

Метод комплексного определения теплофизических характеристик сыпучих хемосорбентов

П. В. БАЛАБАНОВ

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия,
e-mail: pav-balabanov@yandex.ru

Приведен метод комплексного определения теплопроводности, удельной теплоемкости и кажущейся плотности сыпучих материалов. Даны оценки погрешностей измерений. Исследованы теплофизические характеристики зерновых хемосорбентов на основе надпероксидов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов в интервале температур 5—150 °С.

Ключевые слова: математическая модель, метод и измерительное устройство, удельная теплоемкость, объем твердой фазы, хемосорбенты диоксида углерода.

The complex determination method of thermal conductivity, specific heat, and density of the loose materials solid phase is presented. The measurement errors are estimated. The thermophysical properties of grained chemisorbents based on hyperoxides and hydroxides of alkaline and alkaline-earth metals in the range of temperatures 5—150 °C have been studied.

Key words: mathematical model, method and measuring device, specific heat, solid phase volume carbon dioxide chemisorbents.

За последние годы повысилась роль математического моделирования процессов тепломассообмена в задачах разработки изолирующих средств защиты органов дыхания, основным компонентом которых являются зерновые вещества на основе надпероксидов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов. При этом необходимо знать комплекс их теплофизических характеристик (ТФХ) в диапазоне температур от 0 до 200—250 °С. Известно, что эффективная теплопроводность и кажущаяся плотность сыпучих материалов значительно зависят от степени уплотнения материала и наличия в нем закрытых пор. Для измерения теплопроводности насыпных слоев можно использовать стационарный метод по [1], состоящий в измерении теплового потока, проходящего через опытный образец заданных размеров, и перепада температур на его изотермических поверхностях при установившемся тепловом режиме [2]. При комнатных температурах одной из его реализаций является прибор ИТП-МГ4 «100». Для измерения удельной теплоемкости в интересующем нас интервале температур хорошо зарекомендовал себя метод монотонного нагрева [3], использованный, например, в приборе ИТ-с-400. Для определения кажущейся плотности можно применить методы газового замещения [4, 5], состоящие в том, что измерительную емкость с контролируемым веществом заполняют газом и об объеме твердой фазы судят по изменению абсолютного давления в ней.

Цель работы — разработка метода комплексного определения теплофизических характеристик, преимущество которого состоит в определении теплопроводности, удельной теплоемкости и кажущейся плотности сыпучего материала в ходе одного эксперимента одним измерительным устройством, что позволяет обеспечить единство измерительного процесса.

Технические характеристики разработанного метода и устройства следующие: диапазоны измерений теплопроводности $\lambda = 0,05 \dots 1,5 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, температуропроводности

$a = (0,6 \dots 3,5) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; температурный диапазон измерения 5—150 °С; размер зерен исследуемого сыпучего материала $d = 1..5 \text{ мм}$; толщина насыпного слоя $l = 16..25 \text{ мм}$; пределы допускаемых основных относительных погрешностей измерения теплопроводности, удельной теплоемкости, объема твердой фазы соответственно 12, 15 и 5 %.

В основу метода положена теория регулярного режима второго рода [6] при определении теплопроводности, теплоемкости и теория метода газового замещения [4, 5] при определении кажущейся плотности. Плоский насыпной слой исследуемого материала (исследуемый образец O) толщиной l размещают между высокотеплопроводными пластинами с нанесенными на них плоскими нагревателями $H1$, $H2$, выделяющими в образец тепловые потоки q_1 и q_2 , а во внешнюю тепловую изоляцию I потоки $q_{1и}$ и $q_{2и}$, которые измеряются датчиками теплового потока $D1$ и $D2$ (рис. 1). Исследуемый образец имеет форму прямоугольного парал-

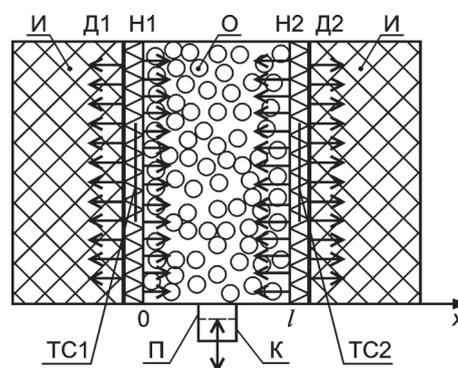


Рис. 1. Физическая модель измерительного устройства:
O — образец; $H1$, $H2$ — плоские нагреватели; $D1$, $D2$ — датчики теплового потока; I — тепловая изоляция; $TC1$, $TC2$ — плоские термометры сопротивления; Π — поршень; K — камера

