

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЁРДЫХ ХЛАДАГЕНТОВ

В.В. Кириллов, А.Г. Рябухин

Получены экспериментальные данные по скорости разложения некоторых твёрдых реактивов при различных температурах, которые могут использоваться при расчёте теплофизических и газодинамических процессов в низкотемпературных газогенераторах.

В твердотопливных низкотемпературных газогенераторах (НТГГ) с камерой охлаждения применяется ряд составов, таких как углекислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, кислый углекислый аммоний NH_4HCO_3 , оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, оксалат аммония водный $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1, 2]. При нагреве данные составы разлагаются с поглощением теплоты. Для правильного расчёта теплофизических и газодинамических процессов в НТГГ необходимо знать ряд теплофизических характеристик, в том числе и скорость разложения препаратов в зависимости от температуры. В литературных источниках данные сведения отсутствуют. Определить скорость разложения можно только экспериментально. Эксперимент проводился на установке, схема которой приведена на рис. 1.

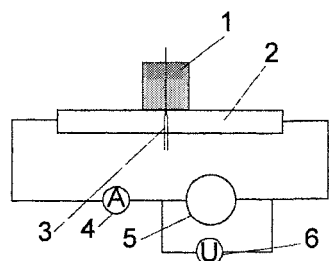


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – гранула; 2 – пластина; 3 – термопара; 4 – амперметр; 5 – трансформатор; 6 – вольтметр

Гранула хладагента 1 помещалась на поверхность пластины 2. Пластина обогревалась электрическим током от трансформатора 5. Температура поверхности пластины под гранулой измерялась термопарой 3. Параметры греющего тока измерялись амперметром 4 и вольтметром 6. Продукты разложения отводились от поверхности контакта гранулы. Гранула хладагента представляет собой цилиндр диаметром 8 мм и массой $0,1...0,6 \cdot 10^{-3}$ кг, полученный прессованием из порошка под давлением 150 МПа.

В ходе эксперимента регистрировались температура поверхности пластины под гранулой и время её разложения. Наблюдения за характером разложения гранулы показывают, что в течение примерно 94...96 % времени процесса разложение происходит с торца гранулы. При этом меняется высота гранулы, но диаметр остаётся практически неизменным. С боковой поверхности разложение происходит в конечной стадии процесса. Температура поверхности гранулы в течение 2...4 секунд от начала процесса снижается с первоначальной в стационарном режиме при определённом значении мощности обогрева на 40...70 градусов и остаётся практически неизменной в течение примерно 94...96 % времени разложения. Таким образом, можно считать, что образование газообразных продуктов разложения происходит только на обогреваемом торце гранулы.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по разложению углекислого аммония.

