

Метод определения суммарных теплот высокотемпературной газификации органических горючих

Н.Н.Бахман, В.И.Брагинский.

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Суммарная теплота газификации Q (количество тепла, затраченное на прогрев и разложение вещества) является весьма важной характеристикой горючих, применяемых как в гибридных двигателях, так и в обычных двигателях на твердом топливе. Однако, в настоящее время нет достаточно удобных и надежных методов её определения.

Одним из методов изучения высокотемпературного разложения является термографический метод [1]. Этот метод позволяет при сравнительно медленном нагревании вещества определить температуру фазовых переходов, а так же приближенно оценивать величины соответствующих тепловых эффектов.

В отличие от условий термографического эксперимента (квазиизотермическое разложение, постоянство температуры по всему объему вещества) при горении горючего в гибридном двигателе, а так же при горении обычных неупорядоченных гетерогенных смесей прогрев и газификация горючего происходит в существенно неизотермическом режиме. В связи с этим нельзя безоговорочно использовать данные, полученные термографическим методом при определении закономерностей высокотемпературного разложения горючего, имеющих место в гибридной и смесевой системах [2].

В работе [3] разработан метод определения суммарных теплот газификации горючих непосредственно из опытов по высокотемпературному пиролизу с помощью блок-калориметра. Метод позволяет с хорошей точностью определять значения тепловых эффектов газификации различных горючих.

К недостаткам метода можно отнести трудность определения $Q_{гиз}$ для термостойких полимеров, т.к. необходимо поддерживать высокую температуру блока, чтобы время пиролиза было

значительно меньше времени тепловой релаксации блока. Так, для определения $Q_{газ}$ полистирола, температура блока должна быть не ниже 700°C . Если при пиролизе горючего образуется конденсированный остаток, то применение этого метода для определения $Q_{газ}$ становится затруднительным.

Нами разработан простой метод определения суммарных теплот высокотемпературной газификации горючих, основанный на сжигании небольших количеств этих веществ в термитном составе.

Метод введения инертных веществ, понижающих температуру горения, применялся для исследования процессов горения в ряде работ [4,5,6]. В работе [7] обнаружена некоторая зависимость между затратами тепла на газификацию добавки и уменьшением скорости горения взрывчатых веществ при введении в них этих добавок. Однако в такой системе, выделить влияние количества тепла, поглощенного добавкой на скорость горения очень трудно, т.к. продукты газификации добавки могут участвовать в процессе горения взрывчатого вещества. Кроме того, сам процесс горения взрывчатых веществ многостадийен, что еще больше осложняет картину.

Известно [8], что при горении термитного состава основная реакция идет в конденсированной фазе. Можно предположить, что малые количества горючих, введенных в термитный состав, будут вести себя, как инертная добавка, снижая скорость горения термита, за счет расходования тепла на свою газификацию. Чем больше тепла требует добавка на свою газификацию, тем сильнее будет снижение скорости горения термита.

Принимается, что добавка действует только на снижение температуры горения термита, не меняя ни энергию активации E процесса, ни константы термитного состава. Это будет выполняться только тогда, когда продукты разложения добавки не будут вступать в реакцию с компонентами основного состава. Считая, что добавка ведет себя как инертное вещество, согласно теории горения [9] можно вывести следующие соотношения:

Пусть $U = Ae^{-\frac{E}{2RT}}$ скорость горения термитного состава с добавкой органики, а $U_0 = Ae^{-\frac{E}{2RT_0}}$ — скорость горения термитного состава без добавки. Здесь:

A — предэкспоненциальный множитель,

- E - энергия активации,
 R - универсальная газовая постоянная,
 T_r - температура горения термита с добавкой,
 T_{r_0} - температура горения термита без добавки.

Определим отношение скорости горения термита с добавкой к скорости горения термита без добавки:

$$\frac{u}{u_0} = e^{\frac{E}{2R} \left(\frac{1}{T_{r_0}} - \frac{1}{T_r} \right)} \quad (1)$$

Прологарифмируем это выражение

$$\ln \frac{u}{u_0} = \frac{E}{2R} \left(\frac{1}{T_{r_0}} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (2)$$

Температуру горения состава с добавкой можно выразить как:

$$T_r = T_{r_0} - \frac{x}{1-x} \frac{Q_{газ}}{C_p} \quad (3)$$

где

- $\frac{x}{1-x}$ - доля добавки в составе термита,
 $Q_{газ}$ - суммарная теплота газификации добавки,
 C_p - удельная теплоемкость добавки.