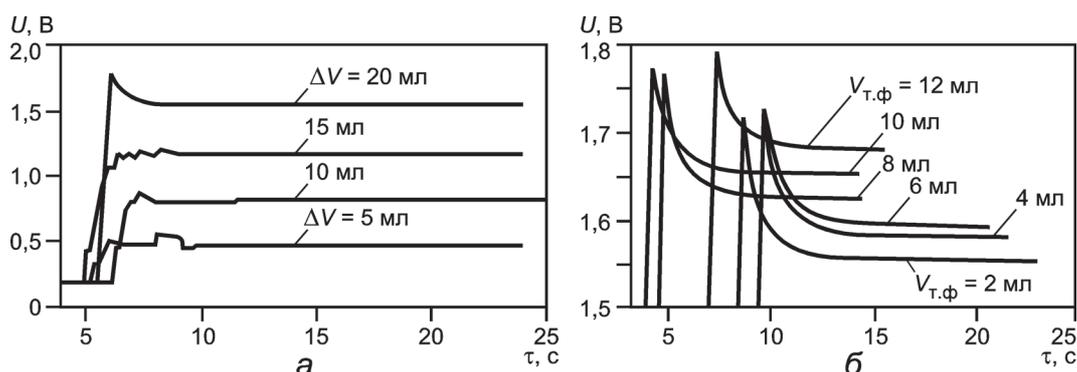


Рис. 2. Изменение во времени напряжения с выхода датчика давления при $\Delta V = 5...20$ мл (а); $V_{т.ф} = 2...12$ мл и $\Delta V = 20$ мл (б)

заполнения сыпучим материалом. Для этого поршнем изменяли объем на $\Delta V = 5, 10, 15, 20$ мл, регистрировали напряжение (рис. 2, а) на выходе датчика давления (MPX5050GP) и в стационарном состоянии определяли изменение давления по статической характеристике $\Delta p = (U/U_{пит} - 0,04)/0,018$, где $U_{пит} = 5$ В. После этого искомым объем вычисляли по формуле $V = \Delta V(p_{атм} + \Delta p)/\Delta p$. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения объема V

| ΔV , мл | U, В | Δp , кПа | V, мл |
|--------------------------------------|-------|------------------|--------|
| $p_{атм} = 1017$ Па (763 мм рт. ст.) | | | |
| 20 | 1,535 | 14,83 | 156,83 |
| 15 | 1,155 | 10,61 | 158,45 |
| 10 | 0,81 | 6,78 | 159,72 |
| 5 | 0,497 | 3,3 | 158,76 |
| $p_{атм} = 1003$ Па (752 мм рт. ст.) | | | |
| 20 | 1,525 | 14,72 | 155,88 |
| 15 | 1,144 | 10,49 | 158,03 |
| 10 | 0,8 | 6,67 | 160,02 |
| 5 | 0,488 | 3,2 | 161,28 |
| $p_{атм} = 996$ Па (747 мм рт. ст.) | | | |
| 20 | 1,496 | 14,4 | 157,99 |
| 15 | 1,134 | 10,38 | 158,60 |
| 10 | 0,788 | 6,53 | 162,07 |
| 5 | 0,483 | 3,14 | 162,97 |

лелепипеда, основанием которого является квадрат с длинной стороны, большей или равной $10l$. Камера, заполненная исследуемым материалом, соединена с дополнительной камерой K, снабженной поршнем П, с помощью которого можно периодически изменять суммарный объем V этих двух камер на некоторую величину ΔV . Для измерения температуры нагревателей используют плоские термометры сопротивления TC1, TC2, размещенные в центральной части нагревателей таким образом, чтобы влияние боковых утечек теплоты на их показания было минимальным.