Экспериментальные данные по разложению углекислого аммония

Таблица 1

№	$m \cdot 10^3$, кг	T_n , К	τ , с	$\Delta m / \Delta \tau \cdot 10^6$, кг/с	j_m , кг/м ² с	$\ln j_m$
1	0,36	418,0	784,7	0,4588	0,0087	-4,744
2	0,445	462,0	436,8	1,019	0,0193	-4,221
3	0,21	498,0	236,2	0,889	0,0168	-4,057
4	0,355	480,0	387,6	0,9160	0,0173	-4,086
5	0,42	513,0	397,9	1,055	0,0200	-3,912
6	0,24	513,0	242,6	0,9892	0,0187	-3,979
7	0,195	547,0	169,2	1,025	0,0218	-3,826
8	0,36	576,0	244,4	1,3730	0,0279	-3,579
9	0,21	588,0	149,4	1,4056	0,0266	-3,627
10	0,26	595,0	149,1	1,7438	0,0330	-3,411
11	0,26	595,0	156,6	1,6603	0,0314	-3,461
12	0,45	598,0	246,8	1,8233	0,0345	-3,367
13	0,20	600,0	132,8	1,5060	0,0285	-3,558
14	0,23	603,0	146,5	1,5700	0,0297	-3,558
15	0,405	608,0	254,5	1,5912	0,0301	-3,503
16	0,34	613,0	183,9	1,8488	0,0350	-3,352
17	0,0	648,0	83,9	1,7878	0,0339	-3,384
18	0,30	705,0	117,3	2,5575	0,0484	-3,028
19	0,24	715,0	97,7	2,4565	0,0465	-3,068
20	0,31	717,0	114,8	2,7003	0,0511	-2,974
21	0,32	748,0	109,9	2,9117	0,0551	-2,898
22	0,29	778,0	90,7	3,1974	0,0605	-2,805
23	0,17	781,0	50,8	3,3465	0,0634	-2,758
24	0,45	823,0	110,6	4,0706	0,0771	-2,562
25	0,31	843,0	86,8	3,5714	0,0676	-2,694
26	0,33	843,0	80,7	4,0892	0,0774	-2,559
27	0,30	853,0	71,9	4,1725	0,0790	-2,538
28	0,325	860,0	76,1	4,2707	0,0809	-2,526
29	0,50	863,0	103,3	4,8403	0,0917	-2,389
30	0,55	863,0	124,6	4,4138	0,0836	-2,481
31	0,60	917,0	106,9	5,6132	0,1063	-2,241

Здесь m - начальная масса гранулы; T_n - температура поверхности разложения гранулы; τ - время разложения; j_m - поток массы продуктов разложения.

$$\frac{\Delta m}{\Delta \tau} = \frac{m}{\tau}; \quad j_m = \frac{\Delta m}{S \Delta \tau},$$

S - площадь поверхности торца гранулы.

Значения потока массы в аррениусовских координатах $\ln j_m - 10^3/T$ аппроксимируются прямой линией (рис. 2), следовательно, поток массы при разложении углекислого аммония в зависимости от температуры можно представить зависимостью вида

$$j_m = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{3R_0T}\right), \quad (1)$$

где $A = 0,6027 \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$; $E_a = 43845 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ - энергия активации; $R_0 = 8,314 \text{ Дж/моль/К}$ - универсальная газовая постоянная.

