

Л.Й. Воробйов, кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник
Воробьёв Л.И., кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник
Vorobiov L.Y., PhD, Senior Researcher
Інститут технічної теплофізики НАН України, м. Київ

**Динамічний метод вимірювання імпульсу тепловиділення у калориметрі
теплового потоку**

**Динамический метод измерения импульса тепловыделения в калориметре теплового
потока**

Dynamic method of the heat pulse measuring in a heat flux calorimeter

Запропоновано метод вимірювання енергії при імпульсному тепловиділенні, який передбачає інтегрування теплового потоку у нерегулярному режимі та розрахунок енергії у регулярному режимі за екстрапольованими функціями зміни теплового потоку.

Предложен метод измерения энергии при импульсном тепловыделении, который предусматривает интегрирование теплового потока в нерегулярном режиме и расчет энергии в регулярном режиме по экстраполированным функциям изменения теплового потока.

A method for measuring energy of the heat pulse is proposed. It consists in placing a reaction vessel in a calorimetric cell, waiting a regular regime, carrying out measurements series of the heat flux, and initiating the investigation process simultaneously with the beginning of the integration of the heat flux. The integration is terminated after a re-occurrence of the regular regime and a repeated series of measurements of the heat flux is carried out. The calculation of the quantity of heat is carried out based on the results of integrating the heat flux in an irregular regime and by extrapolating function of the heat flux change in regular regimes. Less measurement time compared with the integral method and improved measurement accuracy compared to the ballistic method are provided.

Ключові слова: калориметр теплового потоку, імпульс теплоти, регулярний режим.

Ключевые слова: калориметр теплового потока, импульс теплоты, регулярный режим.

Keywords: heat flux calorimeter, heat pulse, regular mode.

Найбільш поширеними приладами для вимірювання теплоти, що виділяється або поглинається у фізико-хімічних процесах є ентальпійні калориметри та калориметри теплового потоку [1...3]. У ентальпійних калориметрах енергія, що виділилася у реакційній посудині, передається робочому тілу з відомою теплоємністю, а значення цієї енергії визначають за зміною температури робочого тіла. У приладах теплового потоку реакційна посудина розміщена у калориметричній комірці, яка охоплена перетворювачем, сигнал якого пропорційний до потужності (сумарного теплового потоку), що йде від комірки до зовнішнього блоку-термостату. Перетворювач може бути виконаний або у вигляді батареї термопар, або як монолітний сенсор теплового потоку з біметалевими термоелементами [4, 5]. Значення повної енергії, що виділилася у реакційній посудині визначають інтегруванням сигналу перетворювача. Зазвичай власна стала часу приладів теплового потоку значна менша ніж у ентальпійних і дозволяє досліджувати зміну тепловиділення у досліджуваному процесі, тому іноді калориметри теплового потоку називають «калориметрами-осцилографами», а ентальпійні – «калориметрами-

інтеграторами» [1, 4]. В той же час при визначенні енергії, що виділяється у швидкоплинних процесах (згоряння речовин у кисневій атмосфері, імпульс випромінювання лазера, тощо), ентальпійні прилади виявляються більш швидкодіючими, оскільки в них для отримання результату достатньо досягти закінчення передавання енергії робочому тілу, а у калориметрах теплового потоку необхідне завершення процесу передавання енергії крізь перетворювач (батарею термопар) до блоку-термостату. Для підвищення швидкодії калориметрів теплового потоку запропоновано декілька методів, які базуються на припущенні, що після закінчення дії імпульсу тепловиділення, сигнал перетворювача теплового потоку залежить тільки від властивостей самого калориметра. Кальве запропонував [4] так званий балістичний метод вимірювань, відповідно до якого визначають максимальне значення сигналу перетворювача теплового потоку, а загальну енергію імпульсу тепловиділення вважають пропорційною цьому значенню. Більш детальне дослідження цього методу показало, що залежність повної енергії від максимального сигналу може бути нелінійною, а похибка вимірювань має значну випадкову складову [6]. Запропоновані також методи вимірювань, в яких використовують додатковий електричний нагрівник або інше джерело для створення допоміжного імпульсу енергії, що дозволяє створити такі умови для динаміки теплових процесів, при яких достатньо провести обмежену кількість вимірювань та розрахувати повну енергію імпульсу [7, 8]. Недоліками цих методів є можливість їх використання лише за умови створення певних додаткових теплових впливів; одноразові вимірювання теплового потоку призводять до збільшення випадкової похибки обчислення кількості теплоти; нехтування «зміщенням нуля» також викликає похибку вимірювань.

