

УДК 544.032.4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗИФИКАЦИИ УРОТРОПИНА В ПОТОКАХ АЗОТА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

© 2023 г. Е. А. Салганский^{1*}, Д. О. Глушков², М. В. Салганская¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

*E-mail: sea@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.08.2022;

после доработки 15.09.2022;

принята в печать 20.09.2022

На основе данных термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии определены кинетические характеристики термического разложения уротропина в потоках N_2 и CO_2 . Скорости нагрева образцов составляли 20, 60 и 90 К/мин. Значения кинетических констант скорости разложения уротропина определены по методу Киссинджера. При газификации в азоте энергия активации термораспада уротропина увеличивается со 106 до 139 кДж/моль в условиях роста степени превращения вещества. Значение предэкспонента также увеличивается с $0.35 \cdot 10^9$ до $145 \cdot 10^9$ с⁻¹. Разложение уротропина протекает по экзотермической реакции с теплотой 368, 339 и 275 кДж/кг для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин соответственно. При газификации в углекислом газе энергия активации термораспада уротропина сначала увеличивается со 110 до 132 кДж/моль по мере увеличения степени превращения, а затем снижается до 120 кДж/моль. Теплота разложения уротропина в потоке CO_2 составляет 382, 327 и 303 кДж/кг для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин соответственно.

Ключевые слова: уротропин, гексаметилентетрамин, газификация, кинетика, теплота разложения, методы ТГА и ДСК.

DOI: 10.31857/S0207401X23030147, EDN: NCSTBG

ВВЕДЕНИЕ

Уротропин (гексаметилентетрамин, гексамин) — это полициклический амин, широко применяемый в медицине [1, 2], в производстве фенолформальдегидных смол [3], при получении белковых и других пластмасс [4, 5], в качестве пищевой добавки [6], а также в производстве энергетических веществ [7, 8]. Одной из особенностей уротропина является то, что при нагревании он разлагается без плавления. Поэтому уротропин применим в качестве модельного горючего для исследования режимов и характеристик работы низкотемпературных газогенераторов [9]. Продукты разложения горючего являются источниками калорийных газов, сжигаемых в энергетических установках [10–12]. Для различных аппаратов разрабатываются свои силовые установки [13–15].

Математическое моделирование процесса газификации горючих веществ основано на исходных данных о скоростях химических реакций разложения. Известно [16–18], что режим и скорость термодеструкции веществ определяются температурными условиями процесса. Для измерения скорости реакции процесса широко применяется

метод термогравиметрического анализа (ТГА) [19–21]. Для определения теплоты химической реакции используют метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [22–24].

Газификация горючего в низкотемпературном газогенераторе протекает в условиях фильтрации высокотемпературных газов. Закономерности фильтрации через пористое горючее аналогичны фильтрационному горению твердых топлив [25, 26]. Основные компоненты продуктов горения таких топлив — азот, углекислый газ и пары воды. То есть газификация горючего в газогенераторе протекает в инертной или восстановительной среде. Поэтому целью работы является определение кинетических характеристик термического разложения уротропина в инертной и восстановительной средах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении серий ТГА- и ДСК-исследований использовался технический уротропин (ТУ 2478-014-74999404-2006) плотностью 1157 кг/м³. Масса навесок уротропина для термоанализатора TGA/DSC 3+ производства компании Mettler