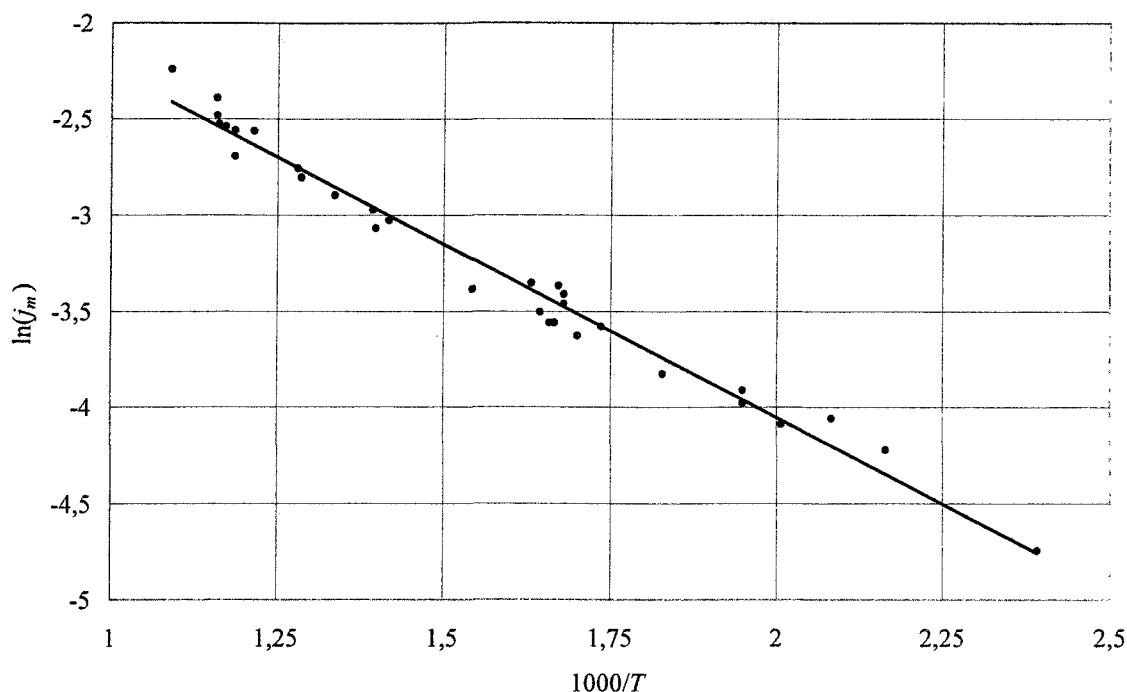


Рис. 2. Экспериментальные значения потока массы в аррениусовских координатах

В табл. 2 приведены экспериментальные данные по разложению кислого углекислого аммония.

Таблица 2

Экспериментальные данные по разложению кислого углекислого аммония

№	$m \cdot 10^3$, кг	$T_{\text{п}}$, К	τ , с	$\Delta m / \Delta \tau \cdot 10^6$, кг/с	j_m , кг/м ² с
1	0,1128	378,0	1499,0	0,07525	0,0014
2	0,4198	456,0	503,6	0,8335	0,0158
3	0,1641	463,0	213,9	0,7671	0,0145
4	0,4460	540,0	225,5	1,9777	0,0374
5	0,2588	543,0	143,1	1,8081	0,0342
6	0,5362	681,0	151,9	3,5307	0,0669
7	0,3453	696,0	109,7	3,1482	0,0669
8	0,4179	701,0	135,3	3,0891	0,0585
9	0,4186	779,0	98,0	4,2697	0,0808
10	0,4567	784,0	97,6	4,6812	0,0886
11	0,5292	858,0	95,2	5,5565	0,1052
12	0,4073	870,0	82,1	4,9592	0,0939
13	0,4684	930,0	75,3	6,2205	0,1178
14	0,4994	933,0	77,0	6,4882	0,1229
15	0,4564	941,0	75,3	6,0571	0,1147
16	0,5337	978,0	78,0	6,8432	0,1296
17	0,4855	979,0	73,9	6,5715	0,1244
18	0,3788	1022,0	54,8	6,9149	0,1309
19	0,5008	1029,0	64,7	7,7368	0,1465
20	0,5045	1168,0	54,0	9,3495	0,1770
21	0,4696	1173,0	51,2	9,1737	0,1737
22	0,4093	1233,0	41,6	9,8413	0,1864
23	0,4265	1234,0	40,7	10,4740	0,1983

Экспериментальные значения потока массы описываются линейной функцией вида

$$j_m = A \frac{T}{T_0} + B, \quad (2)$$

где $A = 0,0608$; $B = -0,07942$; $T_0 = 298,0$.

На рис. 3 представлены экспериментальные и рассчитанные по зависимости (2) значения потока массы при разложении кислого углекислого аммония

В табл. 3 приведены экспериментальные данные по разложению оксалата аммония водного.

