

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 544.431+62-977
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-318-333>

Поступила в редакцию 04.04.2023
Received 04.04.2023

С. В. Василевич, Е. А. Шапорова, С. О. Стойко

Белорусская государственная академия авиации, Минск, Беларусь

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ
АВИАЦИОННЫХ МАСЕЛ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Аннотация. Обсуждаются результаты кинетического исследования термического разложения авиационных масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600 в условиях непрерывного нагрева с постоянной скоростью 5 К/мин до температуры 1 073 К. Для описания механизма реакции и определения макрокинетических параметров применялся интегральный метод. Установлено, что с феноменологической точки зрения усредненная реакция термоконверсии авиамасел в условиях опытов соответствует реакционной модели, описываемой уравнением реакции, ограниченной поверхностью (МС-8П), степенным законом (ТН-98), и модели, описываемой уравнением реакции, ограниченной трехмерной диффузией (ТН-600). При разделении усредненной реакции на две реакции (первая завершается при температуре 550–600 К, вторая – 638–655 К) определено, что первая реакция описывается уравнением реакции 2-го порядка (МС-8П), 1-го порядка (ТН-98) и уравнением реакции одномерной диффузии (ТН-600), а вторая – уравнением реакции 1-го порядка (три типа масла). При этом энергия активации первой реакции составила 99 кДж/моль (МС-8П), 145,6 кДж/моль (ТН-98) и 57,4 кДж/моль (ТН-600), значение предэкспоненциального фактора – 144 241 567 мин⁻¹ (МС-8П), 62 161 395 942 мин⁻¹ (ТН-98) и 236,16 мин⁻¹ (ТН-600). Энергия активации второй реакции равна 160 кДж/моль (МС-8П), 91,6 кДж/моль (ТН-98) и 127,1 кДж/моль (ТН-600), предэкспоненциальный фактор – 8,81 · 10¹¹ мин⁻¹ (МС-8П), 1,26 · 10⁴ мин⁻¹ (ТН-98) и 2,04 · 10⁸ мин⁻¹ (ТН-600). Показано, что использование этих значений энергии активации и предэкспоненциального фактора приводит к согласию расчетных значений степени разложения изученных образцов масла с экспериментальными в интервале значений степени разложения от 0 до 1.

Ключевые слова: термическая конверсия, авиационное масло, кинетика, механизм реакции, аррениусовские параметры

Для цитирования. Василевич, С. В. Исследование кинетики термической конверсии авиационных масел в неизотермических условиях / С. В. Василевич, Е. А. Шапорова, С. О. Стойко // Вест. Нац. акад. Наук Беларуси. Сер. химич. наук. – Т. 59, № 4. – С. 318–333. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-318-333>

S. V. Vasilevich, E. A. Shapороva, S. O. Stoyko

Belarusian State Aviation Academy, Minsk, Belarus

**STUDY OF THE KINETICS OF AVIATION OILS THERMAL CONVERSION
UNDER NON-ISOTHERMAL CONDITIONS**

Abstract. The paper discusses the results of a kinetic study of the thermal decomposition of MS-8P, TN-98, and TN-600 aviation oils under conditions of continuous heating at a constant rate of 5 K/min to a temperature of 1 073 K. An integral method was used to describe the reaction mechanism and determine the macrokinetic parameters. It has been established that, from a phenomenological point of view, the average reaction of aviation oils conversion under the experimental conditions corresponds to the reaction model described by the surface-limited reaction equation (MS-8P), the power law (TN-98) and the model described by the three-dimensional diffusion-limited reaction equation (TN-600). When dividing the averaged reaction into two reactions (the first is completed at a temperature of 550–600 K, the second at a temperature of 638–655 K), it is determined that the first reaction is described by the reaction equation of the 2nd order (MS-8P), the first order (TN-98) and the reaction equation of one-dimensional diffusion (TN-600), and the second - the reaction equation of the first order (three types

of oil). The activation energy of the first reaction was 99 kJ/mol (MS-8P), 145.6 kJ/mol (TN-98) and 57.4 kJ/mol (TN-600), the value of the pre-exponential factor was $144\,241\,567\text{ min}^{-1}$ (MS-8P), $62\,161\,395\,942\text{ min}^{-1}$ (TN-98) and 236.16 min^{-1} (TN-600). The activation energy of the second reaction is 160 kJ/mol (MS-8P), 91.6 kJ/mol (TN-98) and 127.1 kJ/mol (TN-600), the pre-exponential factor is $8.81 \cdot 10^{11}\text{ min}^{-1}$ (MS-8P), $1.26 \cdot 10^4\text{ min}^{-1}$ (TN-98) and $2.04 \cdot 10^8\text{ min}^{-1}$ (TN-600). It is shown that the use of these values of the activation energy and the pre-exponential factor leads to agreement between the calculated values of the degree of decomposition of the studied oil samples and the experimental ones in the range of values of the degree of decomposition from 0 to 1.

Keywords: thermal conversion, aviation oil, kinetics, reaction mechanism, Arrhenius parameters

For citation. Vasilevich S. V., Shaporova E. A., Stoyko S. O. Study of the kinetics of aviation oils thermal conversion under non-isothermal conditions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 4, pp. 318–333 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-318-333>

Введение. Авиационные масла – жидкости, применяемые для смазки двигателей и редукторов силовых установок летательных аппаратов [1]. Они работают при разных режимах трения, высоких температурах, нагрузках, скоростях, в контакте с различными конструкционными материалами, в условиях высокой аэрации.

Так, современные газотурбинные двигатели характеризуются жесткими условиями работы: высокие температуры – до 300 °С и выше, большие частоты вращения турбин – 12 000–20 000 мин⁻¹. Напряженность работы масла в таких условиях эксплуатации газотурбинных двигателей (ГТД) определяется количеством тепла, которое необходимо отвести от поверхностей трения деталей, и при прочих равных условиях характеризуется скоростью прокачивания масла через двигатель [2, 3].

Температура масла на входе в ГТД колеблется от 20 до 50 °С, а на выходе зависит от теплонпряженности двигателя, которая достигает 125 °С при полетах с дозвуковыми скоростями и 200 °С при скорости полета с числом Маха $M = 2$. Для исключения перегрева узлов трения масло непрерывно подводится к таким элементам двигателя, как подшипники, зубчатые колеса, контактные уплотнители и шлицевые соединения. При этом наиболее высокий уровень тепловыделения наблюдается в подшипниках роторов ГТД, воспринимающих осевую нагрузку [3, 4].

В процессе нагрева масел происходит их термическая конверсия, в результате чего меняются их физико-химические свойства. В этой связи представляется необходимым исследование кинетики термоконтверсии масел с целью выяснения механизма их термического превращения, а также влияния температур на скорость конверсии.

Целью данной работы было определение механизма реакции термического разложения авиационного масла, а также макрокинетических параметров (энергия активации и предэкспоненциальный фактор) с применением интегрального метода на примере масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600.

Описание методики эксперимента. Экспериментальное исследование разложения авиационных масел при неизотермических условиях выполнялось с использованием термогравиметрического метода при нагреве со скоростью 5 К/мин от комнатной температуры до 1 073 К в атмосфере углекислого газа.

Для проведения исследования разложения горючего материала с определением макрокинетических характеристик процесса конверсии применялась установка для дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) «Thermoscan-2» (USB, ТГА модификация).

В качестве исследуемого материала использовались авиационные масла МС-8П, ТУРБОНИКОЙЛ 98 (ТН-98) и ТУРБОНИКОЙЛ 600 (ТН-600), широко используемые в настоящее время в гражданской авиации Республики Беларусь.

Исследование проводилось следующим образом.

При изучении разложения масла в кювете термогравиметрического прибора помещалась навеска исследуемого вещества (318 мг) и подавался углекислый газ для вытеснения воздуха. Затем устанавливался режим нагрева с постоянной скоростью (5 К/мин) от температуры окружающей среды до 1 073 К. В процессе нагрева аппаратуры непрерывно снимались показания температуры и изменения массы образца через определенные промежутки времени (1,56 с).

Анализ экспериментальных данных термического разложения масла выполнялся на основе степени конверсии:

$$\alpha_m = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0}, \quad (1)$$

где m_0 и m_t – масса навески масла в начальный момент времени и в момент времени t соответственно, г.