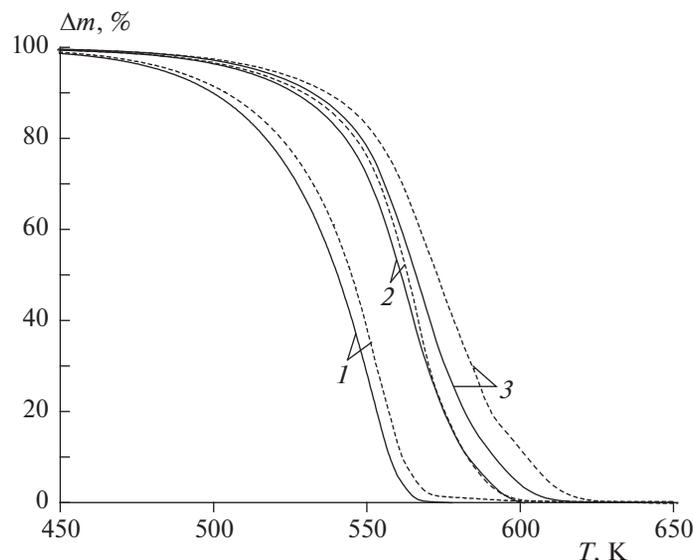


Рис. 1. Кривые ТГ (изменения массы) процесса газификации уротропина в потоке азота (сплошные линии) и углекислого газа (штриховые). Скорость нагрева: 1 – 20 К/мин, 2 – 60 К/мин, 3 – 90 К/мин.

Toledo (Switzerland) составляла около 40 мг. В качестве фильтрующего газа в разных сериях анализов использовали азот и углекислый газ. Расход газа составлял около 60 мл/мин. Навески уротропина в корундовых тиглях нагревали от 300 до 650 К (от комнатных значений температуры до значений, при которых заканчивалось протекание физико-химических процессов) со скоростями 20, 60 и 90 К/мин. Систематические погрешности измерения температуры и массы составляли ± 0.5 К и 5 мкг соответственно. Обработка ТГА-данных осуществлялась с помощью ПО STARe (Mettler Toledo, Switzerland). Основными регистрируемыми характеристиками в условиях термической конверсии навески были потеря массы и величина теплового потока.

Значения кинетических характеристик термического разложения уротропина определялись в рамках метода Киссинджера [27–29]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT},$$

где T – температура, соответствующая данной глубине превращения, К; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К; k_0 – предэкспонент, с^{-1} ; β – скорость нагрева, К/с.

Таким образом, согласно приведенному выше выражению реализуется линейная зависимость его левой части от обратной температуры. По величине углового коэффициента такой линейной функции можно рассчитать энергию активации, а с использованием значения свободного коэффициента – предэкспонент [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены кривые ТГ, ТГА процесса газификации уротропина в инертной (N_2) и восстановительной (CO_2) средах. В зависимости от скорости нагрева использованы следующие обозначения кривых: 1 – 20 К/мин, 2 – 60 К/мин, 3 – 90 К/мин.

На рис. 1 представлены зависимости (кривые ТГ) изменения массы уротропина от температуры в потоках азота и углекислого газа. Газификация уротропина интенсифицируется после его прогрева до температуры 450 К. В инертной среде образец полностью газифицируется при достижении температур 566, 597 и 612 К для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин соответственно. Стоит отметить, что соответствующие начальные массы навесок составляли 38.63, 40.06 и 40.87 мг.

В потоке углекислого газа уротропин полностью газифицируется при достижении температур 589, 598 и 623 К соответственно для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин. Соответствующие начальные массы навесок составляли 40.49, 39.94 и 39.90 мг. На основании результатов анализа можно сделать обоснованный вывод, что в восстановительной среде газификация уротропина протекает дольше, чем в инертной, при идентичных условиях нагрева.

На рис. 2 представлены зависимости (кривые ТГА) скорости изменения массы уротропина от температуры в потоках азота и углекислого газа. Для скорости нагрева 20 К/мин максимальная скорость уменьшения массы уротропина составляет $45\% \cdot \text{мин}^{-1}$ при температуре 555 К как в потоке азота, так и в потоке углекислого газа. При скорости

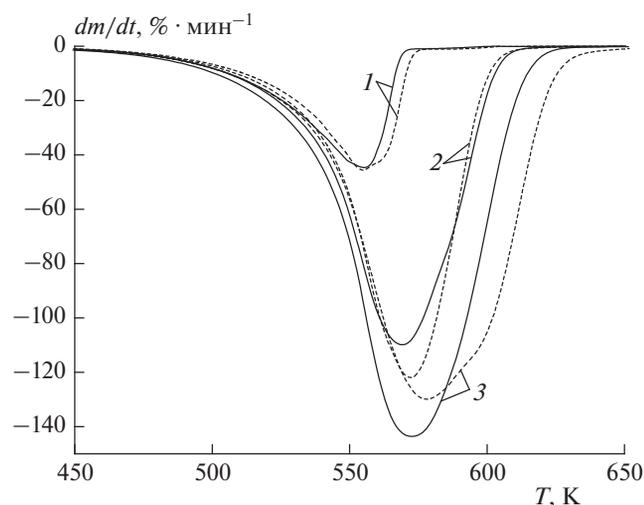


Рис. 2. Кривые ТГА (скорости изменения массы) процесса газификации уротропина в потоке азота (сплошные линии) и углекислого газа (штриховые). Скорость нагрева: 1 – 20 К/мин, 2 – 60 К/мин, 3 – 90 К/мин.