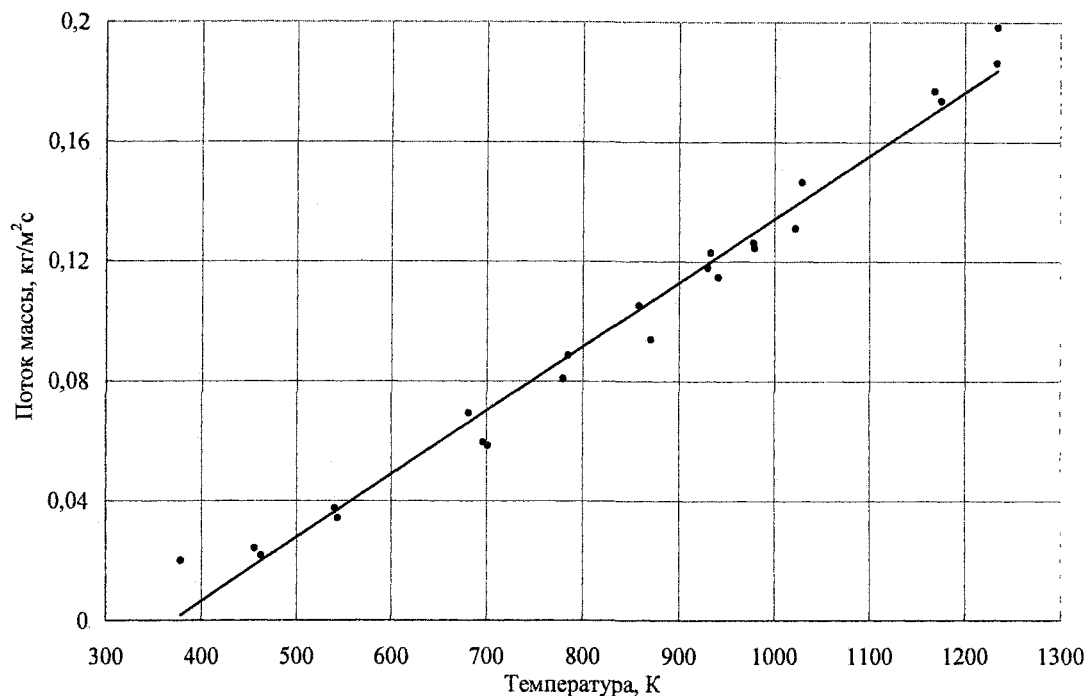


Рис. 3. Зависимость потока массы от температуры при разложении кислого углекислого аммония

Таблица 3
Экспериментальные данные по разложению оксалата аммония водного

№	$m \cdot 10^3$, кг	T_n , К	τ , с	$\Delta m / \Delta \tau \cdot 10^6$, кг/с	j_m , кг/м²·с
1	0,2826	453,0	541,95	0,521	0,0099
2	0,2490	482,0	610,09	0,468	0,0077
3	0,2815	488,0	200,61	1,403	0,0266
4	0,3200	493,0	237,75	1,346	0,0255
5	0,2500	503,0	168,46	1,484	0,0281
6	0,0650	533,0	24,39	2,665	0,0505
7	0,3145	533,0	173,37	1,814	0,0343
8	0,2100	543,0	58,69	3,578	0,0678
9	0,1397	548,0	73,50	1,900	0,0360
10	0,2400	583,0	44,10	5,442	0,1031
11	0,2492	623,0	42,73	5,832	0,1105
12	0,4169	633,0	62,33	6,688	0,1267
13	0,3534	648,0	63,05	5,605	0,1062
14	0,2800	673,0	39,59	7,072	0,1340
15	0,4998	703,0	62,66	7,976	0,011
16	0,4099	708,0	55,60	7,372	0,1397

№	$m \cdot 10^3$, кг	T , К	τ , с	$\Delta m / \Delta \tau \cdot 10^6$, кг/с	j_m , кг/м ² с
17	0,2862	753,0	43,0	6,632	0,1256
18	0,4192	769,0	54,98	7,624	0,1444
19	0,3100	773,14	41,96	7,388	0,1400
20	0,2913	783,0	39,16	7,438	0,1409
21	0,2736	833,0	36,88	7,418	0,1405
22	0,4684	843,0	47,62	9,836	0,1863
23	0,3600	866,0	41,0	8,748	0,1657
24	0,3100	938,0	35,65	8,695	0,1647
25	0,3778	948,0	44,34	8,520	0,1614
26	0,4080	948,0	42,45	9,611	0,1821
27	0,4909	985,0	47,38	10,361	0,1963
28	0,3260	1008,0	36,93	8,827	0,1672
29	0,2921	1043,0	29,28	9,976	0,1890
30	0,2600	1053,0	23,17	11,220	0,2126
31	0,3687	1071,0	37,36	9,868	0,1870
32	0,4142	1083,0	40,84	10,142	0,1921
33	0,3023	1148,0	29,94	10,097	0,1913
34	0,2940	1153,0	31,08	9,459	0,1792
35	0,2937	1166,0	28,26	10,393	0,1969
36	0,3600	1173,0	30,28	11,889	0,2252
37	0,3532	1193,0	30,99	11,397	0,2159

