

УДК 536.623

РОЗРОБЛЕННЯ КРІОГЕННОЇ КАЛОРИМЕТРИЧНОЇ СИСТЕМИ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ РІДИН В НЕОДНОРІДНИХ МАТЕРІАЛАХ

Іванов С.О., канд. техн. наук, Декуша Л.В., докт. техн. наук, Воробйов Л.Й., докт. техн. наук, Декуша О.Л., канд. техн. наук.

Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Марії Канніст, 2а, Київ, 03057, Україна

<https://doi.org/10.31472/tpe.2.2021.10>

Представлено метод диференціальної калориметрії, що адаптовано для дослідження стану вологи та органічних розчинів у репрезентативних зразках неоднорідних матеріалів у широкому температурному діапазоні. Розглянуто будову та принципи дії розробленої кріогенної калориметричної системи, що реалізує такий метод досліджень на практиці.

Представлен метод дифференциальной калориметрии, адаптированный к исследованию состояния влаги и органических растворов в репрезентативных образцах неоднородных материалов в широком температурном диапазоне. Рассмотрены устройство и принцип действия разработанной кріогенной калориметрической системы, которая реализует такой метод исследований на практике.

The method of differential calorimetry, which is adapted for studying the state of moisture and organic solutions in the representative samples of heterogeneous materials over a wide temperature range is presented. The structure and the operation principle of the developed cryogenic calorimetric system, which implements this research method in practice, are considered.

Бібл. 10, табл. 1, рис. 3.

Ключові слова: калориметрія, зв'язана волога, неоднорідні матеріали, вимірювальна система.

E_n – сигнал n -го сенсора, В;
 $F(T), f(T, \tau)$ – комплексні поправки на адитивні та мультиплікативні фактори впливу;
 $K_n(T)$ – коефіцієнт перетворення n -го сенсора;
 $m_{зв}, m_{заг}$ – маса зв'язаної з матеріалом вологи, та загальна маса вологи в зразку відповідно, кг;
 $Q_{зр}, Q_{реф}$ – тепловий потік через калориметричну комірку зі зразком та референтом відповідно, Вт;

Q_0 – тепловий потік через порожню комірку, Вт;
 T – температура ядра калориметра, К;
 $W_{нагр}$ – Потужність, що подається на нагрівник, Вт.
 τ – час, с.
 ДСК – Диференціальна сканувальна калориметрія;

Актуальність роботи. Собівартість готової продукції з обмеженим терміном придатності у значній мірі залежить від ефективності підготовки до зберігання та коректного вибору режимів зберігання продукції. Для багатьох галузей найбільш розповсюдженим способом збільшення терміну зберігання є конвективне сушіння, як простий в реалізації та ефективний спосіб підготовки матеріалу до зберігання. Разом з цим сушіння є одним з найбільш енергозатратних процесів на більшості виробництв, тому для раціонального використання енергоресурсів необхідно мати достовірну інформацію про параметри об'єкту сушіння, зокрема співвідношення вільної та зв'язаної з матеріалом вологи.

Всю вологу, яка є складовою частиною будь-якого вологого матеріалу, розділяють на вільну та зв'язану, що пов'язано з суттєвою різницею їх властивостей в залежності від наявності зв'язку вологи з матеріалом та його виду. Наприклад, густина зв'язаної вологи значно відрізняється від рекомендованих для дистильованої

води значень, і становить 1130...1740 кг/м³; температура кристалізації зв'язаної вологи не постійна, та може сягати -75°C; зв'язана волога може мати діелектричні властивості, тощо [1].

Для окремих галузей, серед яких харчова промисловість, фармацевтика, АПК, ця проблема особливо актуальна, оскільки досліджуваною сировиною є неоднорідні за структурою термолабільні матеріали. Вологою в таких матеріалах може виступати не лише вода, а широкі коло розчинників та розчинів з достеменно невідомим складом, а співвідношення вільної та зв'язаної з матеріалом вологи може змінюватися під впливом температури, часу, ферментативного та мікробіологічного впливу, тощо. Внаслідок великої кількості факторів впливу, аналітичний розрахунок співвідношення вільної та зв'язаної вологи в таких матеріалах може призвести до значних похибок, тому найбільш доцільним шляхом отримати коректні дані є безпосереднє експериментальне дослідження.