нагрева 60 К/мин максимальная скорость потери массы уротропина составляет $110\% \cdot \text{мин}^{-1}$ при температуре 569 К в потоке азота и $122\% \cdot \text{мин}^{-1}$ при температуре 572 К в потоке углекислого газа. При скорости нагрева 90 К/мин максимальная скорость уменьшения массы уротропина составляет $144\% \cdot \text{мин}^{-1}$ при температуре 573 К в потоке азота и $130\% \cdot \text{мин}^{-1}$ при температуре 578 К в потоке углекислого газа. В условиях наиболее высокой скорости нагрева в восстановительной среде газификация уротропина протекает медленнее, чем в азоте, и максимальная скорость изменения массы характерна для области относительно больших значений температуры. Также стоит отметить, что чем выше скорость нагрева уротропина, тем в более широком температурном диапазоне протекает газификация.

На рис. 3 представлены графики зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ при разных значениях степени превращения (25, 50 и 75%) уротропина для определения энергии активации его газификации в потоках азота и углекислого газа. Результаты расчета кинетических констант газификации уротропина представлены в табл. 1. В случае газификации в азоте энергия активации термораспада уротропина увеличивается со 106 до 139 кДж/моль с ростом степени превращения. Значение предэкспонента также возрастает. При газификации в углекислом газе энергия активации термораспада уротропина сначала увеличивается со 110 до 132 кДж/моль по мере увеличения степени превращения, а затем снижается до 120 кДж/моль. Аналогичная тенденция характерна для изменения значений предэкспонента.

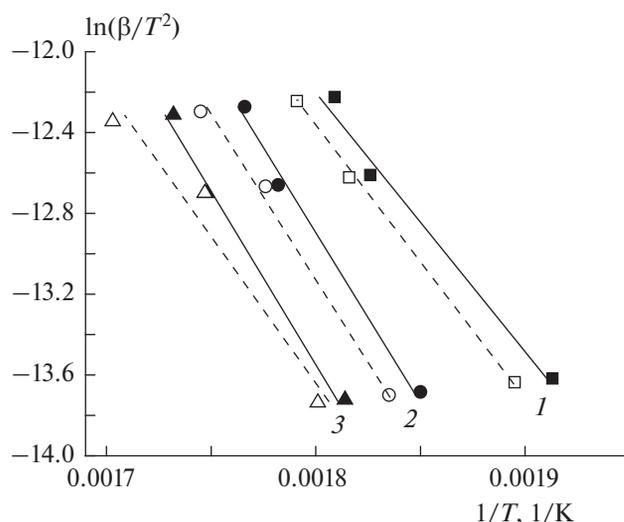


Рис. 3. Графики зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ при разных значениях степени превращения уротропина: 1 – 25%, 2 – 50%, 3 – 75%, для определения энергии активации его газификации в потоке азота (сплошные линии и темные точки) и углекислого газа (штриховые линии и светлые точки).

Полученные результаты хорошо соответствуют результатам ранее выполненных исследований [31, 32]. В работе [31] изучена газификация уротропина в потоке азота при скоростях нагрева менее 10 К/мин, а также в изотермических условиях. Установленное значение энергии активации разложения уротропина составляет около 120 кДж/моль, а предэкспонента – $7.98 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. В работе [32] проведены эксперименты по разложению уротропина в аналогичных условиях. Установленное значение энергии активации его разложения составляет около 150 кДж/моль.

