

Калориметрическая система для измерения теплоемкости прошла метрологическую аттестацию в ГП “Укрметртестстандарт” и передана в эксплуатацию.

Выводы

Предложенный метод измерения теплоемкости при пошаговом температурном сканировании и одновременном сравнении с эталонным образцом позволил создать калориметрическую систему, в которой компенсируется влияние внешних возмущений и нестабильности воспроизведения графика температурного сканирования, а также

возможно одновременное исследование нескольких образцов.

Список литературы

- [1] Hatakeyama, T. and Liu, Z.: Handbook of Thermal Analysis (Справочник по термическому анализу), John Wiley — 1999.
- [2] У. Уэндландт Термические методы анализа. Перевод с англ. — М.: “МИР”. — 1978. — 526 с.
- [3] ДСТУ ISO 11357–4:2010. Пластмаси. Диференціальна сканувальна калориметрія. Частина 4. Визначення питомої теплоємності.

УДК 536.6

С.А. Иванов, Л.И. Воробьев, Л.В. Декуша

Институт технической теплофизики НАН Украины, Киев, Украина

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ ПРИ НЕИДЕНТИЧНОСТИ УСЛОВИЙ ТЕПЛООБМЕНА ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ЯЧЕЕК

The article is devoted to improving the accuracy of the vaporization heat measurement by differential calorimeters of synchronous thermal analysis. 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. Each method advantages and disadvantages are considered in detail. Also presented the new design of the calorimeter, which is able to realize in practice the new experimental methods for determining the vaporization heat.

Ключевые слова: дифференциальный калориметр, условия теплообмена, теплота парообразования.

Постановка проблемы

Дифференциальный метод измерения получил широкое распространение в калориметрии благодаря простоте, универсальности, а также возможности существенно снизить влияние возмущающих факторов, что положительно сказывается на точности проводимого измерения. Для эффективной реализации такого метода в калориметрии необходимо, чтобы в эксперименте участвовало не менее двух измерительных ячеек, идентичных как по геометрическим, так и по теплофизическим параметрам, и находились в общей рабочей камере при одинаковых условиях эксперимента. Исследуемый образец размещают в рабочей ячейке, а вторая ячейка (референт) остаётся пустой. На протяжении эксперимента ячейки находятся

в рабочей камере прибора при одинаковых условиях, что значительно снижает влияние внешних возмущающих факторов за счёт разностного сигнала от рабочей ячейки и ячейки-референта. Однако использование дифференциального метода при экспериментальном определении теплоты парообразования сопряжено с определенными сложностями. Вследствие испарения влаги из образца в рабочей ячейке температура поверхности рабочей ячейки падает, что приводит к возникновению неодинаковых условий теплообмена рабочей ячейки и ячейки-референта. Такое явление служит источником дополнительной погрешности, что сказывается на точности конечного результата измерения и поднимает вопрос о необходимости учитывать влияния этого эффекта.

Анализ последних достижений и публикаций

Характерным примером прибора с дифференциальным методом измерения в калориметрии при исследовании удельной теплоты испарения, является прибор ДМ КИ-1, разработанный в Институте технической теплофизики НАН Украины [1]. В данном приборе реализован принцип синхронного теплового анализа, объединяющего микрокалориметрические и термогравиметрические измерения [2].

На рисунке 1 представлена схема рабочей камеры прибора ДМКИ-1. Калориметрическая платформа 1 данного прибора имеет две плоские открытые ячейки 2 и 3, идентичные по геометрическим и теплофизическим характеристикам, с вмонтированными преобразователями теплового потока (далее ПТП) [3]. Платформа размещена в рабочей камере, образованной верхней термостатированной крышкой и термостатированным корпусом прибора, и связана с аналитическими весами под тепловым блоком через коаксиальную стойку. Коаксиальная стойка имеет возможность вертикального перемещения без трения с корпусом прибора, а передача измерительной информации от калориметрической платформы выполняется по нескольким радиально расположенным медным проводникам диаметром 0,03 мм, которые имеют форму петли. Такая конструкция минимизирует искажения в показаниях весов.