Експериментальні методи дослідження стану води в матеріалах відрізняються різноманітністю підходів та засобів, що їх реалізують. Серед найбільш розповсюджених є [2]:

- *Метод диференціальної сканувальної калориметрії*: базується на різниці між значеннями температури замерзання вільної та зв'язаної води;
- *Діелектричний метод*: в основі методу різниця між значеннями діелектричної сталої для вільної та зв'язаної води;
- *Термогравіметричний метод*: в основі методу відмінність у швидкості випаровування вільної та зв'язаної води;
- *Теплоємнісний метод*: базується на різниці між теплоємністю зв'язаної та вільної води;
- *Метод ядерного магнітного резонансу*: в основі методу лежить різниця у магнітних властивостях атомних ядер вільної та зв'язаної води, що призводить до випромінювання у різних лініях спектру.

Одним з найбільш зручних методів отримання кількісної інформації про стан води та органічних рідин в матеріалі є метод ДСК, до переваг якого можна віднести можливість отримувати інтегральні значення про фазові переходи в досліджуваному зразку на довільному проміжку часу, а не середнє значення за весь дослід.

Згідно даного методу, зразок досліджуваного матеріалу розміщується в одному з тиглів диференціального калориметра, після чого температура тиглів знижується до криогенних значень. Дослідження співвідношення вільної та зв'язаної води в матеріалі відбувається шляхом вимірювання різниці теплових потоків зразка та референта при відомій швидкості підвищення температури. Фазові переходи, що будуть відбуватися в зразку при нагріванні, будуть призводити до утворення пікових збільшень енергії, яку поглинає досліджуваний зразок. Площа піку пропорційна енергії фазового переходу, а положення піку відносно осі ординат вказує на тип реакції (екзотермічна чи ендотермічна).

Розробленням та створенням засобів вимірювання, що реалізують метод ДСК, займається багато міжнародних компаній та науково-дослідних інститутів у всьому світі (табл. 1).

У наведених ДСК приладів є характерні особливості, що їх об'єднують, а саме: широкий температурний діапазон, наявність двох однакових тримачів зразка в зоні проведення дослідів та малий об'єм тримача зразка. Два ідентичних тримачі зразка необхідні для реалізації диференціального методу вимірювання. В одному тримачі розміщують досліджуваний зразок, а другий залишається порожнім, що дозволяє зменшити похибку вимірювання шляхом введення поправки на теплоємність тримача зразка. Крім того, диференціальна схема підключення обох тримачів зразка, що знаходяться в зоні проведення дослідів, дозволяє суттєво знизити вплив зовнішніх факторів на результат вимірювання. Широкий температурний діапазон та малий об'єм тигля пояснюється областю застосування калориметрів: дослідження чистих однорідних речовин (метали, розчини, полімери, тощо). Малий об'єм тримачів зразка дозволяє підвищити швидкість вимірювальної системи та збільшити точність вимірювання, проте втрачається можливість коректно досліджувати зразки неоднорідних за структурою матеріалів. Неможливість дослідити співвідношення вільної та зв'язаної води на репрезентативних зразках неоднорідних матеріалів в тримачі зразка існуючих калориметрів вказує на необхідність створення спеціалізованого засобу вимірювання для даних цілей.

Метою статті, є розвиток методу диференціальної сканувальної калориметрії для дослідження стану рідин в неомогенних матеріалах та створення криогенної калориметричної системи для реалізації такого методу.

Табл. 1. Типові ДСК калориметри для дослідження фазових переходів

Назва	Виробник	Температурний діапазон, °C	Точність, %	Об'єм тримача зразка, мкл
DSC 214 Polyma [3]	Netsch (Germany)	-150...600	±2	75
DSC-60 Plus [4]	Shimadzu (Japan)	-140...600	±2	110
DSC 3 [5]	Mettler Toledo (Switzerland)	-150...700	±3%	160
Discovery DSC 25 [6]	TA Instruments (USA)	-180...725	±1	100

Результати досліджень

Проведений аналіз існуючих засобів вимірювання дозволив сформулювати загальні рекомендації до розроблення спеціалізованих калориметричних систем для дослідження співвідношення стану вологи в неоднорідних матеріалах:

- можливість зниження температури калориметричних комірок до температури 170...190 К;
- Достатній об'єм комірки для розміщення репрезентативного зразка неоднорідного матеріалу;
- наявність сенсорів теплового потоку, що охоплюють більшу частину кожної комірки, в той час як неохоплені сенсором зони комірки вимагають термостатування;
- наявність щонайменше трьох комірок в зоні проведення дослідження;
- можливість реалізації різних температурних режимів, включаючи низькі швидкості підвищення температури комірок та ступінчасте нагрівання комірок з чергуванням підвищення температури та витримування термодинамічної рівноваги комірок;
- відповідність методики вимірювання вимогам нормативної документації в області ДСК [7-9].

