

УДК 536.6

МЕТОДИ КОМПЕНСАЦІЇ ВПЛИВУ НЕІДЕНТИЧНИХ УМОВ ТЕПЛООБМІНУ У ВИМІРЮВАЛЬНИХ КОМІРКАХ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО КАЛОРИМЕТРА

С. Іванов, молодший науковий співробітник,
Л. Воробйов, кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник,
Л. Декуша, доктор технічних наук, заступник завідувача відділу,
О. Декуша, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
Інститут технічної теплофізики НАН України, м. Київ

Розглянуто проблему компенсації впливу неідентичних умов теплообміну у вимірювальних комітках диференціального калориметра за дослідження теплоти випаровування води і органічних розчинників методом синхронного теплового аналізу. Запропоновано розрахунковий метод компенсації та метод, що базується на прямому вимірюванні температури поверхонь комірок та робочого середовища в калориметрі. Для реалізації методу компенсації, що базується на вимірюванні температури, розроблено нову конструкцію калориметра.

The article is devoted to improving the accuracy of the vaporization heat measurement by differential calorimeters of synchronous thermal analysis.

The evaporation heat measurement by the method of synchronous thermal analysis is fraught with difficulties. Non-identical con-

ditions of heat exchange are installed in measuring cells of differential calorimeter (fig.1) due to the decreasing temperature of the sample surface because of evaporation. If the effect of this non-identity will not be taken into account when processing the data, the result will contain an additional error.

We were considered the different methods for determining the vaporization heat which take into account the influence non-identical heat exchange conditions in the cells. The first method is based on the analytical determination of the temperature difference between the surface of the sample and the cell-referent. The second method allows to measure the temperature difference between the surface of the sample and cell-referent experimentally. Advantages and disadvantages of each method are considered in detail. Also presented the new design of calorimeter (fig 2), which is able to realize in practice the new experimental method for determining the vaporization heat.

Ключові слова: диференціальний калориметр, умови теплообміну, теплота випаровування.

Keywords: differential calorimeter, heat exchange conditions, heat of vaporization.

Диференціальний метод вимірювання набув широкого поширення в калориметрії завдяки простоті, універсальності, а також можливості суттєво знизити вплив сторонніх факторів, що значною мірою позначається на точності проведеного вимірювання [1]. Для ефективною реалізації такого методу в калориметрії необхідно, щоби в експерименті брали участь не менше двох вимірювальних комірок, які є ідентичними як за геометричними, так і за теплофізичними параметрами, і перебували б у спільній робочій камері за однакових умов експерименту. Досліджуваний зразок розміщують у робочій комірці, а друга комірка (референт) залишається порожньою. Протягом експерименту комірки містяться в робочій камері приладу за однакових умов, що значно знижує вплив зовнішніх збурювальних факторів внаслідок різниці сигналів від

робочої комірки та комірки-референта. Проте, використання диференціального методу під час експериментального визначення теплоти випаровування пов'язано з певними ускладненнями. Внаслідок випаровування вологи зі зразка в робочій комірці температура поверхні останньої знижується, що призводить до виникнення неідентичних умов теплообміну робочої комірки та комірки-референта. Таке явище є джерелом додаткової похибки, що позначається на точності кінцевого результату вимірювання та порушує питання необхідності врахування впливу цього ефекту.

Характерним прикладом диференціального калориметра для дослідження питомої теплоти випаровування є прилад ДМКІ-1, розроблений в Інституті технічної теплофізики НАН України [2]. У цьому приладі реалізовано принцип синхронного теплового

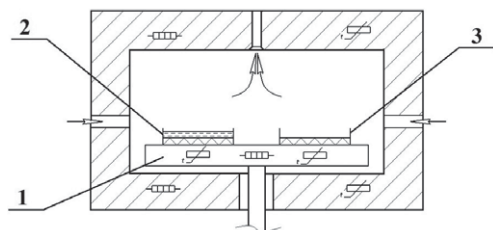


Рис. 1. Робоча камера приладу ДМКИ-1

Fig. 1. The working chamber of device DMKI-1

аналізу, що об'єднує мікрокалориметричні й термогравіметричні вимірювання [3, 4].

