УДК 544.016

Ю. В. Мощенский, О. В. Беззубикова, Н. И. Лаптев, И. А. Абдуллин

БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЙ ТЕРМОАНАЛИЗАТОР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: термическое разложение, энергонасыщенные материалы, термическая стабильность.

Предложен термоанализатор для изучения процессов термического разложения энергонасыщенных материалов, обладающий малой термической инерционностью. Высокая чувствительность прибора позволяет работать с безопасными количествами взрывчатых веществ и порохов (менее 1 миллиграмма). Термоанализатор может найти широкое применение для исследования термостабильности и чувствительности к тепловым воздействиям индивидуальных и смесевых энергонасыщенных материалов.

Keywords: thermal decomposition, high-energy materials, thermal repeatability.

Thermoanalyzer was proposed to learn the high-energy materials thermal_decomposition_processes having small thermal inertance. High sensibility of apparatus allows to operate with safe quantity of explosives and powders (less than 1 mg). Thermoanalyzer can be applied for learning of thermal repeatability and sensibility to individual and mixture the high- energy materials thermal influence.

Введение

После распада Советского Союза была начата крупномасштабная утилизация морально и физически устаревших боеприпасов. Утилизация проводилась и продолжает проводиться в основном методами подрыва, сжигания или затопления, чем наносится огромный экологический вред окружающей среде [1, 2]. В последнее время темпы и объёмы списания из Вооруженных сил боеприпасов с просроченными сроками хранения возрастают, поэтому проблема разработки экологически чистых технологий переработки энергонасыщенных материалов (ЭМ), к которым относятся взрывчатые вещества (ВВ), пороха и твёрдые ракетные топлива, становится всё более актуальной.

Энергетические вещества являются термодинамически неустойчивыми, подверженными процессам разложения в процессе хранения, поэтому во избежание дорогостоящей преждевременной утилизации актуальна проблема создания недорогого, эффективного и быстрого метода тестирования ЭМ [3]. Таким методом может стать изучение процессов термического разложения ЭМ, позволяющее решать не только практические задачи, но и фундаментальные вопросы химической физики.

Разработка аппаратуры для исследования энергонасыщенных материалов

Количественные данные о реакциях термического разложения ЭМ могут быть получены методами дифференциального термического анализа (ДТА) и калориметрии. Основным недостатком известных методов ДТА является невысокая разрешающая способность по температуре и, соответственно, повышенная инерционность регистрации тепловых процессов, приводящие к появлению динамических погрешностей определения кинетических параметров, в частности - энергии активации.

Величина динамической погрешности зависит как от постоянной времени измерительного преобразователя (ИП) аппаратуры дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), так и от скорости изменения измеряемой величины и может быть скорректирована аппаратными и программными методами. Все большее распространение получает коррекция динамических погрешностей с использованием программных методов [4].

Построение программных методов коррекции тепловых процессов в термическом анализе базируется на математических, физических и химических законах. Математическая модель коррекции динамических погрешностей в термическом анализе связана, в первую очередь, с восстановлением входного сигнала по известной информации об аппаратной функции ИП и выходному сигналу. Это так называемая обратная задача.

Пусть x - входной сигнал, A - оператор, определяющий аппаратную функцию, а y - наблюдаемый выходной сигнал, тогда:

$$A(x) = y \qquad (1)$$

Величина y обычно задана с некоторой погрешностью $\|\tilde{y} - y\| \leq \delta$, где $\tilde{y}$ - точное значение выходной величины, а y - наблюдаемая выходная величина. Данное отклонение δ как раз и характеризует динамическую погрешность.

Возникают ситуации, когда для уравнения (1) малым возмущением y могут отвечать сколь угодно большие возмущения искомого x, то есть решение неустойчиво относительно малого возмущения входных данных. Более естественная постановка обратной задачи учитывает то, что y не обязана точно соответствовать выбранной модели л; и состоит в том, чтобы найти все элементы x, удовлетворяющие неравенству

$$\|Ax - y\| \leq \delta \qquad (2)$$

Все x, удовлетворяющие (2), эквивалентны с точки зрения выбора модели при заданном уровне 5 погрешности входных данных и при отсутствии какой-либо дополнительной информации об искомой модели.

В математике многие задачи являются некорректно поставленными. С проблемой неустойчивости данных задач столкнулись лишь в последнее время при широком применении для их решения численных методов. Математические расчеты при решении обратной задачи восстановления тепловых процессов в термическом анализе пока получили ограниченное применение. В частности, наибольшее распространение получили методы численного дифференцирования. При анализе некорректных обратных задач теплообмена было установлено, что их решение может не обладать свойством устойчивости. С этой особенностью обратных задач связаны основные трудности построения эффективных вычислительных алгоритмов.