На рис. 1 представлены графики изменения степени конверсии масел МС-8П (а), (b), ТН-98 (с), (d) и ТН-600 (е), (f) при непрерывном нагреве со скоростью 5 К/мин до 1 073 К.

В ходе замеров было снято 4 335 показаний температуры и потери массы масел при их нагреве в атмосфере углекислого газа.

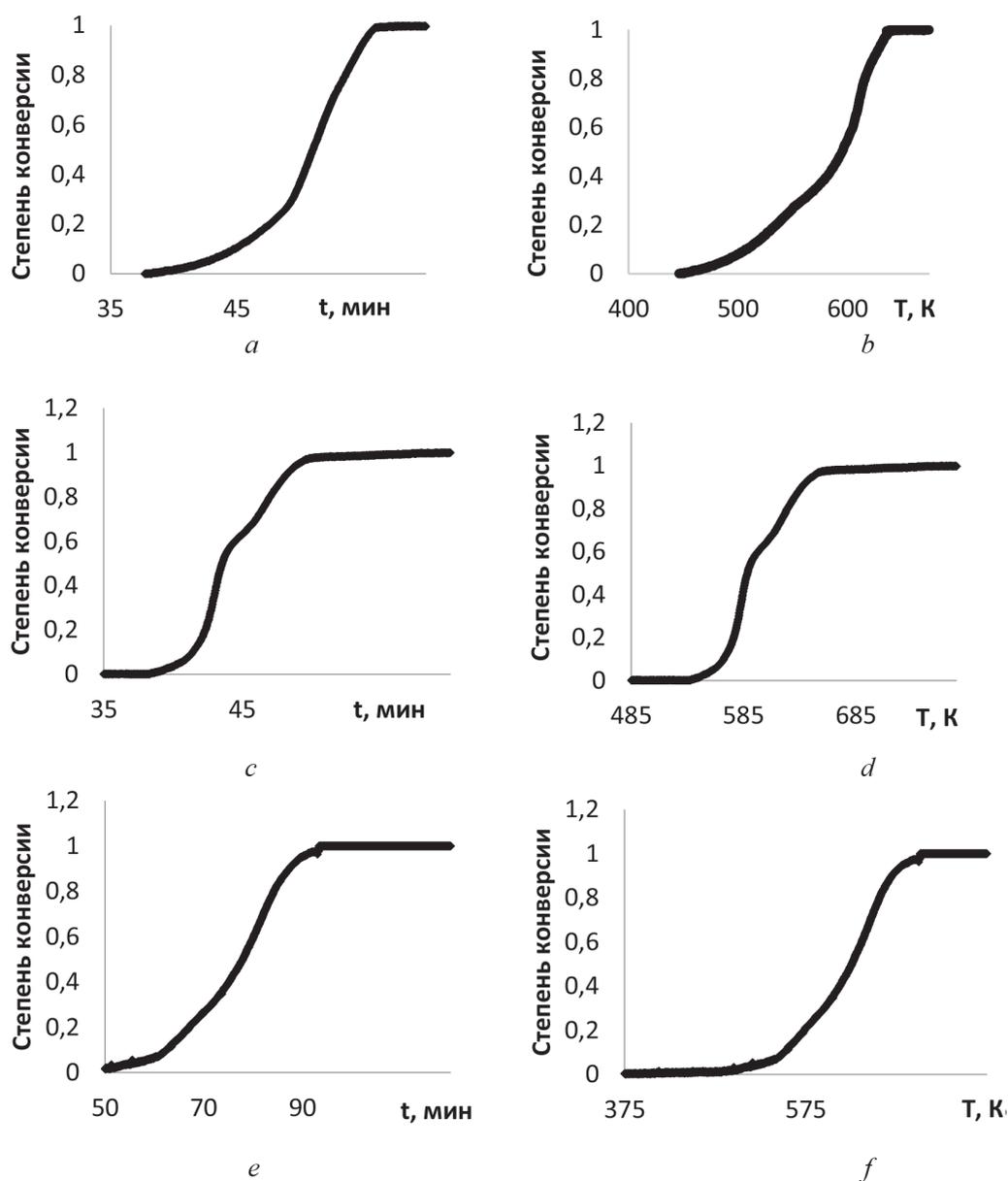


Рис. 1. Зависимость степени разложения масел МС-8П (а), (b), ТН-98 (с), (d) и ТН-600 (е), (f) от времени и температуры

Fig. 1. Dependence of the degree of decomposition of oils MS-8P (a), (b), TN-98 (c), (d) and TN-600 (e), (f) on time and temperature

Из рис. 1 видно, что заметное разложение масла МС-8П начинается при температуре примерно 425 К, масла ТН-98 – при температуре 475 К, масла ТН-600 – при температуре 505 К. Начиная с этой температуры степень разложения масел изменяется с ростом температуры почти по линейному закону. После достижения температуры примерно 600 К (для всех трех масел) наблюдается заметное изменение скорости разложения образцов. Это видно по наличию перегиба на кривых $\alpha - T$ и $\alpha - t$. Вероятно, перегиб характеризует момент изменения механизма реакции либо изменения макрокинетических параметров, что может быть вызвано вовлечением в реакционный процесс более стабильных компонентов масла.

Описание усредненной реакции. В связи со сложностью состава масел при рассмотрении усредненной реакции конверсии авиационных масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600 анализ кинетики разложения выполнялся на основании предположения, что термическое разложение включает ряд параллельных химических реакций, которые можно заменить некоторой формальной реакцией:



где k – константа скорости реакции термического разложения, мин^{-1} .

Такой подход сводит набор параллельных и последовательных реакций, в которых участвуют различные углеводороды, к некоторой единой химической реакции с константой скорости k и энергией активации E , представляющих эффективное разложение всей группы тяжелых углеводородов.

Указанное предположение позволяет использовать для анализа кинетики разложения масел методы исследования, применяемые в условиях нагрева с постоянной скоростью.

Известно несколько методов анализа разложения материала в условиях нагрева с постоянной скоростью. Среди наиболее известных – метод Киссинджера, Акахиры и Санозе [5, 6], метод Фриденмана [7], метод Флинна, Уолла и Озавы [8, 9], метод Коутса и Редферна [10] и метод Криадо [11].

В настоящей работе был использован интегральный метод [12–14], сущность которого заключается в следующем.

Константа скорости реакции термического разложения определяется по выражению:

$$k = \frac{g_i^*(\alpha_m)}{t}, \quad (3)$$

где $g_i^*(\alpha_m)$ – значение интегральной функции, рассчитанное по экспериментальному значению степени разложения; t – время реакции, мин.

В табл. 1 представлены интегральные функции $g(\alpha)$, соответствующие различным механизмам разложения исследуемого материала [5–20].

Для каждой модели реакции строится график зависимости логарифма константы скорости от величины обратной температуры ($\ln(k) = f(1/T)$). График, характеризуемый наилучшей линейной аппроксимацией, соответствует модели реакции, наиболее адекватно описывающей механизм конверсии. Значения энергии активации и предэкспоненты определяются из уравнения аппроксимации:

$$y = -a \cdot x + b,$$

где y и x – переменные величины; a – постоянный множитель при x ; b – свободный член уравнения.

Так как константа скорости определяется из уравнения Аррениуса ($k = A \cdot \text{Exp}(E/RT)$), линейная аппроксимация графика зависимости логарифма константы скорости от величины обратной температуры даст выражение $\ln(k) = \ln A - E/RT$.

Энергия активации E высчитывается путем умножения постоянного множителя a на значение R (универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К). Величина предэкспоненты A рассчитывается возведением числа e (число Эйлера) в степень, равную значению свободного члена уравнения аппроксимации.

В ходе исследований было выявлено, что общая усредненная реакция термического разложения исследуемых масел наиболее точно описывается следующими законами:

МС-8П – законом R_2 (модель реакции, ограниченной поверхностью);

ТН-98 – степенным законом P_1 ;

ТН-600 – законом D_3 (модель реакции, ограниченной трехмерной диффузией).