Метою представленої роботи є створення динамічного методу вимірювання імпульсу тепловиділення у калориметрі теплового потоку і підвищення точності вимірювань шляхом багаторазових вимірювань теплового потоку в регулярному режимі з їх подальшою екстраполяцією, що дає можливість зменшити вплив випадкової похибки та врахувати вплив «зміщення нуля» на результат вимірювання.

Запропонований метод базується на використанні залежності зміни температури і теплового потоку у регулярному режимі через деякий інтервал часу після закінчення дії імпульсу тепловиділення. Відомо, що за умови стабільності температури оточуючого середовища і відсутності внутрішніх збурень у тепловій системі, в ній настає регулярний режим першого роду. Ознака регуляризації режиму 1-го роду полягає в тому, що зміна температури в кожній точці системи відбувається по експоненті, однакової для всіх точок [9].

Основна ідея запропонованого методу полягає в тому, що кількість теплоти, що виділилася, визначають як суму двох доданків - результату інтегрування теплового потоку у нерегулярному режимі та інтегралу від екстраполяційних функцій зміни теплового потоку в регулярних режимах.

Графік зміни теплового потоку в калориметрі у часі у випадку, коли початкова температура реакційної посудини нижча за робочу температуру калориметра, представлений на рис. 1а. На початку експерименту (точка А) реакційну посудину з досліджуваними речовинами розміщують в калориметричній комірці і починають контролювати тепловий потік. По мірі розігріву реакційної посудини, на ділянці графіку АВ тепловий потік зменшується за абсолютним значенням. Витримують калориметр протягом часу регуляризації t_p , після чого він переходить у регулярний режим в точці В у момент t_0 проводять першу серію вимірювань значень теплового потоку W_{1i} ($i=1\dots N$), причому кількість вимірювань $N \geq 20$, а проміжок часу між вимірюваннями - Δt . Якщо ніяк не впливати на тепловий стан калориметра, то надалі тепловий

потік буде змінюватися відповідно до пунктирної кривої BCG на рис.1а за законом регулярного режиму $W = A1 \cdot \exp[(t_0 - t)/\tau] + A0$, з асимптотичним наближенням до значення «зміщення нуля» $A0$. Після закінчення серії вимірювань у точці С в момент часу t_1 проводять ініціювання досліджуваного процесу і одночасно починають інтегрування теплового потоку W . Тепловий потік внаслідок тепловиділення в досліджуваному процесі змінюється відповідно до кривої CDE. Інтегрування теплового потоку проводять впродовж інтервалу часу регуляризації t_p до точки Е в момент часу t_2 , коли повторно настає регулярний режим. Інтегруванням теплового потоку $W(t)$ з моменту часу t_1 до t_2 визначають кількість теплоти

$$Q_1 = \int_{t_1}^{t_2} W(t) \cdot dt .$$

У повторному регулярному режимі, починаючи з точки Е, проводять другу

серію вимірювань значень теплового потоку $W2_j$ ($j=1 \dots M$), причому кількість вимірювань $M \geq 20$, а проміжок часу між вимірюваннями - Δt . Після точки Е тепловий потік буде змінюватися відповідно до кривої EF на рис.1 за законом регулярного режиму $W = A2 \cdot \exp[(t - t_2)/\tau] + A0$, з асимптотичним наближенням до значення «зміщення нуля» $A0$. Розраховують повну теплоту, що виділилася в реакційній посудині в результаті досліджуваної реакції, яка відповідає площі між кривими CDEF та CG на рис.1а:

$$Q = \int_{t_1}^{\infty} [W_{CDEF}(t) - W_{CG}(t)] \cdot dt = Q_1 + Q_2 ,$$

$$\text{де } Q_1 = \int_{t_1}^{t_2} W(t) \cdot dt ,$$

$$Q_2 = \left[A2 - A1 \cdot \exp\left(-\frac{t_1 - t_0}{\tau}\right) \right] \cdot \tau + A0 \cdot (t_2 - t_1) ,$$