Измерительные операции осуществляют в следующей последовательности: 1) измеряют массу m исследуемого материала, засыпают его в камеру измерительного устройства и ее герметизируют; 2) подводят напряжение U_1, U_2 к нагревателям H1, H2 и с постоянным шагом во времени датчиками Д1, Д2 измеряют плотности тепловых потоков $q_{1и}, q_{2и}$, а термометрами TC1, TC2 температуры T_1, T_2 (отсчет времени ведут от начала эксперимента); 3) вычисляют приблизительное время достижения квазистационарного теплового режима в центре образца по формуле $\tau^* = 0,5l^2/a$, где a — ориентировочное значение температуропроводности исследуемого материала; 4) начиная с момента τ^* , с постоянным заданным шагом во времени, вычисляют плотность тепловых потоков через противоположные нагревателям поверхности исследуемых образцов по формулам $q_i = U_i^2/(RS) - q_{иi}$, где R, S — сопротивление и площадь нагревателя; 5) периодически уменьшают на ΔV суммарный объем V камеры, заполненной исследуемым материалом, и камеры K, измеряют изменение давления Δp и вычисляют объем твердой фазы $V_{т.ф} = V - \Delta V - \Delta V p_{атм} / \Delta p$, где $p_{атм}$ — атмосферное давление; б) с постоянным шагом во времени находят искомые ТФХ по формулам

$$\lambda = 0,5 (q_1 - q_2) l / (T_1 - T_2);$$

$$ср = \frac{(q_1 - q_2)\tau}{2l} \left[\frac{q_1 - q_2}{2(q_1 + q_2)} (T_1 - T_0) - \frac{2q_1 - q_2}{6(q_1 + q_2)} (T_1 - T_2) \right]^{-1};$$

$$\rho = m/V_{т.ф}; a = \lambda / (ср),$$

где с, ρ, T_0 — теплоемкость, кажущаяся плотность и начальная температура исследуемого материала.

Эксперимент заканчивают при достижении заданной максимальной температуры, измеряемой датчиком TC2.

Оценка погрешностей метода. При измерении объема $V_{т.ф}$ твердой фазы необходимо знать постоянный объем V

Анализ данных табл. 1, полученных при экспериментальном определении объема V по измеренному давлению, показывает, что погрешность определения объема увеличивается с уменьшением ΔV (рис. 3), что объясняется увеличением погрешности измерения давления.

Погрешность определения $V_{т.ф}$ оценивали следующим образом. В измерительную ячейку помещали известный объем сыпучего материала (свинцовые шарики известного объема), уменьшали суммарный объем V на $\Delta V = 20$ мл и регистрировали показания датчика давления (рис. 2, б). Далее вычисляли $V_{т.ф}$ и сравнивали его с заданным значением. Статистическая обработка полученных данных выявила систематическую погрешность определения $V_{т.ф}$, кото-

рую можно устранить введением поправки в результаты измерения. Погрешности исправленных результатов измерения $V_{т.ф}$ по нашим оценкам не превысили 5 %.

Для анализа и оценки среднеквадратических погрешностей определения теплопроводности, объемной теплоемкости и плотности применяли расчетные формулы

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_{\text{СК}} = \sqrt{\frac{(\Delta q_1)^2 + (\Delta q_2)^2}{(q_1 - q_2)^2} + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 + \frac{(\Delta T_1)^2 + (\Delta T_2)^2}{(T_1 - T_2)^2}}; \quad (1)$$

$$\left(\frac{\Delta c_p}{c_p}\right)_{\text{СК}} = \sqrt{\frac{(\Delta q_1)^2 + (\Delta q_2)^2}{(q_1 - q_2)^2} + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau}{\tau}\right)^2 + \frac{E^2}{F^2}}; \quad (2)$$

$$(\Delta\rho/\rho)_{\text{СК}} = \sqrt{(\Delta m/m)^2 + (\Delta V_{т.ф}/V_{т.ф})^2}, \quad (3)$$

где $\Delta q_1, \Delta q_2$ — абсолютные погрешности измерения тепловых потоков, зависящие от температур T_1, T_2 ;

$$F = \frac{q_1 - q_2}{2(q_1 + q_2)}(T_1 - T_0) - \frac{2q_1 - q_2}{6(q_1 + q_2)}(T_1 - T_2),$$

$$E^2 = \left(\frac{\partial F}{\partial q_1} \Delta q_1\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial q_2} \Delta q_2\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial T_1} \Delta T_1\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial T_2} \Delta T_2\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial T_0} \Delta T_0\right)^2.$$

В устройстве использовали стандартные датчики теплового потока, поставляемые с серийным прибором ИТП-МГ4.03/Х(У) «Поток», пределы основной относительной погрешности измерения плотности теплового потока такими датчиками составляют 6 %, а дополнительной, вызванной отклонением температуры датчиков теплового потока от 20 °С (на каждые 10 °С), не превышают 0,5 %.