На рис. 1 представлено схему робочої камери приладу ДМКИ-1.

Калориметрична платформа 1 зазначеного приладу має дві плоскі відкриті комірки 2 і 3, ідентичні за геометричними та теплофізичними характеристиками, з вмонтованими перетворювачами теплового потоку (ПТП) [5]. Платформу розміщено в робочій камері, утвореній верхньою термостатованою кришкою й термостатованим корпусом приладу і поєднаний з аналітичними вагами під тепловим блоком через коаксіальну стійку. Коаксіальна стійка має можливість вертикального переміщення без тертя з корпусом приладу, а передавання вимірювальної інформації від калориметричної платформи виконується за кількома радіально розташованими мідними провідниками діаметром 0,03 мм, які мають форму петлі. Така конструкція мінімізує спотворення в показаннях вагів [6].

Вологе повітря видаляється із робочої камери за гнучкими патрубками за допомогою компресора. Між робочою камерою і компресором розміщено ресивер, який збирає сконденсовану вологу із повітря, що транспортується, а також гасить можливі перепади тиску, забезпечуючи стабільний і рівномірний потік повітря через робочу камеру.

Платформу, верхню кришку і корпус приладу об'єднано спеціальними електронагрівниками з незалежним регулюванням.

Окремо розміщений електронний блок оснащено трьома терморегуляторами, які відповідають за задання температури в робочій камері, підтримування ізотермічних умов експерименту, а також перетворення вимірювальної інформації у цифрову форму, з подальшим передаванням її на персональний комп'ютер. Завдяки спеціально розробленому програмному забезпеченню вимірені дані можуть бути представлені у графічній формі або у формі таблиць формату Excel.

Загальний принцип розрахунку величини питомої теплоти випаровування представлено формулою

у диференціальному виді:

$$r = \frac{Q_1 - Q_2 + Q_{\text{HT}}}{dm/d\tau}, \quad (1)$$

де Q_1 , Q_2 — теплові потоки, що проходять через робочу комірку і комірку — референт; Q_{HT} — неконтрольований теплообмін, що виникає внаслідок неідентичності умов теплообміну у вимірювальних комірках; $dm/d\tau$ — швидкість втрати маси зразком.

Інтегральна форма рівняння вимірювань, яка дозволяє визначити середнє значення питомої теплоти випаровування за інтервал часу від початкового моменту τ_i до кінцевого моменту τ_j , має вид:

$$\bar{r}_{ij} = \frac{\int_{\tau_i}^{\tau_j} [Q_1(\tau) - Q_2(\tau) + Q_{\text{HT}}(\tau)] d\tau}{m(\tau_j) - m(\tau_i)}. \quad (2)$$

У спрощеному варіанті розрахунків величиною неконтрольованого теплообміну Q_{HT} нехтують, однак для підвищення точності вимірювань доцільно розробити методи її врахування.

Мета роботи — розроблення методів вимірювання теплоти випаровування з компенсацією впливу неідентичності умов теплообміну у вимірювальних комірках диференціального калориметра, а також калориметричного засобу вимірювання, здатного реалізувати ці методи.

ВИКЛАДЕННЯ ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Опрацювання експериментальних даних для диференціального калориметра спирається на систему рівнянь теплового балансу для вимірювальних комірок [7]. Теплопідвід до комірок приладу здійснюється кондуктивно. У процесі експерименту теплообмін відкритої поверхні робочої комірки приладу з навколишнім середовищем представлено трьома складовими: складовою, зумовленою конвективним теплообміном зразка з повітряним середовищем, яке циркулює у робочій камері; складовою радіаційного теплообміну зразка з верхнім термостатуючим елементом кришки приладу; складовою тепломасопереносу внаслідок випаровування вологи зі зразка. Для комірки-референта теплообмін відкритої поверхні з середовищем обмежений лише конвективною і радіаційною складовими теплообміну.