Поэтому актуальным остается разработка устройств ДТА, в которых высокое разрешение достигается аппаратными методами. В частности, известно устройство (А.с. СССР №1376019), содержащее две пары ячеек, расположенные внутри источника нагрева - электрической печи сопротивления. Измерители температур исследуемого и эталонного образцов дифференциально подключены к усилителю мощности, соединенному с двумя микронагревателями, размещенными на эталонных ячейках. Начало в исследуемом образце фазового перехода, сопровождающегося выделением либо поглощением теплоты, приводит к срабатыванию схемы автоматической компенсации и выделения в одной или другой эталонной ячейке тепла при помощи микронагревателей. Устройство позволяет измерять количество выделившейся или поглощенной теплоты в процессе фазового превращения.

В известном устройстве повышена разрешающая способность и устранено различие температурно-временных условий при проведении эксперимента и калибровки, поскольку тепловыделение в образце имитируется тепловыделением в имитаторе образца и производится автоматическое сопоставление двух дифференциальных температур, а именно различие температурно-временных условий при проведении эксперимента и калибровки является принципиальным источником погрешности измерений количества теплоты в стандартной двухэлементной схеме ДТА.

Основным недостатком этого устройства является необходимость наличия четырех идентичных в тепловом отношении ячеек, что существенно усложняет и удорожает устройство, теряется главное преимущество аппаратуры ДТА перед дифференциальными сканирующими калориметрами с автоматической компенсацией - простота и надёжность реакционной ячейки.

В то же время существует потребность в исследовании экзотермических и эндотермических реакций, например, термического разложения энергонасыщенных веществ, где, наряду с требованием высокой точности измерения тепловых эффектов и разрешающей способности на первый план выходит простота и надежность устройства.

Нами разработан отечественный термоанализатор (рис. 1) для исследования процессов термического разложения ЭМ на базе высокоселективного дифференциального сканирующего калориметра теплового потока ДСК- 500 [5].

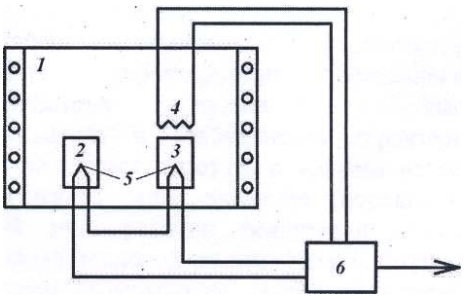

Рис. 1 - Схема термоанализатора для исследования ЭМ

Термоанализатор содержит источник нагрева 1, внутри которого расположена измерительная ячейка 2, эталонная ячейка 3, дополнительный нагреватель 4, расположенный на эталонной ячейке 3, измерители 5 разности температур, подключенные к входу усилителя 6, выход которого соединен с дополнительным нагревателем. Чувствительные элементы измерителей 5 разности температур подключены к входу усилителя 6 дифференциально таким образом, чтобы в схеме существовала отрицательная обратная связь.

Термоанализатор работает следующим образом. Перед началом эксперимента задается монотонный тепловой режим, например, нагрев образца с постоянной скоростью за счет регулирования мощности источника нагрева 1.

Предположим, что ячейки, одинаковые между собой в тепловом отношении, помещены в одну оболочку, температура которой T изменяется, линейно. Темпы охлаждения обеих ячеек одинаковы, коэффициенты теплообмена $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, следовательно, температура ячейки с образцом $T_{01} = T_{02} = T_0$, разность температур между ячейками $\Delta T = 0$. Пусть в ячейке с образцом в момент времени t_0 начинает выделяться тепловая мощность q_1 вследствие экзотермической химической реакции. Ячейка будет получать в единицу времени количество тепла, равное

$$\frac{dQ_1}{dt} = q_1$$

Через некоторое время, когда q_1 будет равно теплу, отдаваемому ячейкой вследствие теплообмена с оболочкой, температура T_{01} станет равной T_1 и будет изменяться по тому же закону, что и T. Появится разность температур $\Delta T \neq 0$, электрический сигнал, пропорциональный этой разности, усиливается усилителем 6 и воздействует через микронагреватель на эталонную ячейку 3. В эталонной ячейке 3 начинает выделяться тепловая мощность q_2, ячейка начинает получать в единицу времени количество тепла, равное

$$\frac{dQ_2}{dt} = q_2$$

Через некоторое время T_{02} становится равной T_2 и также изменяется по закону изменения T. В моменты времени, когда скорость реакции и, соответственно, тепловая мощность, развиваемая ею растут, мощность электрического тока в микронагрева-

теле 4 эталонной ячейки 3 автоматически пропорционально увеличивается, а в моменты, когда скорость реакции снижается - соответственно уменьшается. Таким образом, автоматически отслеживается изменение мощности химической реакции в измерительной ячейке 2 при помощи микронагревателя 4 в эталонной ячейке 3. Поскольку ячейки одинаковы между собой в тепловом отношении, отдаваемые количества тепла, равные, соответственно,

$$\frac{dQ_1}{dt} = q_1 = -\alpha_1(T_1 - T)$$

и

$$\frac{dQ_2}{dt} = q_2 = -\alpha_2(T_2 - T)$$

будут равны между собой, но с некоторым сдвигом во времени, обусловленным термической инерционностью. Также имеет место некоторое запаздывание температуры, поэтому $\Delta T \approx 0$ лишь по окончании процесса тепловыделения в ячейке с образцом.