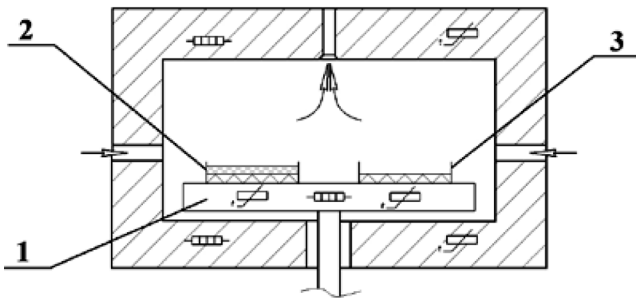


Рис. 1. Схема рабочей камеры прибора ДМКИ-1

Влажный воздух эвакуируется из рабочей камеры по гибким трубкам с помощью компрессора. Между рабочей камерой и компрессором расположен ресивер, который собирает сконденсированную влагу из перегоняемого воздуха, а также гасит возможные перепады давления, обеспечивая стабильный и равномерный поток воздуха через рабочую камеру.

Платформа, верхняя крышка и корпус прибора оборудованы специальными электронагревателями с независимым регулированием.

Отдельно расположенный электронный блок оснащен тремя терморегуляторами, и отвечает за задание температуры в рабочей камере, поддержание изотермических условий эксперимента, а также преобразование измерительной информации

в цифровую форму, с последующей передачей её на персональный компьютер. Благодаря специально разработанному программному обеспечению измеренные данные могут быть представлены в графической форме или таблицами формата Excel.

Расчёт величины удельной теплоты парообразования проводят по формуле:

$$r = \frac{Q_1 - Q_2}{\Delta m / \Delta \tau}, \quad (1)$$

где Q_1 — тепловой поток, проходящий через рабочую ячейку; Q_2 — тепловой поток, проходящий через ячейку — референт; $\Delta m / \Delta \tau$ — убыль массы образца за период времени $\Delta \tau$.

Цель статьи

Целью работы является разработка методов измерения теплоты парообразования с компенсацией влияния неидентичности условий теплообмена в измерительных ячейках дифференциального калориметра, а также разработка калориметрического средства измерения, способного реализовать данные методы.

Изложение основного материала

Обработка экспериментальных данных для дифференциального калориметра опирается на систему уравнений теплового баланса для измерительных ячеек. Теплоподвод к ячейкам прибора осуществляется кондуктивно. В процессе эксперимента теплообмен рабочей ячейки прибора с окружающей средой представлен тремя составляющими: составляющей, вызванной конвективным теплообменом образца с воздушной средой, которая циркулирует в рабочей камере, составляющей радиационного теплообмена образца с верхним термостатирующим элементом крышки прибора и составляющей теплопереноса вследствие испарения влаги из образца. Для ячейки-референта теплообмен со средой ограничен только конвективной и радиационной составляющими теплообмена.

Для используемой схемы измерения теплоты парообразования справедливым будет следующая система уравнений теплового баланса:

$$\begin{cases} Q_1 = r \cdot \frac{\Delta m}{\Delta \tau} + \alpha_{\Sigma} (T_{CP} - T_{ПОВ1}) \cdot F_{ПТП}; \\ Q_2 = \alpha_{\Sigma} (T_{CP} - T_{ПОВ2}) \cdot F_{ПТП}; \end{cases} \quad (2)$$

где: $F_{ПТП}$ — площадь ПТП; α_{Σ} — суммарный коэффициент теплообмена вследствие конвекции и излучения; T_{CP} — температура газовой среды; $T_{ПОВ1}$ — температура поверхности рабо-

чей ячейки; $T_{\text{ПОВ}2}$ — температура поверхности ячейки — референта; r — удельная теплота парообразования.