Экспериментальные значения потока массы можно описать зависимостью

$$j_m = 0,21207 - 1,2426 \exp\left(-\frac{T}{258,94}\right). \quad (3)$$

На рис. 4 приведены экспериментальные и рассчитанные по зависимости (3) значения j_m .

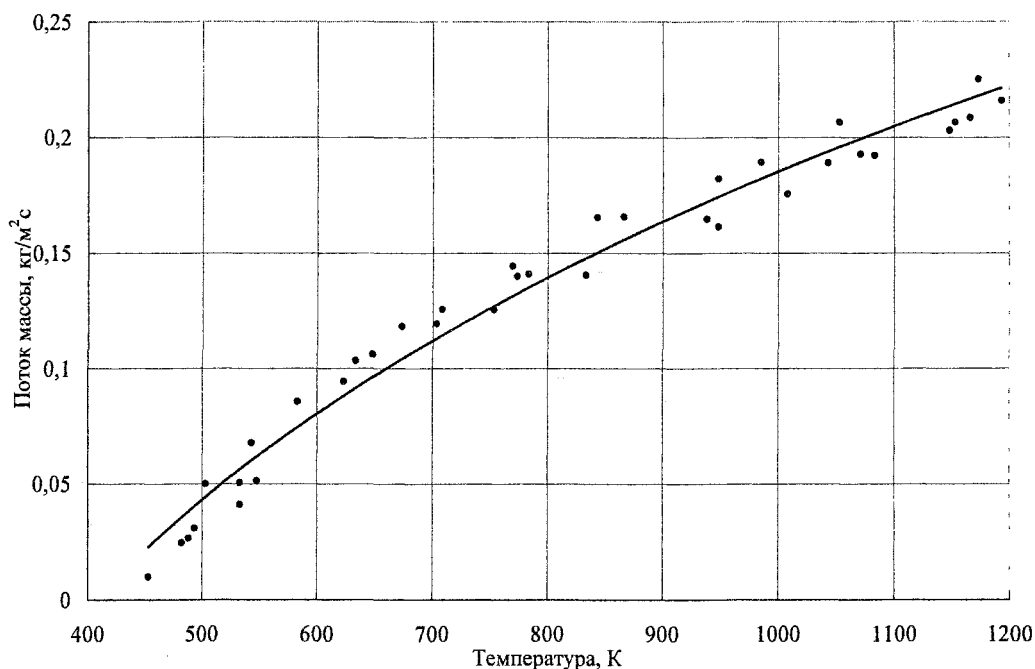


Рис. 4. Поток массы при разложении оксалата аммония водного

Заключение

Впервые экспериментально изучены реакции разложения углекислого аммония, кислого углекислого аммония и оксалата аммония водного при нагреве при атмосферном давлении. Выяснена и измерена скорость разложения данных препаратов. По результатам измерений предложены расчётные зависимости. Данные препараты могут быть использованы в твердотопливных низкотемпературных газогенераторах для охлаждения продуктов сгорания до 350-450 К.

Литература

1. Теория и техника теплотехнического эксперимента / под ред. В.К. Шукина. - М.: Энергоатомиздат, 1985.-360 с.
2. Химическая энциклопедия / гл. ред. И.Л. Кнунянц.- М.: Сов. энц., 1988. - Т. 1. - 623 с.

Поступила в редакцию 31 марта 2007г.