Определяя из уравнения (2) T_r и подставляя его значение в уравнение (3), получим:

$$T_{r_0} - \frac{x}{1-x} \frac{Q_{газ}}{C_p} = \frac{1}{\frac{1}{T_{r_0}} - \frac{2R}{E} \ln \frac{u}{u_0}} \quad (4)$$

Обозначив $\frac{u}{u_0} = Z$, после несложных преобразований получаем выражение

$$\frac{x}{1-x} Q_{газ} = \frac{C_p T_{r_0} \frac{2R}{E} \ln Z}{\frac{2R}{E} \ln Z - \frac{1}{T_{r_0}}} \quad (5)$$

Отсюда получаем выражение для $\ln Z$:

$$\ln Z = \frac{\left(\frac{2R}{E} \ln Z - \frac{1}{T_{r_0}} \right) \cdot \frac{x}{1-x} Q_{газ}}{C_p T_{r_0} \frac{2R}{E}} \quad (6)$$

Предложенный нами метод основан на сравнении снижения скорости горения термита при введении в него вещества с известной теплотой газификации со снижением скорости термита при введении в него вещества с неизвестными тепловыми эффектами. Тогда для эталонного вещества согласно уравнению (6) имеем:

$$\ln Z_{\text{эт}} = \frac{\frac{2R}{E} \ln Z_{\text{эт}} - \frac{1}{T_0}}{C_p T_0 \frac{2R}{E}} \cdot \frac{x_{\text{эт}}}{1-x_{\text{эт}}} Q_{\text{эт}} \quad (7)$$

Разделим уравнение (6) на уравнение (7) при этом пренебрегаем изменением удельной теплоемкости C_p .

$$\frac{\ln Z}{\ln Z_{\text{эт}}} = \frac{\frac{2R}{E} \ln Z - \frac{1}{T_0}}{\frac{2R}{E} \ln Z_{\text{эт}} - \frac{1}{T_0}} \cdot \frac{\frac{x}{1-x} Q_r}{\frac{x_{\text{эт}}}{1-x_{\text{эт}}} Q_{\text{эт}}}$$

Теперь можно получить выражение для определения искомой теплоты газификации:

$$Q = \frac{x_{\text{эт}}(1-x)}{(1-x_{\text{эт}})x} \cdot Q_{\text{эт}} \frac{\ln Z}{\ln Z_{\text{эт}}} \cdot \frac{\frac{2R}{E} \ln Z_{\text{эт}} - \frac{1}{T_0}}{\frac{2R}{E} \ln Z - \frac{1}{T_0}} \quad (8)$$

Выражение (8) можно упростить, применив соображения о температурном коэффициенте скорости горения β . Согласно [10] можно записать:

$$\beta = \frac{E}{2RT_0^2}$$

Отсюда

$$\frac{2R}{E} = \frac{1}{\beta_0 T_0^2} \quad (9)$$

Подставим выражение (9) в (8), получим

$$Q_r = \frac{x_{\text{эт}}(1-x)}{(1-x_{\text{эт}})x} Q_{\text{эт}} \frac{\ln Z}{\ln Z_{\text{эт}}} \cdot \frac{-\ln Z_{\text{эт}} + \beta_0 T_0}{-\ln Z + \beta_0 T_0} \quad (10)$$

Для реальных веществ $\ln Z$ меняется в узких пределах [2,3 - 0,5]. Для терминов, согласно [8] $\beta T_0 \approx 15$.

Следовательно:

$$\frac{\beta_0 T_0 - \ln Z_{\text{эт}}}{\beta_0 T_0 - \ln Z} \approx 1$$

Тогда окончательно получим:

$$Q_r \approx \frac{x_{\text{эт}}(1-x)}{(1-x_{\text{эт}})x} Q_{\text{эт}} \frac{\ln Z}{\ln Z_{\text{эт}}} \quad (11)$$

Или, при использовании одинаковых количеств добавок эталонного и исследуемого веществ, имеем:

$$Q_{\text{газ}} = Q_{\text{газ.эт.}} \frac{\ln Z}{\ln Z_{\text{эт}}} \quad (12)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА.