Справедливой также является система уравнений, описывающих кондуктивную теплопередачу от платформы к поверхности образца и поверхности ячейки-референта:

$$\begin{cases} Q_1 = (T_{\text{ПЛ}} - T_{\text{ПОВ}1}) / (R_{\text{ПТП}1} + R_{\text{ОБР}}); \\ Q_2 = (T_{\text{ПЛ}} - T_{\text{ПОВ}2}) / R_{\text{ПТП}2}; \end{cases} \quad (3)$$

где: $T_{\text{ПЛ}}$ — температура платформы; $R_{\text{ПТП}1}$ — тепловое сопротивление ПТП рабочей ячейки; $R_{\text{ПТП}2}$ — тепловое сопротивление ПТП ячейки — референта; $R_{\text{ОБР}}$ — тепловое сопротивление образца.

Решив системы уравнений (2) и (3), относительно r , получаем:

$$r = \frac{(Q_1 - Q_2) + \alpha_{\Sigma} \cdot F_{\text{ПТП}} \cdot (R_{\text{ПТП}1} \cdot Q_1 - R_{\text{ПТП}2} \cdot Q_2 + R_{\text{ОБР}} \cdot Q_1)}{\Delta m / \Delta \tau} \quad (4)$$

Преобразовав уравнение (4) и введя величину R_{α} , мы получаем расчетную формулу для определения удельной теплоты парообразования:

$$r = \frac{(Q_1 - Q_2) \cdot (1 + R_{\text{ПТП}} / R_{\alpha}) + \frac{Q_1 \cdot R_{\text{ОБР}} / R_{\alpha} + Q_2 \cdot \Delta R_{\text{ПТП}} / R_{\alpha}}{\Delta m / \Delta \tau}}{\Delta m / \Delta \tau} \quad (5)$$

где $R_{\alpha} = 1 / (\alpha_{\Sigma} \cdot F_{\text{ПТП}})$ — суммарное тепловое сопротивление от конвективной и радиационной составляющей теплообмена.

Температура отнесения $T_{\text{ОТН}}$ определяется по формуле:

$$T_{\text{ОТН}} = T_{\text{ПЛ}} - Q_1 \cdot (R_{\text{ПТП}1} + R_{\text{ОБР}}) \quad (6)$$

Данный метод учитывает неидентичность условий теплообмена в ячейках за счет косвенного определения температуры поверхностей образца и ячейки-референта через значения теплового сопротивления образца $R_{\text{ОБР}}$ и суммарного теплового сопротивления R_{α} . Однако, использование в расчётах $R_{\text{ОБР}}$ затруднительно в виду того, что эта величина зачастую не только неизвестна, но и меняется с изменением влажности образца.

Альтернативой методу, описанному выше, может стать расчёт теплоты парообразования, в котором косвенное определение температуры поверхностей образца и ячейки-референта заменено прямым измерением величин $T_{\text{ПОВ}1}$ и $T_{\text{ПОВ}2}$. Для реализации этой задачи в ИТТФ НАН Украины была предложена новая конструкция дифференциального калориметра, схема рабочей камеры которого представлена на рисунке 2.

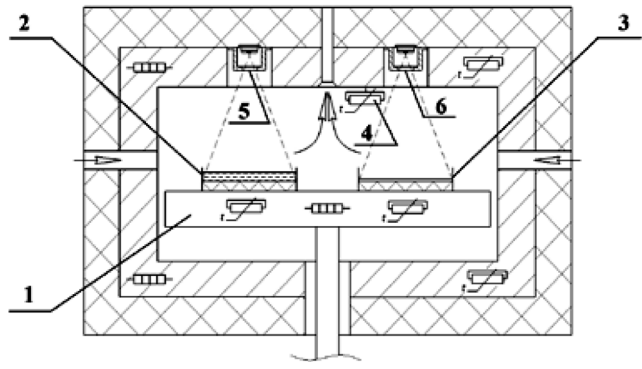


Рис. 2. Схема рабочей камеры экспериментального прибора для определения теплоты парообразования

Для непосредственного прямого измерения температуры газовой среды, которая циркулирует в рабочей камере, в экспериментальный прибор вмонтирован специальный преобразователь температуры 4 (далее ПТ). Также в крышке прибора установлены бесконтактные инфракрасные ПТ 5 и 6, расположенные таким образом, чтобы регистрировать значение температуры на поверхности рабочей ячейки 2 и ячейки-референта 3 соответственно. Причем, в ячейке-референте размещают сменную пластину из термически инертного материала, на поверхность которой нанесено покрытие с известными терморadiационными характеристиками, близкими к характеристикам исследуемого образца.