$A0, A1, A2$ – коефіцієнти екстраполяційних функцій, які розраховують по формулам, отриманим методом найменших квадратів з першої та другої серії вимірювань в регулярних режимах:

$$A0 = \frac{\sum_{i=1}^N W1_i \cdot \exp\left(-\frac{i \cdot \Delta t}{\tau}\right) \times \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{i \cdot \Delta t}{\tau}\right) - \sum_{i=1}^N \exp\left(-2 \frac{i \cdot \Delta t}{\tau}\right) \times \sum_{i=1}^N W1_i}{\left[\sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{i \cdot \Delta t}{\tau}\right) \right]^2 - N \times \sum_{i=1}^N \exp\left(-2 \frac{i \cdot \Delta t}{\tau}\right)} ,$$

$$A1 = \frac{\sum_{i=1}^N W1_i \times \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{i \cdot \Delta t}{\tau}\right) - N \times \sum_{i=1}^N W1_i \exp\left(-\frac{i \cdot \Delta t}{\tau}\right)}{\left[\sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{i \cdot \Delta t}{\tau}\right) \right]^2 - N \times \sum_{i=1}^N \exp\left(-2 \frac{i \cdot \Delta t}{\tau}\right)} ,$$

$$A2 = \frac{\sum_{j=1}^M W2_j \times \sum_{j=1}^M \exp\left(-\frac{j \cdot \Delta t}{\tau}\right) - M \times \sum_{j=1}^M W2_j \exp\left(-\frac{j \cdot \Delta t}{\tau}\right)}{\left[\sum_{j=1}^M \exp\left(-\frac{j \cdot \Delta t}{\tau}\right) \right]^2 - M \times \sum_{j=1}^M \exp\left(-2 \frac{j \cdot \Delta t}{\tau}\right)} .$$

$W1_i$ - результати вимірювань теплового потоку перед ініціюванням досліджуваного процесу ($i=1, 2, \dots, N$);

$W2_j$ - результати вимірювань теплового потоку після повторного встановлення регулярного режиму ($j=1, 2, \dots, M$)

$N \geq 20$ - кількість вимірювань теплового потоку перед ініціюванням досліджуваного процесу;

$M \geq 20$ - кількість вимірювань теплового потоку після повторного встановлення регулярного режиму;

Δt - інтервал часу між вимірюваннями;

t_0 - момент початку вимірювань теплового потоку перед ініціюванням досліджуваного процесу;

t_1, t_2 - моменти ініціювання реакції з початком інтегрування і кінця інтегрування;

τ - стала часу калориметра.

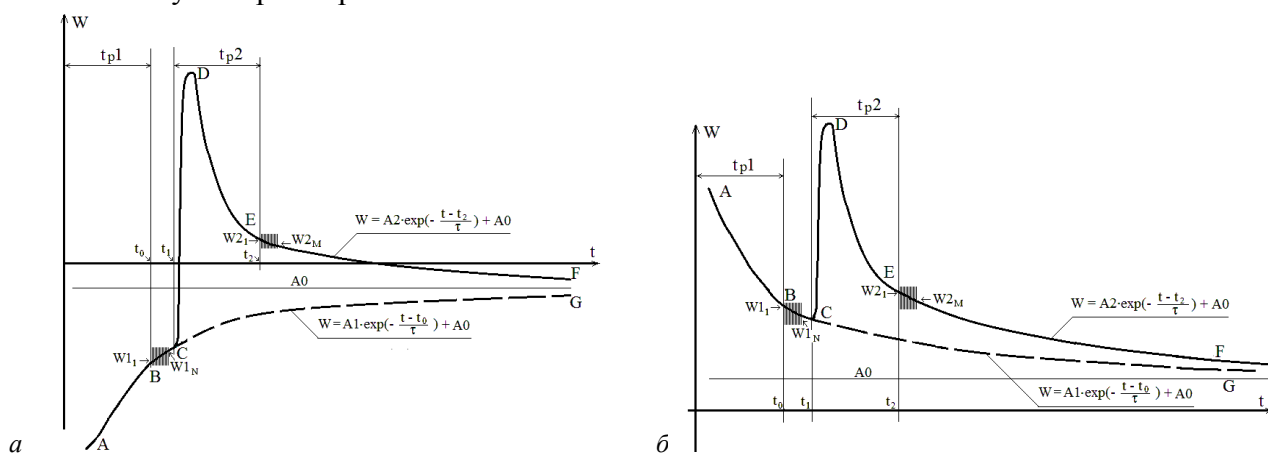


Рис.1 Зміна теплового потоку в калориметрі у часі: а - початкова температура реакційної посудини нижча за робочу температуру калориметра; б - початкова температура реакційної посудини вища за робочу температуру калориметра.

Fig.1 Heat fluxes changing as function of time in the calorimeter: а - the initial temperature of the reaction vessel is lower than the operating temperature of the calorimeter; б - the initial temperature of the reaction vessel is higher than the working temperature of the calorimeter.