Відповідно до вимог нормативних документів, що регулюють порядок проведення ДСК вимірювань [7], дослідження має складатися з трьох послідовних етапів сканування, які мають бути проведені з однаковим температурним режимом: дослідження з пустими комірками (для визначення базової лінії), з референтною речовиною (для калібрування приладу), та, власне, зі зразком досліджуваного матеріалу. Три ідентичні комірки, одна з яких призначена для розміщення зразка, друга – для референтного матеріалу, та порожньою коміркою, що приймають участь в одному вимірюванні, дозволяють об'єднати три етапи ДСК

досліджень. Це не тільки втричі зменшить час проведення досліду, а й знизить невизначеність досліду внаслідок неідентичності відтворення температурного режиму.

Будова кріогенної калориметричної системи

Враховуючи рекомендації вище, авторами розроблено спеціалізовану кріогенну калориметричну систему для дослідження стану вологи в складних за структурою матеріалах, принципова схема якої представлено на рис 1.

Калориметрична система розроблена за блочною структурою, та складається з теплового блоку, блоку опрацювання даних та персонального комп'ютера. Додатковими елементами калориметричної системи є резервуар для зберігання рідкого азоту, що обладнаний пристроєм для дозування, та сушильна шафа для визначення повної вологості досліджуваного зразка.

Теплова частина калориметричної системи включає термостатовану оболонку з кришкою та калориметричне ядро, будову яких показано на рис. 2.

Термостатована оболонка (рис. 2 а.) складається з корпусу та кришки циліндричної форми. В корпусі розташована скляна вакуумована колба, що заповнюється рідким азотом, та в якій розміщується калориметричне ядро системи. В робочому положенні між корпусом та кришкою оболонки є зазор, що дозволяє вирівнювати тиск парів азоту, що випаровується з колби з атмосферним тиском навколишнього середовища.

Калориметричне ядро системи (рис 2 б) має вигляд циліндру з високотеплопровідного матеріалу, бічна поверхня якого оснащена електронагрівником для реалізації температурного режиму досліджень. В торцевій частині ядра виконано три симетричні отвори, в які вмонтовано калориметричні комірки об'ємом 30 см³ з циліндричними сенсорами теплового потоку, що охо-