Путём решения системы уравнений (2) и проведя ряд преобразований, получаем:

$$\frac{Q_1 - r \cdot \frac{\Delta m}{\Delta \tau}}{Q_2} = \frac{T_{\text{СР}} - T_{\text{ПОВ}1}}{T_{\text{СР}} - T_{\text{ПОВ}2}} \quad (7)$$

Решив уравнение (7) относительно теплоты парообразования, получим расчётную формулу для определения удельной теплоты парообразования, опирающуюся на прямые измерения температуры газовой среды и температуры поверхностей ячеек:

$$r = \frac{Q_1 - Q_2 \cdot \frac{T_{\text{СР}} - T_{\text{ПОВ}1}}{T_{\text{СР}} - T_{\text{ПОВ}2}}}{\Delta m / \Delta \tau} \quad (8)$$

В отличие от уравнения (1), где реализована классическая дифференциальная схема расчёта с использованием разностного теплового потока, в формуле (8) величина теплового потока рабочей ячейки Q_2 корректируется за счет внесения поправки на основе данных о температуре газовой среды и поверхности дифференциальных ячеек, полученных с помощью прямых непрерывных измерений. Также представленный метод позволяет отказаться от использования в расчётах таких сложных для измерения величин, как суммарное сопротивление теплообмену R_{α} и сопротивление

теплообмену образца $R_{\text{ОБР}}$, и вносить поправку на неидентичность условий теплообмена в ячейках для каждого отрезка времени Δt .

Выводы

Получили дальнейшее развитие методы определения теплоты парообразования средствами дифференциальной калориметрии путём компенсации неидентичности условий теплообмена в калориметрических ячейках, вызванной снижением температуры при испарении с поверхности образца.

Предложены две методики определения удельной теплоты парообразования, вносящие поправку на неидентичность условий теплообмена в ячейках. В основе расчётного метода лежит косвенное определение температуры поверхности образца и ячейки-референта, а экспериментальный метод позволяет проводить прямое измерение этих величин.

Расчётный метод не требует внесения изменений в конструкцию существующего прибора, однако для его реализации необходимо значение величины теплового сопротивления образца $R_{\text{ОБР}}$, которое не только зачастую неизвестно заранее, но и меняется в зависимости от влажности образца.

Используя экспериментальные данные о температуре газовой среды и температуре поверхностей ячеек, из расчётной формулы можно исключить тепловое сопротивление образца $R_{\text{ОБР}}$, но для получения этих данных необходимо проведение модификации конструкции существующего калориметра.

Для реализации этого метода была представлена новая конструкция прибора синхронного теплового анализа для исследования теплоты парообразования, разработанного на базе существующего микрокалориметра ДМКИ-1. Он оборудован дополнительным ПТ газовой среды и бесконтактными инфракрасными ПТ, измеряющими температуру поверхности ячеек на протяжении эксперимента без возмущений температурного поля рабочей камеры. Такая конструкция прибора существенно повысит точность измерения, поскольку позволит учитывать меняющуюся в процессе сушки образца поправку на неидентичность теплообмена для каждого периода времени Δt , на котором определяется значение теплоты парообразования.

Список литературы

- [1] Патент України № 84075 МПК G01N25/26, G01N25/28/ Калориметричний пристрій для визначення питомої теплоти випаровування вологи і органічних рідин з матеріалів /Снежкін Ю.Ф., Декуша Л.В., Дубовікова Н.С., Грищенко Т.Г., Воробйов Л.Й., Боряк Л.А. — Заявка № a200613266 від 15.12.2006.
- [2] Э. Кальве, А. Прат. Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии. Пер. с франц. — М.: Издательство иностранной литературы. — 1963. — 477 с.
- [3] Герашенко О.А. Основы теплотрии. — К.: Наукова думка, 1971. — 192 с.