Таблица 1. Интегральные кинетические функции, соответствующие различным механизмам химических реакций

Table 1. Integral kinetic functions corresponding to various mechanisms of chemical reactions

Модель реакции	Обозначение	$g(\alpha)$
Степенной закон	P_1	α
Степенной закон	$P_{3/2}$	$\alpha^{2/3}$
Степенной закон	P_2	$\alpha^{1/2}$
Степенной закон	P_3	$\alpha^{1/3}$
Степенной закон	P_4	$\alpha^{1/4}$
Аврами–Ерофеев	$A_{3/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Аврами–Ерофеев	A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Аврами–Ерофеев	A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Аврами–Ерофеев	A_4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Проут–Томкинс	B_1	$\ln[\alpha / (1-\alpha)]$
Поверхность	R_2	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
Объем	R_3	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
Одномерная диффузия	D_1	α^2
Двумерная диффузия	D_2	$(1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha) + \alpha$
Трехмерная диффузия	D_3	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
Реакция 1-го порядка	F_1	$-\ln(1-\alpha)$
Реакция 2-го порядка	F_2	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
Реакция 3-го порядка	F_3	$[(1-\alpha)^{-2} - 1] / 2$

На рис. 2 представлены графики зависимости логарифма константы скорости реакции, установленные при использовании интегрального метода для случаев модели реакции, ограниченной поверхностью (а), степенного закона P_1 (b) и модели реакции, ограниченной диффузией (c) от обратной величины температуры.

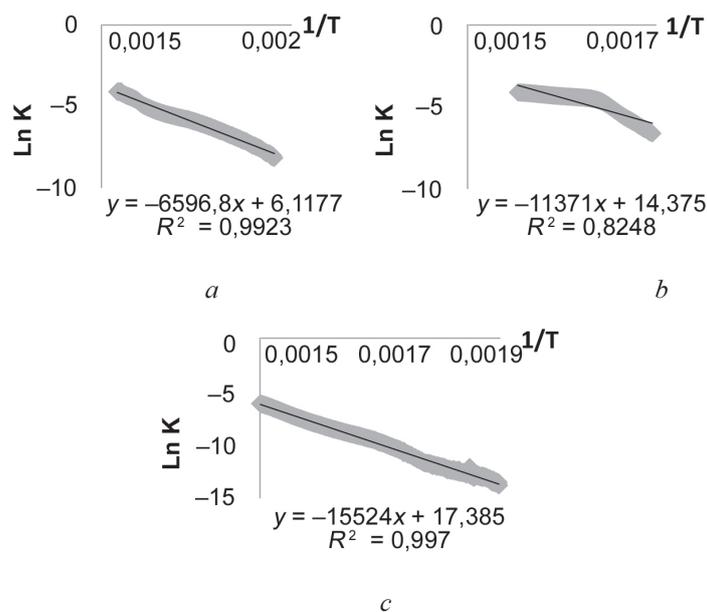


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости термического разложения масла МС-8П (а), ТН-98 (b) и ТН-600 (c) от величины обратной температуры

Fig. 2. Dependence of the logarithm of the rate constant of thermal decomposition of oil MS-8P (a), TN-98 (b) and TN-600 (c) on the value of the return temperature

Для масла МС-8П выражение для степени конверсии рассматриваемых масел имеет вид:

$$a_c = 1 - (1 - kt)^2. \quad (4)$$

Уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -6\,596,8 \cdot x + 6,1177. \quad (5)$$

Постоянный множитель равен (по модулю) 6 596,8. Тогда энергия активации определяется следующим образом: $E = 6\,596,8 \cdot 8,314 = 54\,845,8$ Дж/моль.

Свободный член уравнения равен 6,1177. Предэкспонента определяется как $A = e^{6,1177} = 453,8197$ мин⁻¹.

Выражение для константы скорости усредненной реакции термического разложения авиационного масла МС-8П выглядит следующим образом:

$$k = 453,8197 \cdot \text{Exp}(-54\,845,8 / RT). \quad (6)$$

Таким же образом определялись значения энергии активации и предэкспоненты для масел ТН-98 и ТН-600.

Для масла ТН-98 выражение для степени конверсии рассматриваемых масел имеет вид:

$$a_c = kt, \quad (7)$$

уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -1\,1371 \cdot x + 14,375. \quad (8)$$

$E = 11\,371 \cdot 8,314 = 94\,538,5$ Дж/моль. $A = e^{14,375} = 1\,749\,778,9$ мин⁻¹.

Выражение для константы скорости усредненной реакции термического разложения авиационного масла ТН-98 имеет следующий вид:

$$k = 1\,749\,778,9 \cdot \text{Exp}(-94\,538,5 / RT) \quad (9)$$

Для масла ТН-600 для степени конверсии рассматриваемых масел применяется следующее выражение:

$$\alpha_c = 1 - (1 - \sqrt{kt})^3 \quad (10)$$

Уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -15\,524 \cdot x + 17,385. \quad (11)$$

$E = 15\,524 \cdot 8,314 = 129\,066,5$ Дж/моль. $A = e^{17,385} = 35\,498\,465$ мин⁻¹.

Выражение для константы скорости усредненной реакции термического разложения авиационного масла ТН-600 выглядит следующим образом:

$$k = 35\,498\,465 \cdot \text{Exp}(-129\,066,5 / RT). \quad (12)$$

На рис. 3 приведены сравнительные графики зависимости степени конверсии авиационных масел МС-8П (a), (b), ТН-98 (c), (d) и ТН-600 (e), (f) от времени и температуры.

Экспериментально полученные значения степени конверсии сравнивались с данными, рассчитанными с использованием описанных выше формул. Оценка применимости формул осуществлялась сравнением значений относительных среднеквадратических отклонений (СКО). Относительное СКО определялось по формуле:

$$\delta = \frac{\sigma}{\alpha_{max} - \alpha_{min}}, \quad (13)$$

где σ – СКО, определяемое по формуле (14); α_{max} – наибольшее значение степени конверсии в массиве данных; α_{min} – наименьшее значение степени конверсии в массиве данных.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\alpha_{i,c} - \alpha_{i,m})^2}, \quad (14)$$