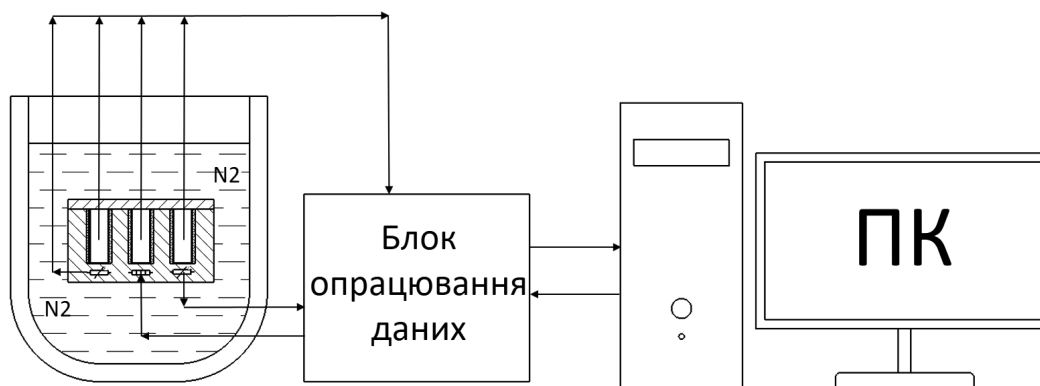


Рис. 1. Принципова схема розробленої кріогенної калориметричної системи

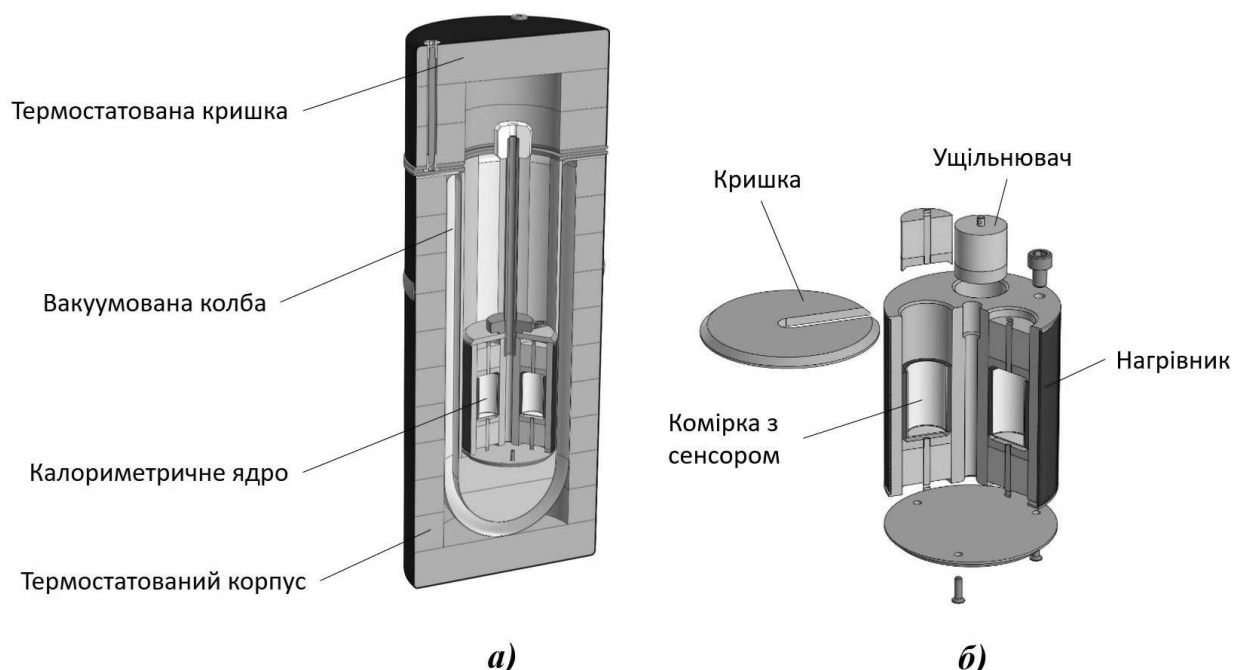


Рис. 2. Загальна будова теплового блоку криогенної калориметричної системи (а) та калориметричного ядра (б)

плюють бічну поверхню кожної комірки. В одній з них розміщують досліджуваний зразок, друга залишається порожньою, а в третій міститься зразковий матеріал відомої маси, яким може виступати лейкосапфір, або дистильована вода. Комірки мають однакові геометричні та теплофізичні параметри, а коефіцієнти перетворення та чутливість сенсорів комірок максимально наближені один до одного. Додатково в ядрі калориметра встановлено два термометри опору, за показами одного з яких встановлюється температура зразка, а другий використовується для регулювання потужності, що подається на нагрівник.

Для термостатування незакритих сенсором елементів комірок використовується негерметичний ущільнювач, що має вигляд циліндра з теплоізоляційного матеріалу, на одній поверхні якого закріплено високотеплопровідний диск. В робочому положенні верхня та нижня частина кожної комірки закриті ущільнювачем таким чином, щоб металевий диск був обернений до комірки, що дозволяє замкнути тепловий контур та вирівняти температурне поле по всьому об'єму комірки, в той час, як теплоізоляційна частина ущільнювача виконує термостатуючу функцію.

Верхня та нижня частини ядра закриваються металевими кришками, при чому конструкція верхньої кришки дозволяє швидко закріплювати її в робочому положенні та знімати її для заміни досліджуваних зразків.

Принцип дії калориметричної системи та визначення її метрологічних характеристик

Для визначення частки зв'язаної з матеріалом вологи зразок матеріалу відомої маси та вологості розміщується в одній з комірок ядра калориметра. В другій комірці розташовують референтну речовину відомої маси, в той час, як третя комірка залишається порожньою. Якщо є необхідність, зразок та референт попередньо загортаються в однакові оболонки з алюмінієвої фольги, маса та теплоємність яких відома, при чому в порожній комірці також розміщують таку оболонку. Комірки закриваються ущільнювачем, та верхньою кришкою, після чого ядро розміщують в колбі термостатованого корпусу, яке наповнене рідким азотом та закривають кришкою оболонки. Після повного охолодження ядра та випаровування залишків рідкого азоту запускають скануючий режим калориметричної системи та розпочинають нагрівання ядра калориметра з постійною швидкістю. При цьому реєструють кількість теплоти, що поглинається кожною коміркою та зміну температури ядра в часі. Оскільки температура плавлення зв'язаної вологи змінюється в залежності від типу зв'язку вологи з матеріалом, можна оцінювати стан вологи в зразку за температурою плавлення площею пікових збільшень енергії при плавленні рідини протягом сканування.