Для схеми, яка використовується за вимірювання теплоти випаровування, справедлива така система рівнянь теплового балансу:

$$\begin{cases} Q_1 = r \cdot \frac{dm}{d\tau} + \alpha_{\Sigma} (T_{\text{CEP}} - T_{\text{ПОВ1}}) \cdot F_{\text{ПТП}}; \\ Q_2 = \alpha_{\Sigma} (T_{\text{CEP}} - T_{\text{ПОВ2}}) \cdot F_{\text{ПТП}} \end{cases}; \quad (3)$$

де: $F_{\text{ПТП}}$ — площа ПТП; α_{Σ} — сумарний коефіцієнт теплообміну внаслідок конвекції та випромінювання; T_{CEP} — температура газового середовища; $T_{\text{ПОВ1}}$,

$T_{\text{пов}2}$ — температури поверхонь робочої комірки і комірки — референта; r — питома теплота випаровування.

Справедлива також система рівнянь, яка описує кондуктивне теплопередавання від платформи до поверхні зразка і поверхні комірки-референта:

$$\begin{cases} Q_1 = (T_{\text{пл}} - T_{\text{пов}1}) / (R_{\text{птп1}} + R_{\text{зр}}); \\ Q_2 = (T_{\text{пл}} - T_{\text{пов}2}) / R_{\text{птп2}} \end{cases}; \quad (4)$$

де: $T_{\text{пл}}$ — температура платформи; $R_{\text{птп1}}$, $R_{\text{птп2}}$ — теплові опори ПТП робочої комірки і комірки — референта; $R_{\text{зр}}$ — тепловий опір зразка.

За розв'язання системи рівнянь (2) і (3), відносно r , отримуємо:

$$r = \frac{\left((Q_1 - Q_2) + \alpha_{\Sigma} \cdot F_{\text{птп}} \times \right. \\ \left. \times (R_{\text{птп1}} \cdot Q_1 - R_{\text{птп2}} \cdot Q_2 + R_{\text{зр}} \cdot Q_1) \right)}{dm/d\tau}. \quad (5)$$

Шляхом уведення величини $R_{\alpha} = 1/(\alpha_{\Sigma} \cdot F_{\text{птп}})$ — сумарного теплового опору від конвективної й радіаційної складових теплообміну — в рівняння (5) отримуємо розрахункову формулу для визначення питомої теплоти випаровування:

$$r = \frac{\left((Q_1 - Q_2) + Q_1 \cdot (R_{\text{птп1}} + R_{\text{зр}}) \right)}{R_{\alpha} - Q_2 \cdot R_{\text{птп2}} / R_{\alpha}} \cdot \frac{1}{dm/d\tau}. \quad (6)$$

Температура віднесення $T_{\text{від}}$ визначається за формулою:

$$T_{\text{від}} = T_{\text{пл}} - Q_1 \cdot (R_{\text{птп1}} + R_{\text{зр}}). \quad (7)$$

Зазначений метод урахує неідентичність умов теплообміну в комірках внаслідок непрямого визначення температури поверхонь зразка і комірки-референта через значення теплового опору зразка $R_{\text{зр}}$ і сумарного теплового опору R_{α} . Проте, використовувати у розрахунках величини $R_{\text{зр}}$ складно, зважаючи на те, що ця величина часто не лише невідома, але й змінюється зі зміною вологості зразка [8].

Альтернативою методу, описаному вище, може стати розрахунок теплоти випаровування, в якому замість непрямого визначення температур поверхонь зразка і комірки-референта потрібно використовувати пряме вимірювання величин $T_{\text{пов}1}$ і $T_{\text{пов}2}$. Для реалізації цього завдання в ІТТФ НАН України запропоновано нову конструкцію диференціального калориметра, схему робочої камери якого представлено на рис. 2.

Для безпосереднього вимірювання температури газового середовища, яке циркулює у робочій камері, до експериментального приладу вмонтовано спеціальний перетворювач температури (ПТ) 4.