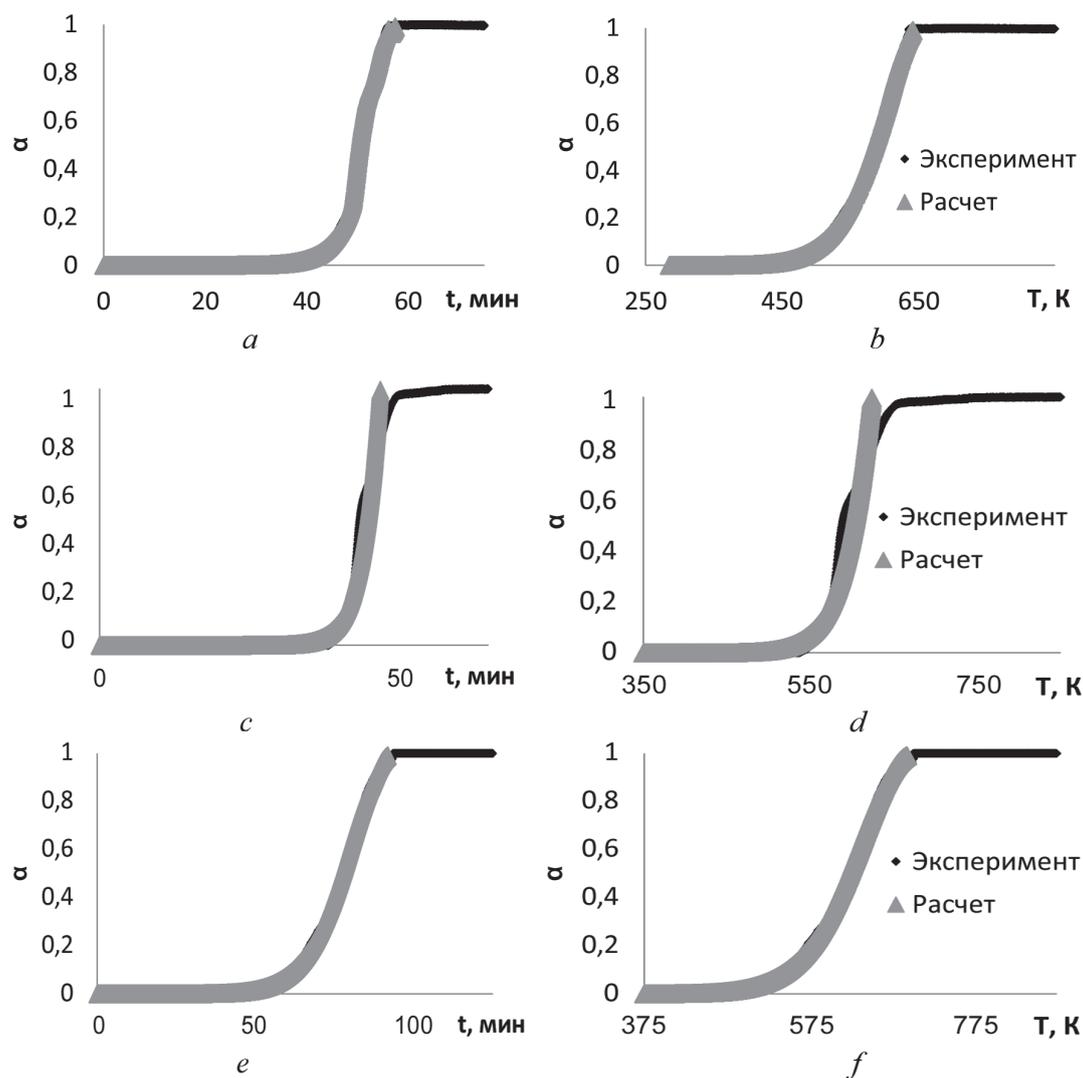


Рис. 3. Сравнительные графики изменения степени конверсии авиационных масел МС-8П (а), (б), ТН-98 (с), (д) и ТН-600 (е), (ф) от времени и температуры

Fig. 3. Comparative graphs of changes in the degree of conversion of aviation oils MS-8P (a), (b), TN-98 (c), (d) and TN-600 (e), (f) from time and temperature

где n – количество экспериментальных точек; $\alpha_{i,c}$ – расчетное значение степени конверсии; $\alpha_{i,m}$ – измеренное значение степени конверсии.

Было определено, что относительное СКО экспериментальных значений степени конверсии от рассчитанных по уравнению для усредненной реакции составило: для масла МС-8П – 0,0205 (2,05 %); для масла ТН-98 – 0,0435 (4,35 %); для масла ТН-600 – 0,00883 (0,88 %).

Диапазон применимости формул (4) – (12) по температуре: 293–638 К (МС-8П); 293–622 К (ТН-98); 293–678 К (ТН-600).

Диапазон применимости формул (4) – (12) по времени разложения: 0–55 мин (МС-8П); 0–47 мин (ТН-98); 0–88 мин (ТН-600).

Описание отдельных реакций. Как видно из рис. 1, график изменения степени конверсии авиационного масла МС-8 характеризуется наличием перегиба, соответствующего температуре 550 К (для масла МС-8П), 600 К (для масла ТН-98) и 575 (для масла ТН-600).

Для более точного математического описания процесса термоконверсии масел общая усредненная реакция была рассмотрена как две усредненные реакции, протекающие независимо друг от друга.

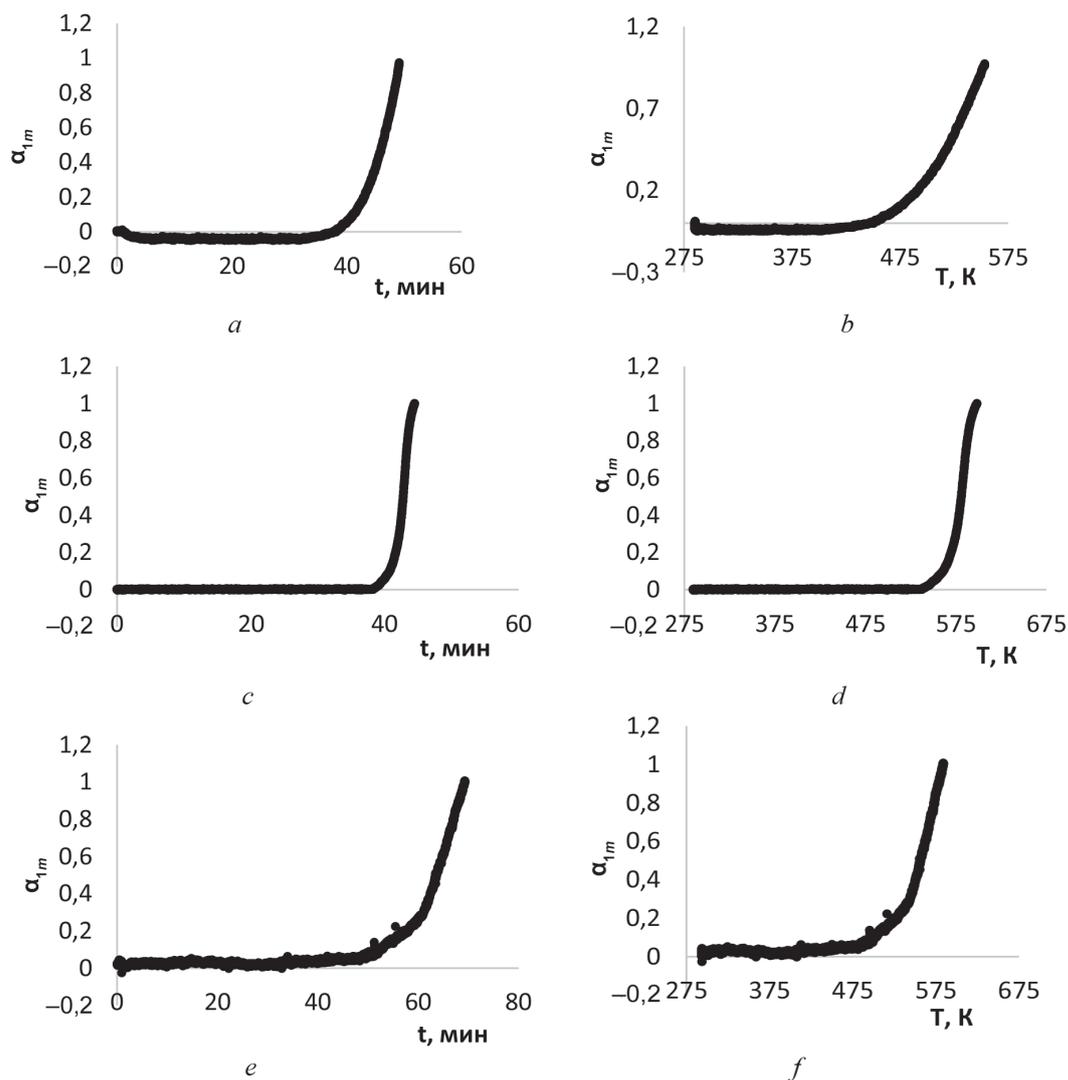


Рис. 4. Зависимость степени конверсии (первой реакции) авиационных масел МС-8П (а), (b), ТН-98 (с), (d) и ТН-600 (е), (f) от времени и температуры

Fig. 4. Dependence of the degree of conversion (first reaction) of aviation oils MS-8P (a), (b), TN-98 (c), (d) and TN-600 (e), (f) on time and temperature

Первая завершается при температуре 550 К (масло МС-8П), 600 К (масло ТН-98) и 575 К (масло ТН-600), вторая – при температуре 638 К (масло МС-8П), 655 К (масло ТН-98) и 685 К (масло ТН-600).

Для этого вначале были определены значения степени конверсии для первой реакции:

$$\alpha_{1m} = \frac{\alpha_m}{\alpha_1^*}, \tag{15}$$

где α_1^* – степень конверсии масла, соответствующая перегибу на графике (завершению первой реакции).

Для масла МС-8П: $\alpha_1^* = 0,35$; для масла ТН-98: $\alpha_1^* = 0,55$; для масла ТН-600: $\alpha_1^* = 0,25$.

Графики зависимости степени конверсии от времени и от температуры для первой реакции разложения масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600 приведены на рис. 4.