На рис. 4 представлены зависимости (кривые ДСК) теплового потока от температуры при газификации уротропина в потоке азота и в потоке углекислого газа. Видно, что разложение уротропина – это экзотермический процесс. Чем выше скорость нагрева, тем больше значение модуля теплового потока [33]. При этом минимальные значения теплового потока соответствуют обла-

Таблица 1. Значения кинетических констант газификации уротропина в потоке N_2 или CO_2 при разных значениях степени превращения

Степень превращения, %	E , Дж/моль		k_0 , с^{-1}	
	N_2	CO_2	N_2	CO_2
25	106290	110125	$0.35 \cdot 10^9$	$0.69 \cdot 10^9$
50	135377	131725	$123 \cdot 10^9$	$42.6 \cdot 10^9$
75	138899	119588	$145 \cdot 10^9$	$1.66 \cdot 10^9$

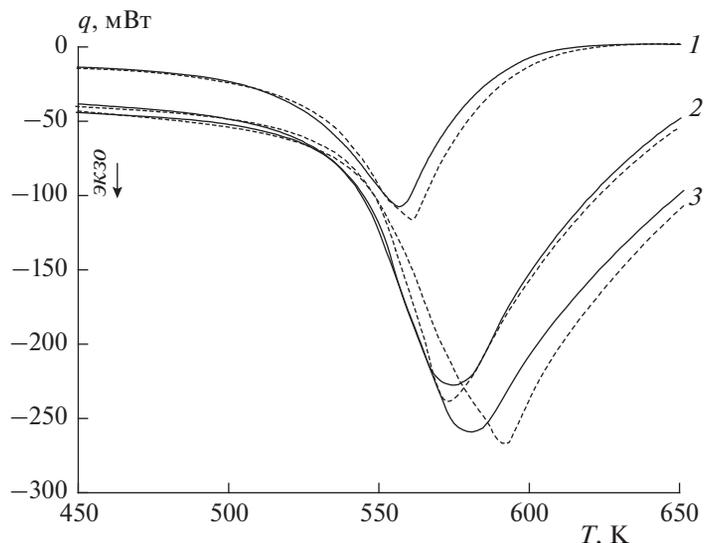


Рис. 4. Кривые ДСК (тепловой поток) газификации уротропина в потоке азота (сплошные линии) и углекислого газа (штриховые). Скорость нагрева: 1 – 20 К/мин, 2 – 60 К/мин, 3 – 90 К/мин.

сти относительно больших значений температуры. Результаты ДСК позволяют оценить теплоту газификации уротропина, которая в данной работе определялась для степени превращения образца в диапазоне от 2 до 98%. В инертной среде теплота газификации уротропина составила 368, 339 и 275 кДж/кг для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин соответственно. Для аналогичных условий в восстановительной среде теплота газификации уротропина составила 382, 327 и 303 кДж/кг соответственно. Для сравнения авторами работы [31] в рамках исследования газификации уротропина в потоке азота установлено, что значение теплоты его разложения составляет около 319 кДж/кг, но для моделирования этого процесса предложено использовать значение, равное 286 кДж/кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках методов термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии определены кинетические характеристики термического разложения уротропина в инертной и восстановительных средах. В качестве фильтрующегося газа использованы азот и углекислый газ. Скорость нагрева навесок составляла 20, 60 и 90 К/мин. Значения кинетических констант процесса сублимации уротропина определены по методу Киссинджера.

Для процесса газификации в инертной среде получены следующие характеристики. Для степени превращения вещества в 25, 50 и 75% значения энергии активации термораспада уротропина составляют 106, 135 и 139 кДж/моль, соответственно, а значения предэкспоненциального коэффици-

ента для аналогичных условий – $0.35 \cdot 10^9$, $123 \cdot 10^9$ и $145 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Процесс разложения уротропина является экзотермическим с выделением 368, 339 и 275 кДж/кг теплоты для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин соответственно.

При газификации уротропина в восстановительной среде значения энергии активации термораспада составляют 110, 132 и 120 кДж/моль соответственно для степени превращения вещества 25, 50 и 75%. Соответствующие значения предэкспоненциального коэффициента равны $0.69 \cdot 10^9$, $42.6 \cdot 10^9$ и $1.66 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Процесс разложения уротропина идет по экзотермической реакции с выделением 382, 327 и 303 кДж/кг теплоты для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин соответственно.