Також у кришці приладу встановлено безконтактні інфрачервоні ПТ 5 і 6, розміщені у такий спосіб, щоби реєструвати значення температур на поверх-

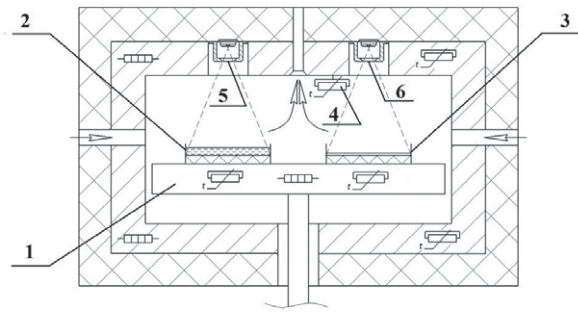


Рис.2. Робоча камера експериментального приладу для визначення теплоти випаровування

Fig.2. The working chamber of experimental device for measuring the heat of vaporization

нях робочої комірки 2 і комірки-референта 3, відповідно. Окрім того, в комірці-референті розміщують змінну пластину з термічно інертного матеріалу, на поверхню якої нанесено покриття з відомими терморадіаційними характеристиками, близькими до характеристик досліджуваного зразка.

Шляхом вирішення системи рівнянь (3) і проведення ряду перетворень отримуємо:

$$\frac{Q_1 - r \cdot dm/d\tau}{Q_2} = \frac{T_{\text{сер}} - T_{\text{пов}1}}{T_{\text{сер}} - T_{\text{пов}2}}. \quad (8)$$

Розв'язавши рівняння (8) відносно теплоти випаровування, отримаємо розрахункову формулу для визначення питомої теплоти випаровування, яка спирається на прямі вимірювання температур газового середовища і поверхонь комірок:

$$\begin{aligned} r &= \frac{Q_1 - Q_2 \cdot (T_{\text{сер}} - T_{\text{пов}1}) / T_{\text{сер}} - T_{\text{пов}2}}{dm/d\tau} = \\ &= \frac{Q_1 - Q_2 + Q_2 \cdot (T_{\text{пов}1} - T_{\text{пов}2}) / T_{\text{сер}} - T_{\text{пов}2}}{dm/d\tau}. \end{aligned} \quad (9)$$

Із порівняння (1) та (7) випливає, що $Q_{\text{нт}} = Q_2 \cdot (T_{\text{пов}1} - T_{\text{пов}2}) / (T_{\text{сер}} - T_{\text{пов}2})$.

На відміну від реалізації класичної диференціальної схеми розрахунку з використанням різниці теплових потоків, у формулі (9) величина теплового потоку комірки Q_2 коригується внаслідок внесення поправки на основі даних стосовно температур газового середовища і поверхонь диференціальних комірок, отриманих за допомогою прямих безперервних вимірювань. Також представлений метод дозволяє відмовитися від використання у розрахунках таких складних для вимірювання величин як сумарний опір теплообміну R_{α} і опір теплообміну зразка $R_{\text{зр}}$, та вносити поправку на неідентичність умов теплообміну в комірках для кожного відрізка часу.

За переходу до інтегральної форми рівняння вимірювання та заміни інтегралу кінцевою сумою результатів вимірювань теплових потоків, отримуємо розрахункову формулу для визначення середнього

значення питомої теплоти випаровування за обмежений інтервал часу:

$$\bar{r}_{ij} = \frac{\sum_{k=i}^j \left[Q_{1,k} - Q_{2,k} + Q_{2,k} \cdot \frac{T_{\text{ПОВ1},k} - T_{\text{ПОВ2},k}}{T_{\text{СЕР},k} - T_{\text{ПОВ2},k}} \right]}{m_i - m_j} \cdot \gamma, \quad (10)$$

де γ — інтервал часу між вимірюваннями значень теплового потоку та маси, k — номер вимірювання, $i \leq k \leq j$.

ВИСНОВКИ

Отримали подальшого розвитку методи визначення теплоти випаровування засобами диференціальної калориметрії шляхом компенсації неідентичності умов теплообміну в калориметричних комірках, зумовленої зниженням температури за випаровування з поверхні зразка.

Запропоновано дві методики визначення питомої теплоти випаровування, що вносять поправку на неідентичність умов теплообміну в комірках. Основою розрахункового методу є непряме визначення температур поверхонь зразка і комірки-референта, а експериментальний метод дозволяє проводити пряме вимірювання цих величин.


