интегрировании до завершения химических реакций — и тепловой эффект

$$Q_1 = \frac{1}{m_B^0} \int_0^\infty \Delta P_x(t) dt. \quad (8')$$

Введем в рассмотрение глубину превращения η и будем считать, что химическое тепловыделение однозначно связано с выгоранием вещества

$$\eta(t) = q_x(t) / Q = [m_B^0 - m_B(t)] / m_B^0. \quad (9)$$

Тогда для скорости химической реакции 1-го порядка

$$\dot{q}_x = Q k_0 \exp(-E/RT) (1 - \eta) \quad (10)$$

и аналогично для затрат на нагрев вещества

$$\Delta P_0(t) = c_B(T) m_B^0 (1 - \eta). \quad (11)$$

Таким образом, априорное представление (6) можно заменить на физически более естественное и корректное

$$\Delta P_0(t) = \Delta P_0 (1 - \eta_1), \quad (12)$$

где η_1 — первое приближенное значение, рассчитанное по (8), (8') и (9). Процедура расчетов (7) — (9) может быть повторена с учетом соотношения (12), т. е. со значением η_1 , Q_1 , затем η_2 и т. д. пока не будет достигнута требуемая точность, хотя практика расчетов показывает, что на уровне описываемого эксперимента достаточно нахождения η_2 , Q_2 .

Дальнейшая обработка проводится обычными для неизотермической кинетики методами [7], т. е. осуществляется пересчет неизотермических кривых $\eta(t) = \Delta P_x(t)/Q \cdot m_0$, полученных при различных ω , к изотермическим $\eta(t) - \eta(T)$ при $\eta = \text{const}$, спрямлением которых в аррениусовых координатах $\lg(\eta) - 1/T$ определяются кинетические параметры реакции.

Если исключить возможное тепловое влияние вторичных газофазных реакций проведением опытов в вакууме или инертной атмосфере, метод позволяет достаточно просто рассчитывать скорость тепловыделения в κ -фазе по известным из опытов зависимостям $\Delta P(t)$ и $T(t)$. Поскольку режим проведения опытов в предлагаемом методе независим от само-разогрева вещества, для определения $\dot{q}_x(T)$ в отличие от работ [2—5], во-первых, не нужно знать условий теплообмена калориметрической ячейки с окружающей средой и, следовательно, величину суммарных теплопотерь $\dot{q}_T(T)$; во-вторых, не требуется вычисления производных, благодаря чему значительно уменьшается погрешность определения кинетических параметров.

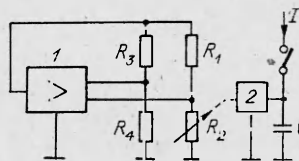
Опыты проводились на пленках толщиной $\delta \approx 5$ мкм, которые наносились в виде спиртоэфирного раствора нитроклетчатки на поверхность оксидированной алюминиевой фольги толщиной 40 мкм размерами $150 \times 1,5$ мм. В процессе нанесения раствора лента-подложка сворачивалась плотно в кольцо диаметром ≈ 5 мм и помещалась в сушильный шкаф при температуре 50°C . Подготовленная таким образом калориметрическая ячейка взвешивалась на аналитических весах и укреплялась на специальных электрических контактах в вакуумной камере.

Для оценки перепада температуры ΔT по толщине пленки воспользуемся выражением [8]: $\Delta T = \omega \delta^2 / 2a$. Тогда для $\delta \approx 5 \cdot 10^{-6}$ м, $a = 0,6 \cdot 10^{-7}$ м²/с [9] и $\omega \approx 200$ К/с $\Delta T \approx 4 \cdot 10^{-2}$ К, т. е. для условий опыта температуру вещества и подложки можно считать практически одинаковой.

Основным узлом блока управления температурным режимом калориметрической ячейки является мост $R_1 - R_4$ (рис. 2), в котором сопротивления R_1 , R_2 задают начальную температуру, а R_4 — сопротивление подложки. Автоматическое регулирование позволяет изменением сопротивления R_2 задавать температуру подложки; в качестве переменного сопротивления R_2 использовался вспомогательный реохорд автоматического потенциометра КСП-4, на вход которого поступал линейно нарастающий сигнал от заряжаемого конденсатора С. Скорость роста температуры определялась током зарядки конденсатора.