Было определено, что процесс термического разложения авиационного масла МС-8П наиболее точно описывается уравнением реакции 2-го порядка:

$$\alpha_{1c} = 1 - (1 / (1 + k_1 t)). \tag{16}$$

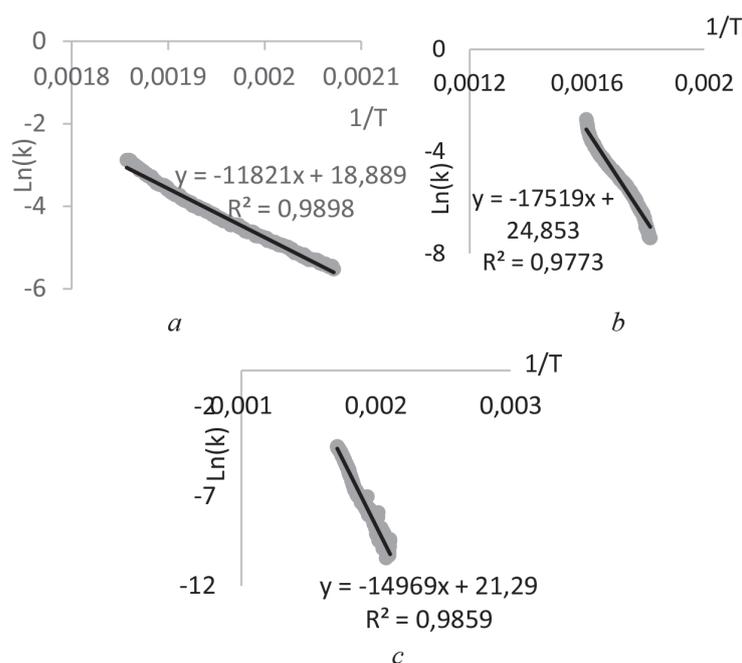


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости первой реакции термического разложения масла МС-8П (а), ТН-98 (b) и ТН-600 (с) от величины обратной температуры

Fig. 5. Dependence of the logarithm of the rate constant of the first reaction of thermal decomposition of oil MS-8P (a), TN-98 (b) and TN-600 (c) on the reciprocal temperature

Термическое разложение авиационного масла ТН-98 наиболее точно соответствует уравнению реакции 1-го порядка:

$$\alpha_{1c} = 1 - \text{Exp}(-k_1 t). \quad (17)$$

Для случая термического разложения авиационного масла ТН-600 наиболее точно подходит уравнение одномерной диффузии:

$$\alpha_{1c} = (k_1 t)^{1/2}. \quad (18)$$

На рис. 5 представлены графики зависимости логарифма константы скорости первой реакции разложения масел МС-8П (а), ТН-98 (b) и ТН-600 (с), установленные при использовании интегрального метода для случая реакции 2-го порядка (для масла МС-8П), реакции 1-го порядка (для масла ТН-98) и реакции одномерной диффузии (для масла ТН-600) от обратной величины температуры.

Для масла МС-8П уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -11\,821 \cdot x + 18,889. \quad (19)$$

$$E = 11\,821 \cdot 8,314 = 98\,280 \text{ Дж/моль}, A = e^{18,889} = 159\,730\,727 \text{ мин}^{-1}.$$

Выражение константы скорости первой реакции термического разложения масла имеет следующий вид:

$$k_1 = 159\,730\,727 \cdot \text{Exp}(-98\,280 / RT). \quad (20)$$

Уравнение аппроксимации для масла ТН-98 выглядит следующим образом:

$$y = -17\,519 \cdot x + 24,853. \quad (21)$$

$$E = 17\,519 \cdot 8,314 = 145\,653 \text{ Дж/моль}, A = e^{20,759} = 62\,161\,395\,942 \text{ мин}^{-1}.$$

Константу скорости первой реакции термического разложения масла можно выразить так:

$$k_1 = 62\,161\,395\,942 \cdot \text{Exp}(-145\,653 / RT). \quad (22)$$

Для масла ТН-600 уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -14\,969 \cdot x + 21,29. \quad (23)$$

$$E = 14\,969 \cdot 8,314 = 124\,452 \text{ Дж/моль}, A = e^{21,29} = 1\,762\,501\,599 \text{ мин}^{-1}.$$

Выражения для константы скорости первой реакции термического разложения масла имеют следующий вид:

$$k_1 = 1\,762\,501\,599 \cdot \text{Exp}(-124\,452 / RT). \quad (24)$$

Значение степени конверсии второй реакции определялось следующим образом:

$$\alpha_{2m} = (\alpha_m - \alpha_{1c} \cdot \alpha_1^*) / (1 - \alpha_1^*). \quad (25)$$

Графики зависимости степени конверсии от времени и от температуры для второй реакции термического разложения масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600 приведены на рис. 6.

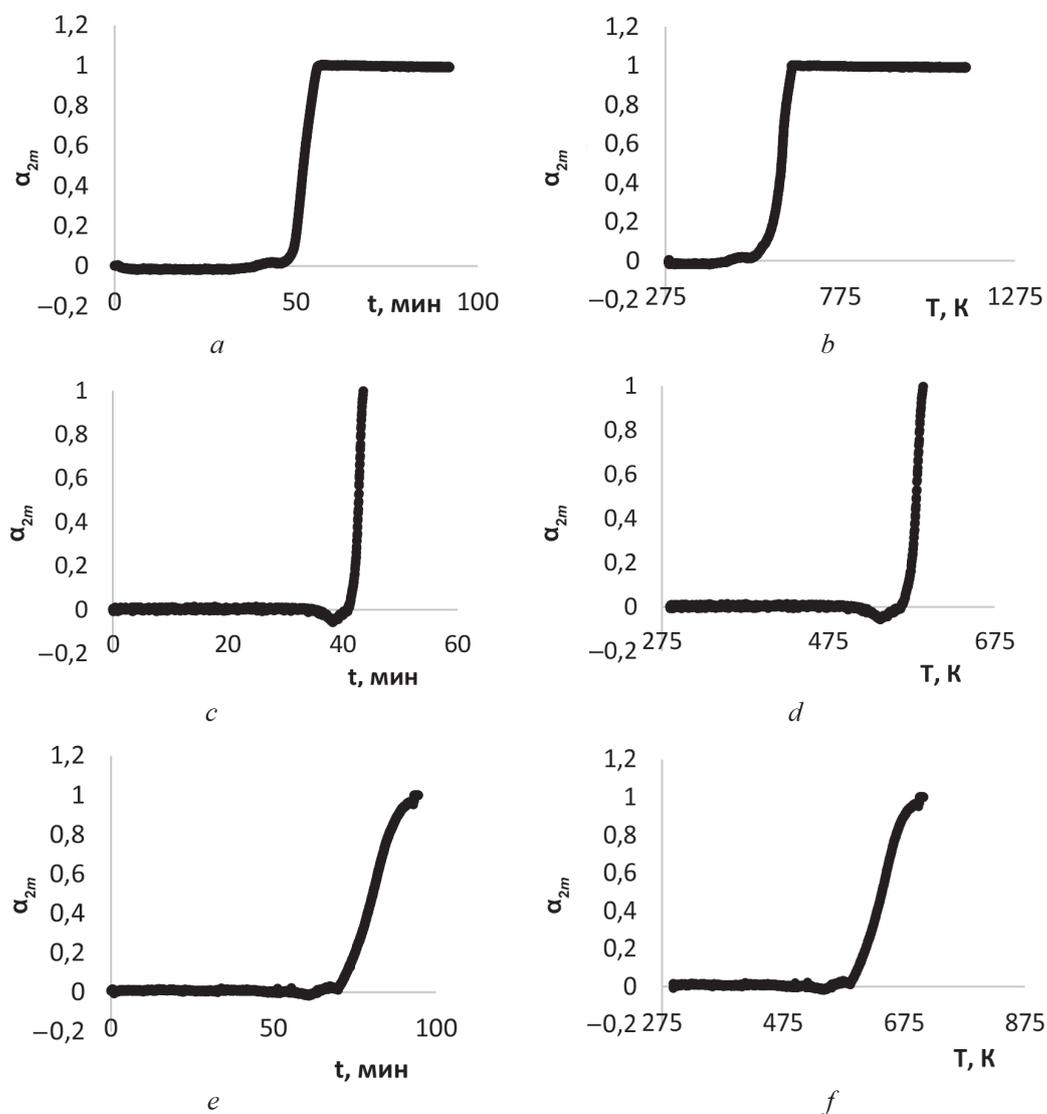


Рис. 6. Зависимость степени конверсии (второй реакции) авиационных масел МС-8П (а), (б), ТН-98 (с), (д) и ТН-600 (е), (ф) от времени и температуры