Розрахунковий метод не потребує внесення змін

до конструкції наявного приладу, однак для його реалізації необхідне значення величини теплового опору зразка $R_{зр}$, яке не лише часто невідоме заздалегідь, але й змінюється залежно від вологості зразка.

Використовуючи експериментальні дані стосовно температур газового середовища і поверхонь комірок, із розрахункової формули можна виключити тепловий опір зразка $R_{зр}$, але для отримання цих даних необхідне проведення модифікації конструкції наявного калориметра.

Для реалізації цього методу представлено нову конструкцію приладу синхронного теплового аналізу для дослідження теплоти випаровування, розробленого на базі наявного мікрокалориметра ДМКИ-1. Він обладнаний додатковим ПТ газового середовища і безконтактними інфрачервоними ПТ, що вимірюють температури поверхонь комірок протягом експерименту без збурень температурного поля робочої камери. Така конструкція приладу істотно підвищує точність вимірювання, оскільки дозволить урахувати змінну в процесі сушіння зразка поправку на неідентичність теплообміну для кожного періоду часу Δt , на якому визначається значення теплоти випаровування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ / REFERENCES

1. W. Hemminger and G.W.H. Höhn: "Calorimetry — Fundamentals and Practice" Verlag Chemie, Weinheim (1984).
2. Патент України № 84075 МПК G01N 25/26, G01N25/28/ Калориметричний пристрій для визначення питомої теплоти випаровування вологості і органічних рідин з матеріалів /Снежкін Ю.Ф., Декуша Л.В., Дубовікова Н.С., Грищенко Т.Г., Воробйов Л.Й., Боряк Л.А. — Заявка № а2006 13266 від 15.12.2006 (Snyezhkin Yu., Dekusha L., Dubovikova N., Hryshchenko T., Vorobyov L., Boryak L. (15.12.2006). Calorimetric device for measuring the specific heat and evaporation heat of moisture and organic liquids from materials. Patent of Ukraine. IPC G01N25/26, G01N25/28; №84075; declared 15.12.2006; published 10.09.2008, No 17).
3. Э. Кальве, А. Прат Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии. Пер. с франц. — М.: Издательство иностранной литературы (Calvet E., Prat H. Microcalorimetry: applications in physical chemistry and biology. Moscow: Izd. inostrannoy literatury), 1963. — 477 с/р.
4. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. — М.: Мир (W. Wendlandt. Thermal analysis methods. Moscow: Mir), 1978. — 526 с/р.
5. Геращенко О.А. Основы теплотметрии — К.: Наукова думка (Geraschenko, O. Fundamentals of heat flow measurement. Kiev: Naukova dumka), 1971. — 192 с/р.
6. Установка СТА для измерения теплоты испарения крупнодисперсных материалов / [Т.А. Роман, А.Г. Мазуренко, М.Г. Иваченко та ін.]. // Научни трудове на УХТ — Пловдив (Roman T., Mazurenko A., Ivanchenko M., Dubivko A., Dekusha L., Vorobyov L., Ivanov S. STA devise for measuring the heat of vaporization of coarse materials. Scientific works of UFT — Plovdiv). — 2015. — № 62. — С/Р. 804—809.
7. Иванов С.О. Обработка информации при исследовании свойств влажных материалов методом синхронного теплового анализа / С.О. Иванов, Л.Й. Воробйов, Л.В. Декуша. // Системи Обробки Інформації: збірник наукових праць (Ivanov S., Vorobyov L., Dekusha L. Information processing during the investigation of the moist materials properties by a synchronous thermal analysis. Information processing systems). — 2015. — № 6. — С/Р. 75—78.
8. Нащокин В.В. Техническая термодинамика и теплопередача / В.В. Нащокин. — Москва: Высшая школа (Nashchokin V. Technical thermodynamics and heat transfer Moscow: Vyshcha shkola), 1969. — 560 с/р. 

Отримано / received: 02.03.2017.

Стаття рекомендована до публікації д.т.н., проф. О.Г. Мазуренком (Україна).
Prof. O.G. Mazurenko, D. Sc. (Techn.), Ukraine, recommended this article to be published.