Исследование выполнено по теме госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119100800130-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stepankova H., Swiatkowski M., Kruszynski R. et al.* // Intern. J. Nanomed. 2021. V. 16. P. 4431; <https://doi.org/10.2147/IJN.S304902>
2. *Tseng K.W., Hsiao Y.P., Jen C.P. et al.* // Sensors. 2020. V. 20. 2455; <https://doi.org/10.3390/s20092455>
3. *Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С.* // Науч. обозрение. Техн. науки. 2017. № 2. С. 15.
4. *Третьяков А.О.* // Хим. пром-сть. 2005. Т. 82. № 11. С. 551.
5. *Сапченко С.А., Барсукова М.О., Нохрина Т.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 3. С. 461.
6. *Воробьев В.В.* // Аграрная Россия. 2010. № 2. С. 2.

7. Xie Q., Zhang L., Yu X. et al. // Propell. Explos. Pyrotech. 2020. V. 45. № 12. P. 1859; <https://doi.org/10.1002/prep.202000087>
8. Turhan H., Atalar T., Erdem N. et al. // Ibid. 2013. V. 38. № 5. P. 651; <https://doi.org/10.1002/prep.201200162>
9. Salganskaya M.V., Zaichenko A.Yu., Podlesniy D.N. et al. // Acta Astronaut. 2022; <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.08.039>
10. Аврашков В.Н., Метёлкина Е.С., Мецераков Д.В. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 4. С. 36.
11. Селезнев Р.К. // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2014. Т. 15. № 3. С. 4.
12. Салганский Е.А., Луценко Н.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 68; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030116>
13. Белобровина М.В., Сеньюшкин Н.С. // Актуальные пробл. авиации и космонавтики. 2013. Т. 1. № 9. С. 47.
14. Salgansky E.A., Lutsenko N.A. // Aerosp. Sci. Technol. 2021. V. 109. 106420; <https://doi.org/10.1016/j.ast.2020.106420>
15. Фролов С.М., Иванов В.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 68.
16. Михалкин В.Н., Сумской С.И., Тереза А.М. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2208009X>
17. Юрьев Б.П., Дудко В.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 17; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010174>
18. Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N. // Acta Astronaut. 2021. V. 181. P. 612; <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.09.048>
19. Гольдберг В.М., Ломакин С.М., Тодинова А.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 4. С. 790.
20. Sieradzka M., Mlonka-Mędrala A., Magdziarz A. // Fuel. 2022. V. 330. 125566; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125566>
21. Жуйков А.В., Глушков Д.О. // ХТТ. 2022. № 5. С. 45.
22. Назин Г.М., Дубихин В.В., Казаков А.И. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010125>
23. Shen H., Qiao H., Zhang H. // Chem. Eng. J. 2022. V. 450. 137905; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137905>
24. Ramirez-Gutierrez C.F., Lujan-Cabrera I.A., Valencia-Molina L.D. et al. // Mater. Today Commun. 2022. V. 33. 104188; <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104188>
25. Салганская М.В., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 1. С. 27.
26. Rabinovich O.S., Malinouski A.I., Kislov V.M. et al. // Combust. Theor. Model. 2016. V. 20. № 5. P. 877; <https://doi.org/10.1080/13647830.2016.1190034>
27. Miura K., Maki T. // Energy Fuels. 1998. V. 12. № 5. P. 864; <https://doi.org/10.1021/ef970212q>
28. Zhang J., Wang Z., Zhao R. et al. // Energies. 2020. V. 13. 3313; <https://doi.org/10.3390/en13133313>
29. Zhang J., Chen T., Wu J. et al. // Roy. Soc. Chem. Adv. 2014. V. 4. 17513; <https://doi.org/10.1039/c4ra01445f>
30. Vyazovkin S. // Molecules. 2020. V. 25. 2813; <https://doi.org/10.3390/molecules25122813>
31. Rao G., Feng W., Zhang J. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 135. № 4. P. 2447; <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7359-8>
32. Peng H.L., Chen L.P., Lu G.B. et al. // Hanneng Cailiao/Chinese J. Energetic Mater. 2016. V. 24. № 5. P. 497; <https://doi.org/10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.012>
33. Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 44.