Термоанализатор входит в состав программно-аппаратного комплекса совместно с ЭВМ типа IBM PC, комплектом программного и методического обеспечения исследований физико- химических процессов термического разложения ЭМ [6].

Результаты применения аппаратуры для исследования энергонасыщенных материалов

Принятой в России характеристикой чувствительности взрывчатых веществ к тепловому воздействию является температура вспышки ($T_{всп}$), коррелирующая с температурой начала интенсивного разложения и максимальной температурой разложения ($T_{нир}$, $T_{мах}$). При помощи разработанного термоанализатора определены значения температуры начала интенсивного и максимальной температуры разложения ($T_{нир}$, $T_{мах}$) для 17 БВВ различных классов: ароматических полинитросоединений, нитраминов, нитратов спиртов, алифатических тринитрометильных соединений (штатные БВВ) и новых производных в ряду тринитроэтокси-1,3,5-триазинов. В работах [7,8] приведены экспериментальные данные по следующим энергонасыщенным веществам: ТНТ - 2,4,6-тринитротолуол, ПК - 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота), ГНС - гексонитростильбен, ТАТБ - 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензол, БТФ - бензотрифуроксан, тетрил - N-метил-2,4,6- тринитрофенилнитрамин, RDX - 1,3,5-тринитро-1,3,5- триазациклогексан (гексоген), HMX - 1,3,5,7- тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан (октоген), ДАЗИН - N,N'-динитрпиперазин, ТЭН - тетранитрат пентаэритрита, Б - бис-(тринитроэтил)-нитрамин, О - тринитроэтиловый эфир тринитромаслянной кислоты, ДО - сплав О (96 %) и динитронафталина (4 %), К - формаль тринитроэтанола, ДИТС - 2,4-ди(2',2',2'- тринитроэтокси)-6-тринитрометил-1,3,5-триазин, ТриТС - 2,4,6-три(2',2',2' -тринитроэтокси)-1,3,5- триазин, А-ДИТС - 2-азидо-4,6-бис(2',2',2'- тринитроэтокси)-1,3,5-триазин, АМ-ДИТС - 2-амино- 4,6-ди(2',2',2'-тринитроэтокси)-1,3,5-триазин.

Заключение

Экспериментальные исследования технических характеристик предложенного термоанализатора показали, что высокие чувствительность и стабильность характеристик ДСК-500 позволяют работать с малыми навесками образцов исследуемого вещества (порядка 0,2 – 0,3 мг). В зоне реакции реализован полностью вырожденный тепловой режим, характеризующийся исключением возможности теплового взрыва для сильноэкзотермических реакций в диапазоне применяемых скоростей нагрева (до 32 град/мин) и навесок (массой до 1мг) для известных ВВ и порохов. Разработаны методики определения температуры вспышки, теплового эффекта разложения и кинетических параметров для брутто- одностадийных реакций.

Показана возможность изучения физико-химических процессов термического разложения на безопасных количествах ВВ и порохов (менее 1 миллиграмма), что обусловлено высокой чувствительностью метода. Можно полагать, что комплекс найдёт широкое применение при изучении термостабильности и чувствительности к тепловым воздействиям индивидуальных и смесевых ЭМ.

Литература

1. Т.В.Бурдикова, Л.И.Кельдышева, М.С.Козина, Я.Р. Гапарова, Вестник Казанского технологического университета, 15, 5, 26-28 (2012).
2. Ю.П.Желуницын, Вестник СамГТУ, 46, 148-153 (2006).
3. И.А.Абдуллин, Н.И.Лаптев, Е.Л.Москвичева, А.А.Фомина, Г.Г.Богатеев, Вестник Казанского технологического университета, 13, 12, 483-488 (2010).
4. Т.Н. Солопченко, Обратные задачи в измерительных процедурах. Измерение, контроль, автоматизация, 46, 2, 32-39 (1983).
5. Пат. РФ 116238 (2012).
6. Ю.В.Мощенский, Приборы и техника эксперимента, 6, 21-26 (2003).
7. В.Ю. Авдеев, А.А. Гидаспов, Ю.В. Мощенский, Успехи в химии и химической технологии, 128, 12, 7-11 (2011).
8. V.A. Avdeev, New trends in research of Energetic Materials, 582-588 (2012).

© **Ю. В. Мощенский** - д-р хим. наук, зав. каф. радиотехнических устройств СамГТУ, yvmos@yandex.ru; **О. В. Беззубикова** – асп. той же кафедры, rtu@samgtu.ru; **Н. И. Лаптев** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. сертификации энергонасыщенных производств СамГТУ, specpromtex@inbox.ru; **И. А. Абдуллин** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. химии и технологии гетерогенных систем КНИТУ, ilnur@kstu.ru.