Основные эксперименты были проведены на железо-алюминиевом термите при различном соотношении между Fe_2O_3 и Al . Применялся алюминий марки ПП-4 и Fe_2O_3 марки ЧДА. Состав приготавливался путем тщательного смешивания компонентов на калке резиновой пробкой. Добавки органических горючих вводились в количестве 5-11% весовых сверх 100%. Приготовленная таким образом смесь запрессовывалась в латунные стаканчики диаметром 10 мм. Удельное давление прессования было 1500 кг/см².

Образцы сжигались в бомбе постоянного давления, в атмосфере азота при давлении 1 атм. Скорость горения замерялась с помощью чувствительного пьезодатчика давления и шлейфного осциллографа.

За эталонное вещество принимался полиметилметакрилат (ПММА), теплота газификации которого равна согласно [3] 380 кал/г. При проведении экспериментов было установлено, что $Q_{\text{газ}}$ не зависит от соотношения между Al и Fe_2O_3 в исходном термите. Так, величина теплоты газификации не меняется при изменении содержания Fe_2O_3 в термите от 60% до 70%.

Наибольшее количество экспериментов было проведено на составе Fe_2O_3 - 60% и Al - 40%, т.к. при таком соотношении можно было ввести максимальный процент добавки ПММА. Если при 50% Fe_2O_3 термитный состав переставал гореть уже при введении 8% ПММА, то при 60% Fe_2O_3 в составе термита он продолжал устойчиво гореть при введении 11% ПММА.

Было установлено, что с погрешностью 10-15% $Q_{\text{газ}}$ не зависит от процента добавки в термите (таблица I)

Таблица I

% добавки	8	9	10	11
Вещество	$Q_{\text{газ}}$ [ккал/г]	$Q_{\text{газ}}$ [ккал/г]	$Q_{\text{газ}}$ [ккал/г]	$Q_{\text{газ}}$ [ккал/г]
Полиэтилен	490	500		
Азобензол		220	240	250

Толан	290	290	295	300
Стильбен	220	-	240	240
Полистирол	420	405		

Для некоторых веществ были определены суммарные затраты тепла на газификацию при сжигании их в железо-магнито-термите, состава Mg 30% Fe₂O₃ 70%. Добавки вводились в количестве 5% весовых сверх 100%. Данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

Состав термита	Mg 30% + Fe ₂ O ₃ 70%	Al 40% + Fe ₂ O ₃ 60%
Вещество	Q _{газ} [ккал/г]	Q _{газ} [ккал/г]
Дифенил	245	240
Бензил	280	260
Дифениламин	220	205

Из таблицы 3 следует, что Q_{газ} с погрешностью 10% не зависит от состава термита.

Для проверки предложенной методики дополнительно для всех веществ определялась суммарная теплота газификации с помощью блоккалориметра по методике [3]. Эти эксперименты были проведены совместно с В.Б. Улыбиным. Значения Q_{газ}, полученные по методу термита и блок-калориметра, приведены в таблице 4.

Таблица 4

Вещества	Метод термита	Метод блок-калор.
	Q _{газ} [ккал/г]	Q _{газ} [ккал/г]
Бензил	260	240
Дифенил	240	230
Стильбен	240	240
Дифениламин	205	235
Толан	290	230
Азобензол	250	240
Азелаиновая к-та	360	350
Себаценовая к-та	415	395
Полиэтилен	500	565
Полистирол	430	450

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод определения суммарных теплот высокотемпературной газификации органических горючих.
2. Получено удовлетворительное совпадение полученных данных с результатами измерений теплоты газификаций на блоккалориметре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Г. Берг. Введение в термографию. М. Из-во АН СССР 1961.
2. Н.Н. Бахман, А.Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. Из-во Наука М., 1967.
3. Б.М. Дмитриев, О.А. Кочетов, В.Б. Улыбин, А.С. Штейнберг, ФГВ, 1969, 5, 1
4. К.К. Андреев. Сб. Теория ВВ М. Оборонгиз, 1963, 419.
5. К.К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. М. Наука, 1966.
6. *Роберт У.С. Лей, Д.С. Тейлор. 6-й Симпозиум по Comb.*
№ 4, 1957, 258
7. В.Э. Анников, Б.Н. Кондриков, Н.А. Полякова. ФГВ, 1969, 5, 1.
8. А.Ф. Беляев. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. Из-во Наука М. 1968.
9. Я.Б. Зельдович ЖЭТФ, 1942, 12, II-12
10. А.Ф. Беляев, Г.В. Лукашова. ДАН, 148, 6, 1963.