Визначення масової частки зв'язаної вологи в узагальненій формі має наступний вигляд:

$$m_{зв} = m_{заг} - m_{реф} \cdot \sum_i \frac{\int (\dot{Q}_{зр} - \dot{Q}_0) d\tau}{\int (\dot{Q}_{реф} - \dot{Q}_0) d\tau} \cdot F(T) \pm f(T, \tau) \quad (1)$$

Слід зазначити, що загальна вологість зразка визначається окремо.

Визначення метрологічних характеристик та термодинамічних сталих калориметричної системи відбувається за електричною потужністю шляхом почергового розміщення в кожній комірці системи спеціального електронагрівника, а сама комірка заповнюється високотеплопровідним наповнювачем (кварцевий пісок, металевий шрот, тощо). Для кожної комірки реєструється потужність, що подається на нагрівник та сигнал відповідного сенсора теплового потоку.

$$K_n(T) = \frac{W_{нагр}}{E_n} \quad (2)$$

Повірка параметрів калориметричної системи відбувається за методом покрового сканування шляхом дослідження теплоємності зразка лейкоспіфу чистотою не менше 99,9% відповідно до вимог нормативних документів [7].

В рамках проведених досліджень було створено дослідний зразок кріогенної калориметричної системи, основні технічні характеристики якої наведено на рис. 3.

Створена вимірювальна система може зацікавити підприємства деревообробної, харчової та фармацевтичної промисловості, а також частково відновлювальної енергетики у сфері оптимізації виробництва паливних пелет та брикетів. Також до області застосування калориметричної системи можна віднести дослідні лабораторії та наукові установи, а використання розробленого приладу разом із системою визначення теплоти випаровування та теплоємності [10] дозволить проводити не тільки комплексне дослідження неоднорідних матеріалів з метою

розроблення коректних технологічних режимів обробки та зберігання досліджуваної сировини, а й отримувати фундаментальні дані про властивості води та органічних рідин в неоднорідних матеріалах.

Висновки

Проведено аналіз методів та засобів експериментального визначення співвідношення вільної та зв'язаної води в матеріалах, та показано, що більшість доступних засобів вимірювання не дозволяють дослідити співвідношення вільної та зв'язаної води на репрезентативних зразках неоднорідних матеріалів, тому існує необхідність створення спеціалізованого пристрою для даних цілей.

Тому дана робота присвячена розвитку методу диференціальної сканувальної калориметрії для дослідження стану рідин в неісоднородних матеріалах та створення кріогенної калориметричної системи для реалізації такого методу

На основі проведеного аналізу сформульовано рекомендації до розроблення вимірювальної системи, що здатна досліджувати репрезентативні зразки неоднорідних матеріалів різної структури без необхідності їх попереднього подрібнення.

Удосконалено метод диференціальної сканувальної калориметрії для дослідження стану води та органічних рідин в неісоднородних матеріалах у широкому температурному діапазоні, в основі якого лежить використання трьохкоміркової диференціальної схеми вимірювання, а також використання комірок, конфігурація яких дозволяє враховувати особливості неоднорідної сировини.

Створено дослідний зразок кріогенної калориметричної системи, та розроблено методику дослідження метрологічних характеристик такої системи. На основі експериментальних досліджень встановлено, що межі допустимої відносної похибки вимірювання з використанням розробленої кріогенної калориметричної системи становлять $\pm 5\%$, що відповідає світовим аналогам.



Основні технічні характеристики:

• Діапазон вимірювання кількості теплоти:	700 ... 2500 Дж;
• Діапазон значень температури:	-150 °C ... 50 °C;
• Максимальна швидкість сканування:	до 5 °C /хв;
• Допустимий об'єм зразка:	до 30 см³;
• Відносна похибка вимірювання теплоємності:	± 5 %;
• Методи дослідження:	ДСК, покровове сканування;

Рис. 3. Основні технічні характеристики кріогенної калориметричної системи

ЛІТЕРАТУРА:

1. Кузнецова Т. В., Кудряшов Т.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов: Учебник для вузов М: Высш. шк., 1989. – 384 с.
2. Wertz, J.L., Mercier, J.P., & Bedue, O. Cellulose Science and Technology (1st ed.). Lausanne, Switzerland: EFPL Press, 2010, 350 p
3. DSC 214 Polyma, NETZSCH, URL: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/differential-scanning-calorimetry/dsc-214-polyma/>
4. DSC-60 Plus Series, Shimadzu Corporation, 2015, URL: <https://www.ssi.shimadzu.com/sites/ssi.shimadzu.com/files/Products/literature/thermal/C160-E013B.pdf>
5. DSC 3 Differential Scanning Calorimetry for Routine Analysis, Mettler-Toledo, 2015, URL: https://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysis/TA-PDF/DSC3_Brochure_en_30247073A_V05.15_Original_38549.pdf
6. Discovery DSC Brochure, TA Instruments, 2019, URL: <https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/Discovery-DSC-Brochure.pdf>
7. ISO 11357-4:2005(E) Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) Part 4: Determination of specific heat capacity;
8. ASTM E794 - 06(2018) Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal Analysis;
9. JIS K 7123 Testing methods for specific heat capacity of plastics;
10. Теоретичні та прикладні основи економічного, екологічного та технологічного функціонування об'єктів енергетики / [В. О. Артемчук, Т. Р. Білан, І. В. Блінов та ін.; за ред. А. О. Запорожця, Т. Р. Білан]. – Київ, 2017. – 312 с. ISBN 978-966-02-8331-2

THE DEVELOPMENT OF A CRYOGENIC CALORIMETRIC SYSTEM FOR STUDYING THE STATE OF LIQUIDS IN INHOMOGENEOUS MATERIALS

Ivanov S.O., Dekusha L.V., Vorobiov L.Y., Dekusha O.L.

Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Marii Kapnist Str, 37, Kyiv, 03057, Ukraine

<https://doi.org/10.31472/tpe.2.2021.10>

The analysis of methods and means of experimental determination of the ratio of free and bound moisture in materials is carried out, and it is shown that most of the available measuring instruments do not allow investigating the ratio of free and bound moisture on representative samples of heterogeneous materials, therefore there is a need to create a specialized device for these purposes.

Thus, the concerned work is aimed to the development of the differential scanning calorimetry method for studying the state of liquids in inhomogeneous materials and the creation of a cryogenic calorimetric system for the implementation of this method.

On the basis of the performed analysis, recommendations were formulated for the development of a measuring system that is capable of examining representative samples of heterogeneous materials of various structures without the need for their preliminary grinding.

The method of differential scanning calorimetry has been improved for studying the state of water and organic liquids in inhomogeneous materials in a wide temperature range, which is based on the use of a three-cell differential measurement scheme, as well as the use of cells, the configuration of which allows taking into account the peculiarities of inhomogeneous raw materials.

A prototype of a cryogenic calorimetric system has been created, and a method for studying the metrological characteristics of such a system has been developed. On the basis of experimental studies, it has been established that the limits of the permissible relative measurement error of using the developed cryogenic calorimetric system are $\pm 5\%$, which corresponds to world analogues.

References 10, table 1, figures 3.

Key words: calorimetry, bound moisture, inhomogeneous materials, measuring system.

1. Kuznecova T. V., Kudrjashov T.V., Timashev V.V. [Physical chemistry of binders, Textbook for universities], Moscow, [High school], 1989, 384 p. (in Rus.);
2. Wertz, J.L., Mercier, J.P., & Bedue, O. Cellulose Science and Technology (1st ed.). Lausanne, Switzerland: EFPL Press, 2010, 350 p;
3. DSC 214 Polyma, NETZSCH, URL: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/differential-scanning-calorimetry/dsc-214-polyma/> ;
4. DSC-60 Plus Series, Shimadzu Corporation, 2015, URL: <https://www.ssi.shimadzu.com/sites/ssi.shimadzu.com/files/Products/literature/thermal/C160-E013B.pdf> ;
5. DSC 3 Differential Scanning Calorimetry for Routine Analysis, Mettler-Toledo, 2015, URL: https://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysis/TA-PDF/DSC3_Brochure_en_30247073A_V05.15_Original_38549.pdf ;
6. Discovery DSC Brochure, TA Instruments, 2019, URL: <https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/Discovery-DSC-Brochure.pdf> ;
7. ISO 11357-4:2005(E) Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) Part 4: Determination of specific heat capacity;
8. ASTM E794 - 06(2018) Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal Analysis;
9. JIS K 7123 Testing methods for specific heat capacity of plastics;
10. Artemchuk, V. et al. [Theoretical and applied bases of economic, ecological and technological functioning of energy objects], [Monograph], (2017). 312 p. ISBN 978-966-02-8331-2 (Ukr)

Отримано 07.05.2021

Received 07.05.2021