Fig. 6. Dependence of the degree of conversion (second reaction) of aviation oils MS-8P (a), (b), TN-98 (c), (d) and TN-600 (e), (f) on time and temperature

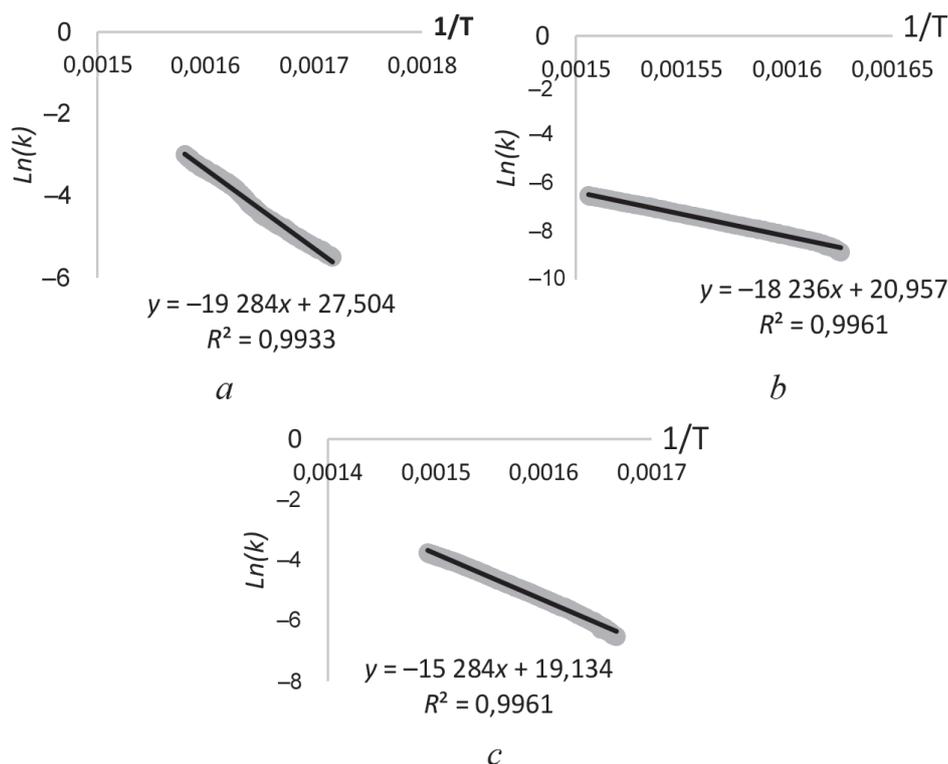


Рис. 7. Зависимость логарифма константы скорости второй реакции термического разложения авиационных масел МС-8П (а), ТН-98 (b) и ТН-600 (с) от величины обратной температуры

Fig. 7. Dependence of the logarithm of the rate constant of the second reaction of thermal decomposition of aviation oils MS-8P (a), TN-98 (b) and TN-600 (c) on the reciprocal temperature

Вторая реакция (для всех трех масел) наиболее точно описывается уравнением реакции 1-го порядка:

$$\alpha_{2c} = 1 - e^{-k_2 t}. \quad (26)$$

На рис. 7 представлены графики зависимости логарифма константы скорости второй реакции термического разложения масел МС-8П (а), ТН-98 (b) и ТН-600 (с), установленные при использовании интегрального метода для случая реакции 1-го порядка, от обратной величины температуры.

В случае использования масла МС-8П уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -19\,284 \cdot x + 27,504. \quad (27)$$

$$E = 19\,284 \cdot 8,314 = 160\,327 \text{ Дж/моль}, A = e^{27,504} = 8,807 \cdot 10^{11} \text{ мин}^{-1}.$$

Константа скорости второй реакции термического разложения масла вычисляется по формуле:

$$k_2 = 8,807 \cdot 10^{11} \cdot \text{Exp}(-160\,327 / RT). \quad (28)$$

Уравнение аппроксимации для масла ТН-98:

$$y = -18\,236 \cdot x + 20,957. \quad (29)$$

$$E = 18\,236 \cdot 8,314 = 151\,614 \text{ Дж/моль}, A = e^{25,052} = 75\,848\,214\,304 \text{ мин}^{-1}.$$

Выражение для константы скорости второй реакции термического разложения масла имеет следующий вид:

$$k_2 = 75\,848\,214\,304 \cdot \text{Exp}(-151\,614 / RT). \quad (30)$$

Для случая масла ТН-600 уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -15\,284 \cdot x + 19\,134. \quad (31)$$

$$E = 15\,284 \cdot 8,314 = 127\,071,2 \text{ Дж/моль}, A = e^{19,134} = 204\,075\,381,4 \text{ мин}^{-1}.$$

Выражение константы скорости второй реакции термического разложения масла:

$$k_2 = 204\,075\,381,4 \cdot \text{Exp}(-127\,071,2 / RT). \quad (32)$$

Видно, что энергия активации второй реакции больше энергии активации первой. Это можно объяснить, тем, что первая реакция характеризует термическим разложением менее стабильных компонентов масел, а вторая реакция – более стабильных.

Полное уравнение, описывающее термоконверсию масел с учетом обеих реакций, имеет следующий вид:

$$\alpha_c = \alpha_1^* \cdot \alpha_{1c} + (1 - \alpha_1^*) \cdot \alpha_{2c}. \quad (33)$$

С учетом полученных экспериментальных данных итоговые выражения для степени конверсии (без учета разделения реакции на первую и вторую, отдельно для каждой реакции и полное уравнение с учетом разделения реакции) конверсии исследованных авиационных масел и констант скорости приведены в табл. 2.

Таблица 2. Выражения для степени конверсии авиационных масел и констант скорости

Table 2. Equations for the degree of conversion of aviation oils and rate constants

Наименование масла	Выражение для степени конверсии	Выражение для константы скорости, мин ⁻¹
Без учета разделения реакции на первую и вторую		
МС-8П	$\alpha_c = 1 - (1 - kt)^2$	$k = 453,8197 \cdot \text{Exp}(-54\,845,8 / RT)$
ТН-98	$\alpha_c = kt$	$k = 1\,749\,778,9 \cdot \text{Exp}(-94\,538,5 / RT)$
ТН-600	$\alpha_c = 1 - (1 - \sqrt{kt})^3$	$k = 35\,498\,465 \cdot \text{Exp}(-129\,066,5 / RT)$
С учетом разделения реакции (первая реакция)		
МС-8П	$\alpha_{1c} = 1 - (1 / (1 + k_1t))$	$k_1 = 159\,730\,727 \cdot \text{Exp}(-98\,280 / RT)$
ТН-98	$\alpha_{1c} = 1 - e^{-k_1t}$	$k_1 = 62\,161\,395\,942 \cdot \text{Exp}(-145\,653 / RT)$
ТН-600	$\alpha_{1c} = (k_1t)^{1/2}$	$k_1 = 1\,762\,501\,599 \cdot \text{Exp}(-124\,452 / RT)$
С учетом разделения реакции (вторая реакция)		
МС-8П	$\alpha_{2c} = 1 - e^{-k_2t}$	$k_2 = 8,807 \cdot 10^{11} \cdot \text{Exp}(-160\,327 / RT)$
ТН-98		$k_2 = 1\,263\,308\,613 \cdot \text{Exp}(-151\,614 / RT)$
ТН-600		$k_2 = 204\,075\,381,4 \cdot \text{Exp}(-127\,071,2 / RT)$
Полное уравнение (с учетом разделения реакции на первую и вторую)		
МС-8П	$\alpha_c = 0,35 \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + k_1t}\right) + 0,65 \left(1 - e^{-k_2t}\right)$	$k_1 = 144\,241\,567 \cdot \text{Exp}(-99\,011 / RT)$ $k_2 = 8,807 \cdot 10^{11} \cdot \text{Exp}(-160\,327 / RT)$
ТН-98	$\alpha_c = 0,55 \cdot \left(1 - e^{-k_1t}\right) + 0,45 \left(1 - e^{-k_2t}\right)$	$k_1 = 62\,161\,395\,942 \cdot \text{Exp}(-145\,653 / RT)$ $k_2 = 75\,848\,214\,304 \cdot \text{Exp}(-151\,614 / RT)$
ТН-600	$\alpha_c = 0,25 \cdot \left((k_1t)^{1/2}\right) + 0,75 \left(1 - e^{-k_2t}\right)$	$k_1 = 1\,762\,501\,599 \cdot \text{Exp}(-124\,452 / RT)$ $k_2 = 204\,075\,381,4 \cdot \text{Exp}(-127\,071,2 / RT)$

На рис. 8 приведены сравнительные графики изменения степени конверсии авиационных масел МС-8П (a), (b), ТН-98 (c), (d) и ТН-600 (e), (f). Темная линия – экспериментальные данные, светлая – значения, полученные расчетным путем с помощью уравнения (33).