Запропонований метод вимірювань здійснюється таким же чином у випадку іншого співвідношення початкової та робочої температури, знаку «зміщення нуля». Графік зміни теплового потоку в калориметрі у часі у випадку, коли початкова температура реакційної посудини вища за робочу температуру калориметра, а «зміщення нуля» є додатнім представлений на рис.1б. У цьому та інших можливих випадках порядок операцій та розрахунків такий же, як і в розглянутому варіанті.

ВИСНОВКИ

У запропонованому методі вимірювань кількість теплоти, що виділилася у імпульсі, визначають як суму двох доданків - результату інтегрування теплового потоку у нерегулярному режимі та інтегралу від екстраполяційних функцій зміни теплового потоку в регулярних режимах. Використання багаторазових вимірювань теплового потоку в регулярному режимі дозволяє зменшити вплив випадкових похибок та врахувати вплив «зміщення нуля» на результат вимірювання, тобто зменшити тривалість вимірювань у порівнянні з інтегральним методом та підвищити точність у порівнянні з балістичним методом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ / REFERENCES

1. W. Hemminger and G.W.H. Höhne: "Calorimetry – Fundamentals and Practice" Verlag Chemie, Weinheim (1984).
2. Воробьев Л.И., Грищенко Т.Г., Декуша Л.В. Бомбовые калориметры для определения теплоты сгорания топлива // Инженерно-физический журнал (Vorobiov L.Y., Grishchenko T.G., Dekusha L.V. Bomb calorimeters for determining the heat of combustion of fuel // Journal of Engineering Physics)-1997.-т/в. 70, №5.-С/Р. 828-839.
3. Е.Н. Корчагина, Е.В. Ермакова, В.П. Варганов Калориметрия сгорания топлива / Мир измерений (E.N. Korchagina, E.V. Ermakova, V.P. Varganov Calorimetry of fuel combustion / The world of measurements) – 2012. – № 2. – С/Р. 32–39
4. Э. Кальве, А. Прат Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии. Пер. с франц. – М.: Издательство иностранной литературы (Calvet, E., Prat, H. (1963). Microcalorimetry: applications in physical chemistry and biology. Moscow: Izd. inostrannoy literaturyi), 1963. – 477с/р.
5. Т.Г. Грищенко, Л.В. Декуша, Л.И. Воробьев и др. ТЕПЛОМЕТРИЯ: теория, метрология, практика. Книга 1. Методы и средства измерения теплового потока. Киев: Ин-т технической теплофизики НАНУ (T.G. Grishchenko, L.V. Dekusha, L.Y. Vorobiov et al. HEAT FLOW MEASURING: theory, metrology, practice. Book 1. Methods and means of heat flow measuring. Kiev: Institute of Engineering Thermophysics of NASU), 2017. – 439с/р.
6. Воробьев Л.И., Грищенко Т.Г., Декуша Л.В. Исследование влияния параметров конструкции кондуктивного бомбового калориметра на погрешности измерения / Промышленная теплотехника (Vorobiov L.Y., Grishchenko T.G., Dekusha L.V. Investigation of the influence of design parameters of a conductive bomb calorimeter on the measurement error / Industrial Heat Engineering) - 2001, №6, т/в. 23, с/р.141-146.
7. Пат. РФ RU 2065587 С1, МПК G01К 17/00, Способ измерения импульса тепла / Mashkinov L.B., Shteinberg M.N., Babayan K.A., Batylin V.V., патентообладатель: Институт структурной макрокинетики РАН (Pat. RF RU 2065587 С1, IPC G01К 17/00, Method for measuring the heat pulse / Mashkinov L.B., Shteinberg M.N., Babayan K.A., Batylin V.V., patentee: Institute of Structural Macrokinetics, Russian Academy of Sciences) опубл/publ. 20.08.1996.
8. Пат. РФ RU 2504744 С2, МПК G01К 17/00, Способ измерения импульса тепла / Mashkinov L.B.; патентообладатель: Институт структурной макрокинетики РАН (Pat. RF RU 2504744 С2, IPC G01К 17/00, Method for measuring the heat pulse / Mashkinov LB; patentee: Institute of Structural Macrokinetics, Russian Academy of Sciences), опубл/publ. 20.01.2014.
9. Г.М. Кондратьев, Г.Н. Дульнев, Е.С. Платунов, Н.А. Ярышев Прикладная физика. Теплообмен в приборостроении. СПб.: СПбГУ ИТМО (G.M. Kondratiev, G.N. Dulnev, E.S. Platonov, N.A. Yaryshev Applied Physics. Heat transfer in instrument engineering. St. Petersburg: Institute of Precision Mechanics and Optics), 2003. - 560 с/р.