Электрические сигналы (ток через подложку и падения напряжения на ней) записывались светолучевым осциллографом и по осциллограммам рассчитывались электрическое сопротивление подложки $R_4(t)$ и электрическая мощность $P(t)$. По известным ТКС и начальному сопротивлению подложки определялись $T(t)$ и ω . На рис. 1 показаны результаты обработки опытов со сканирующим нагревом нитроклетчатки в вакууме при $\omega \approx 30$ К/с.

Рис. 2. Блок-схема управления температурным режимом калориметрической ячейки.
1 — усилитель; 2 — автоматический потенциометр.



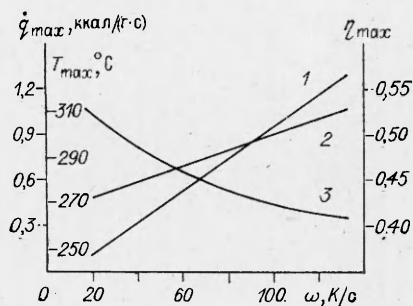


Рис. 3. Зависимости от темпа нагрева максимальной удельной скорости тепловыделения q_{\max} (1) и соответствующих ей T_{\max} (2) и η_{\max} (3).

Опыты показали, что увеличение скорости нагрева до 150 К/с приводит к росту максимальной скорости тепловыделения и температуры, при которой этот максимум достигается. Зависимость $\eta_{\max}(\omega)$ при $\omega = 10 \div 150$ К/с представляет собой слабо убывающую функцию в интервале $\eta = 0,55 \div 0,40$ (рис. 3). С повышением скорости нагрева большая скорость разложения достигается при более высокой температуре и ей соответствует меньшая глубина превращения.

Начальная скорость тепловыделения ($\eta = 0,2$) реакции разложения нитроцеллюлозы в вакууме при $T = 250 \div 300^\circ\text{C}$ характеризуется энергией активации $E = 44$ ккал/моль и предэкспоненциальным множителем $Qk_0 = 9,4 \cdot 10^{19}$ ккал/(г·с). Хорошее соответствие рассчитанного теплового эффекта реакции ($Q \approx 170$ ккал/г), температурной зависимости теплоемкости нитроцеллюлозы в области температур 20—200°C ($c_p(T) = 0,32 + 1,3 \cdot 10^{-3} (T - 293)$ ккал/(г·К)) и кинетических констант реакции E и Qk_0 с данными работ [2, 6, 10] позволяет рекомендовать этот метод для исследований кинетики реакций в конденсированных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Григорьев.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
2. В. В. Александров, С. С. Хлевой. ПМТФ, 1970, 4, 158.
3. В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевой. ПМТФ, 1969, 5, 149.
4. В. В. Александров, Н. С. Буфетов, Т. В. Пастухова и др. ФГВ, 1973, 9, 1, 75.
5. Б. К. Лаптеков, А. Э. Аверсон, Ю. М. Григорьев.— В кн.: Физика горения и методы ее исследования. Чебоксары, 1983.
6. В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевой. ФГВ, 1970, 6, 1, 103.
7. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1, 4.
8. Г. О. Пилоян. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1965.
9. В. И. Лисицкий, А. Г. Мержанов. НТПГВ, 1965, 1, 2, 62.
10. В. Н. Вилюнов. Теория зажигания конденсированных систем. Новосибирск: Наука, 1984.

Поступила в редакцию 18/VII 1984,
после доработки — 11/V 1986

ВЛИЯНИЕ АНТИДЫМНЫХ БАРИЕВЫХ ПРИСАДОК НА ОБРАЗОВАНИЕ И СГОРАНИЕ САЖИ

С. К. Орджоникидзе, Н. Г. Федотов, М. Г. Шейнин

(Москва)

Для снижения дымности отработавших газов дизелей применяются антидымные присадки к топливу; наиболее эффективны металлосодержащие, в частности, барийорганические: ИХП-702, ИХП-706, Парадайн-12, Любризол, ССА, СЛД и др. Анализ имеющихся данных [1, 2] о действии присадок показывает, что до сих пор остаются неясны вопросы о диапазоне температур, в котором присадки эффективны; какое именно соединение бария обуславливает снижение дымности; существует ли барий или его соединения на стадии дожигания в дизельном двигателе в газовой фазе или он сконцентрирован в сажевых частицах. Ответы на эти вопросы позволили бы выделить тот канал окисления сажи, скорость реакции в котором увеличивается под действием бария или его