Диапазон применимости формулы (33) по температуре: 293–775 К (МС-8П); 293–775 К (ТН-98); 293–775 К (ТН-600).

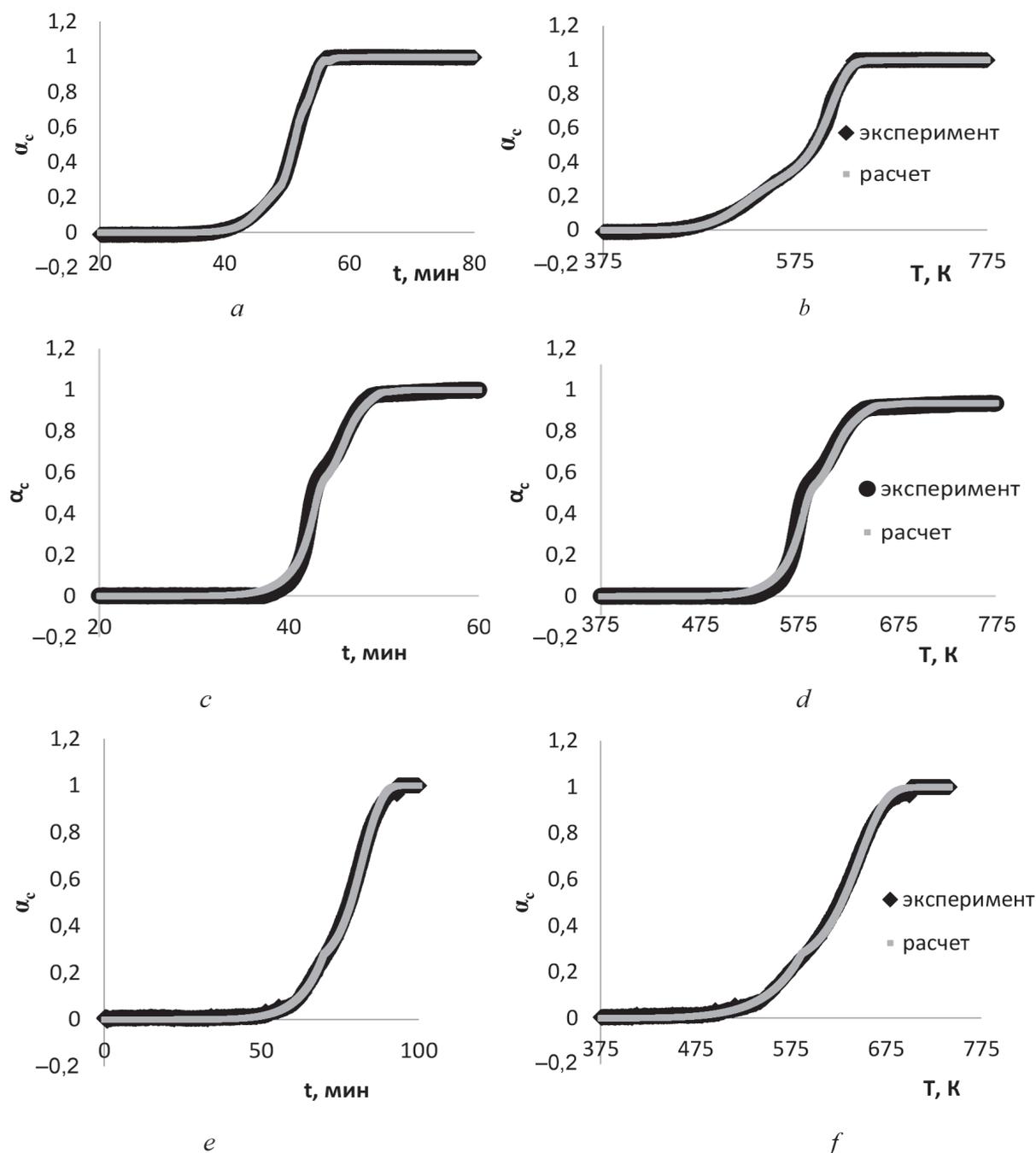


Рис. 8. Сравнительные графики изменения степени конверсии масел МС-8П (а), (б), ТН-98 (с), (д) и ТН-600 (е), (ф) от времени и от температуры

Fig. 8. Comparative graphs of changes in the degree of conversion of oils MS-8P (a), (b), TN-98 (c), (d) and TN-600 (e), (f) over time and temperature

Диапазон применимости формулы (33) по времени разложения: 0–80 мин (МС-8П); 0–60 мин (ТН-98); 0–100 мин (ТН-600).

Рассчитанное с помощью уравнений (13) и (14) относительное СКО экспериментальных значений степени конверсии масла МС-8П от рассчитанных составило 0,0084, или 0,84 % (в 2,4 раза ниже, чем при расчете для усредненной формальной реакции); масла ТН-98 – 0,00803, или 0,803 % (в 5,4 раза ниже, чем при расчете для усредненной формальной реакции; масла ТН-600 – 0,00876, или 0,876 % (в 1,01 раза ниже, чем при расчете для усредненной формальной реакции).

Дополнительным преимуществом разделения реакции по отношению к усредненной формальной реакции является более широкий диапазон применимости полученных формул, описывающих кинетику процесса термического разложения исследуемых масел.

Представленные результаты исследования кинетики термического разложения масла при неизотермических условиях показали, что в отличие от усредненного механизма реакции разделение его на отдельные независимые реакции позволяет значительно повысить точность расчетной модели, а также выявить некоторые особенности химической термодинамики исследуемого процесса. В частности, различие между скоростями стадий термоконверсии некоторых сложных органических веществ (например, пиролиз древесины) может быть объяснено в том числе и тем, что одна стадия, протекающая при более низкой температуре, сопровождается поглощением тепла, а вторая (высокотемпературная) – выделением.

Следует отметить, что в данной работе реакции термоконверсии авиационных масел описаны с помощью формальных усредненных реакций. Точки перегибов, которые характеризуют завершение первой реакции и начало второй, могут возникать при температурах, несколько отличающихся от указанных в статье (в зависимости от внешних условий, таких как давление в реакционной зоне, состав атмосферы, в которой происходит конверсия, наличие катализаторов или ингибиторов и др.). Особенности работы не позволили найти ответ на ряд очень важных вопросов. В частности, не ясно, какую роль играет кислород, присутствующий в реакционной зоне разложения масел, как меняется вклад отдельных компонентов в суммарное разложение масел с изменением температуры? Для того чтобы ответить на эти вопросы, необходимо провести детальное исследование термического разложения отдельных компонентов авиационных масел. Однако в настоящее время решение данной проблемы затруднительно в связи с тем, что авиационные масла представляют смесь из десятков компонентов, механизмы разложения которых изучены не достаточно. Это указывает на то, что результаты, установленные в работе, имеют ограниченное значение, а исследование по обозначенной тематике будут продолжены.

Список использованных источников

1. Авиация: энциклопедия / гл. ред. Г. П. Свищев. – М.: Большая Рос. Энцикл., 1994. – 735 с.
2. Коняев, Е. А. Химмотология авиационных масел и гидравлических жидкостей / Е. А. Коняев, М. Л. Немчиков. – М.: МГТУ ГА, 2008. – 81 с.
3. Новиков, Д. К. Опоры и уплотнения авиационных двигателей и энергетических установок / Д. К. Новиков, С. В. Факлеев. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2011. – 124 с.
4. Масла, смазки и специальные жидкости / сост.: В. Ф. Данилов [и др.]. – Елабуга: Изд-во фил. К(П)ФУ, 2013. – 216 с.
5. Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H. E. Kissinger // *Anal. Chem.* – 1957. – Vol. 29, № 11. – P. 1702–1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
6. Akahira, T. Transactions of Joint Convention of Four Electrical Institutes, Paper № 246, 1969 Research Report Chiba Institute of Technology / T. Akahira, T. Sunose // *J. Sci. Educ. Technol.* – 1971. – Vol. 16. – P. 22–31.
7. Friedman, H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H. Friedman // *J. Polym. Sci., Part C.* – 1964. – Vol. 6, iss. 1. – P. 183–195. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
8. Flynn, J. H. A quick, direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data / J. H. Flynn, L. A. Wall // *Polym. Lett.* – 1966. – Vol. 4, iss. 5. – P. 323–328. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>
9. Ozawa, T. A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozawa // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1965. – Vol. 38, № 11. – P. 1881–1886. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
10. Coats, A. W. Kinetics parameters from thermogravimetric data / A. W. Coats, J. P. Redfern // *Nature.* – 1964. – Vol. 201, № 4914. – P. 68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
11. Criado, J. V. Kinetic analysis of DTA data from master curves / J. V. Criado // *Thermochim. Acta.* – 1978. – Vol. 24, № 1. – P. 186–189. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(78\)85151-x](https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x)
12. An innovate method of thermogravimetric data analysis / M. V. Malko [et al] // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2021. – Т. 64, вып. 3. – С. 24–32. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216403.6348>
13. Василевич, С. В. Определение энергии активации термической конверсии топлива на примере авиационного керосина / С. В. Василевич, М. В. Малько, Е. А. Шапорова // *Авиац. вестн.* – 2021. – № 4. – С. 8–14.
14. Formal kinetic approaches to the description of thermal decomposition of materials – problems of parameter identification and results interpretation: A brief review / A. V. Mitrofanov [et al.] // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2022. – Т. 65, вып. 7. – С. 6–16. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226507.6579>

15. Vyazovkin, S. Model-free and Model-fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data. / S. Vyazovkin, Ch. A. Wight // *Thermoch. Acta*. – 1999. – Vol. 340–341. – P. 53–68. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(99)00253-1)
16. Han, Yu. Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics [Electronic Resource]: Theses and Dissertations-Mechanical Engineering Thesis / Yu. Han. – Lexington, Kentuki, USA, 2014. – Mode of access: <https://core.ac.uk/download/pdf/232563059.pdf>. – Date of access: 09.03.2023.
17. Ebrahimi-Kahrizangi, R. Evaluation of reality of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA / R. Ebrahimi-Kahrizangi, M. H. Abbasi // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2008. – Vol. 18, iss. 1. – P. 217–221. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(08\)60039-4](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(08)60039-4)
18. Козлов, А. Н. Кинетический анализ термохимической конверсии твердых топлив / А. Н. Козлов, Д. А. Свищев, Г. И. Худякова, А. Ф. Рыжков // *Химия твердого топлива*. – 2017. – № 4. – С. 12–21.
19. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis / R. L. Braun [et al.] // *Energy & Fuels*. – 1991. – Vol. 5, iss. 5. – P. 192–204. <https://doi.org/10.1021/ef00025a033>

References

1. Svishchev G. P. (ed.). *Aviation: Encyclopedia*. Moscow, Great Russian Encyclopedia, 1994. 735 p. (in Russian).
2. Konyaev E. A., Nemchikov M. L. *Himnotology of aviation oils and hydraulic fluids*. Moscow, Moscow State Technical University of Civil Aviation, 2008. 81 p. (in Russian).
3. Novikov D. K., Fakleev S. V. *Supports and seals for aircraft engines and power plants*. Samara, Publishing house of Samara State Aerospace University, 2011. 124 p. (in Russian).
4. Danilov V. F., Litvinenko A. N., Akhsanov M. M., Timerbaev R. M. (compilers). *Oils, lubricants and special liquids*. Elabuga, Publishing House of the Branch of K(P)FU, 2013. 216 p. (in Russian).
5. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 1957, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
6. Akahira T., Sunose T. Transactions of Joint Convention of Four Electrical Institutes, Paper № 246, 1969 Research Report Chiba Institute of Technology. *Journal of Science Education and Technology*, 1971, vol. 16, pp. 22–31.
7. Friedman H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1964, vol. 6, no. 1, pp. 183–195. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
8. Flynn J. H., Wall L. A. A quick, direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1966, vol. 4, iss. 5, pp. 323–328. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>
9. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, vol. 38, no. 11, pp. 1881–1886. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
10. Coats A. W., Redfern J. P. Kinetics parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 1964, vol. 201, no. 4914, pp. 68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
11. Criado J. V. Kinetic analysis of DTA data from master curves. *Thermochimica Acta*, 1978, vol. 24, no. 1, pp. 186–189. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(78\)85151-x](https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x)
12. Malko M. V., Vasilevich S. V., Mitrofanov A. V., Mizonov V. E. An innovate method of thermogravimetric data analysis. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya = ChemChemTech*, 2021, vol. 64, iss. 3, pp. 24–32. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216403.6348>
13. Vasilevich S. V., Malko M. V., Shaporova E. A. Determination of the activation energy of thermal conversion of fuel on the example of aviation kerosene. *Aviatsionnyi vestnik = Aviation Bulletin*, 2021, no. 4, pp. 8–14 (in Russian).
14. Mitrofanov A. V., Mizonov V. E., Malko M. V., Vasilevich S. V., Zarubin Z. V. Formal kinetic approaches to the description of thermal decomposition of materials – problems of parameter identification and results interpretation: A brief review. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya = ChemChemTech*, 2022, vol. 65, iss. 7, pp. 6–16. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226507.6579>
15. Vyazovkin S., Wight Ch. A. Model-free and Model-fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data. *Thermochimica Acta*, 1999, vol. 340–341, pp. 53–68. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(99)00253-1)
16. Han Yu. *Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics*. Theses and Dissertations-Mechanical Engineering Thesis. Lexington, Kentuki, USA, 2014. Available at: <https://core.ac.uk/download/pdf/232563059.pdf>
17. Ebrahimi-Kahrizangi R., Abbasi M.H. Evaluation of reality of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, vol. 18, iss. 1, pp. 217–221. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(08\)60039-4](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(08)60039-4)
18. Kozlov A. N., Svishchev D. A., Khudyakova G. I., Ryzhkov A. F. Kinetic analysis of thermochemical conversion of solid fuels. *Himija tverdogo topliva = Chemistry of solid fuel*, 2017, vol. 51, no. 4, pp. 205–213. <https://doi.org/10.3103/s0361521917040061>
19. Braun R. L., Burnham A. K., Reynolds J. G., Clarkson J. E. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis. *Energy & Fuels*, 1991, vol. 5, iss. 5, pp. 192–204. <https://doi.org/10.1021/ef00025a033>

Информация об авторах

Василевич Сергей Владимирович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Белорусская государственная академия авиации (ул. Уборевича, 77, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svasilevich@yandex.ru

Шапорова Елена Анатольевна – кандидат химических наук, заведующий аспирантурой. Белорусская государственная академия авиации (ул. Уборевича, 77, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: elena.telushenko@gmail.com

Стойко Сергей Олегович – научный сотрудник. Белорусская государственная академия авиации (ул. Уборевича, 77, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sergey_14_95@mail.ru

Information about the authors

Vasilevich Siarhei V. – Ph. D. (Engineering), Leader Research. Belarusian State Aviation Academy (77, Uborevich Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svasilevich@yandex.ru

Shaporova Elena A. – Ph. D. (Chemical), Head of Postgraduate Studie. Belarusian State Aviation Academy (77, Uborevich Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elena.telushenko@gmail.com

Stoyko Sergey O. – Researcher. Belarusian State Aviation (77, Uborevich Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sergey_14_95@mail.ru