Следует отметить, что разность потоков $q_1 - q_2$ существенно влияет на время достижения квазистационарного режима в образце, а также на перепад температур $T_1 - T_2$, и, следовательно, на погрешность измерения датчиками тепловых потоков. Анализ выражений (1)—(3) позволил определить рекомендуемые значения заданных тепловых потоков в зависимости от предполагаемых значений ТФХ исследуемых образцов. Погрешности оценивали для образцов толщиной 16 и 25 мм в диапазонах $\lambda = 0,05 \dots 1,5$ Вт/(м·К), $a = (0,6 \dots 4) \cdot 10^{-7}$ м²/с. Расчеты проводили при использовании в качестве датчиков температуры платиновых термометров

сопротивления с пределами допускаемой основной абсолютной погрешности $\pm 0,2$ °С. Рекомендуемые параметры эксперимента и расчетные погрешности определения ТФХ приведены в табл. 2.

Результаты эксперимента. Метод и измерительное устройство использовали при

исследовании изменения комплекса ТФХ зерновых хемосорбентов диоксида углерода в процессе их отработки. В процессе хемосорбции СО₂ веществами на основе надпероксидов и гидрооксидов щелочных и щелочноземельных металлов в средствах защиты наблюдается увеличение сопротивления дыханию, что объясняется спеканием частиц зерновых сорбентов вследствие высоких температур, развиваемых в их насыпных слоях. Для расчета температурных полей в средствах защиты требовалось исследовать изменение λ, ρ, c хемосорбента в процессе его отработки. Для этого исследовались ТФХ до и после продувки через исследуемый материал газовой смеси с заданным влажностью и концентрацией СО₂. При продувке применяли установку «искусственные легкие», воспроизводящую параметры дыхания человека.

На рис. 4, а, б показаны результаты определения удельной теплоемкости и теплопроводности соответственно. Кривые 1—3 получены соответственно для зернового регенеративного продукта на основе надпероксида калия (с добавками надпероксида натрия, асбеста, оксида и гидроксида кальция), таблетированного продукта на основе надпероксида калия (с добавкой пероксида кальция) и химического поглотителя ХПИ на основе гидрооксидов кальция и натрия, а кривые 1'—3' для тех же материалов, но после продувки через них влажной (86 ± 2 %) газовой смеси, содержащей (4 ± 0,1) % диоксида углерода. На кривых 2, 3 (см. рис. 4, а) видны эндотермические эффекты, на кривых 1, 1' — экзотермические. Их присутствие в исследуемых материалах после продувки ГВС показывает, что хемосорбенты полностью не отработали. Однако повторное проведение эксперимента после нагрева исследуемого материала показывает отсутствие теплового эффекта, как это хорошо видно на кривой 4, полученной для ХПИ. Из анализа результатов из-

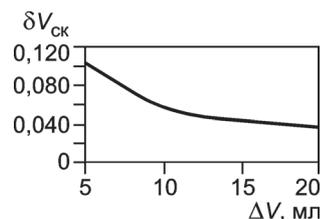


Рис. 3. Зависимость среднеквадратической погрешности $\delta V_{\text{СК}}$ от ΔV

Таблица 2

Рекомендуемые параметры эксперимента в зависимости от геометрических размеров и предполагаемых свойств исследуемых образцов ($T_0 = 15$ °С)

| Приблизительное значение | | Рекомендуемое значение | | Предельное значение | | | $l; d, \text{ мм}$ |
|--|--------------------------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------|----------------|-----------------------------|--------------------|
| $\lambda, \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ | $a \cdot 10^7, \text{ м}^2/\text{с}$ | $q_1, \text{ Вт/м}^2$ | $q_2 - q_1, \text{ Вт/м}^2$ | $\delta\lambda, \%$ | $\delta c, \%$ | $T, \text{ }^\circ\text{C}$ | |
| 0,195 | 1,06 | 25—130 | 200—300 | 12 | 13 | 45 | 16; 2 |
| 0,05 | 0,6 | 25—40 | 50—75 | 12 | 14 | 40 | |
| 0,5 | 3,8 | 25—100 | 250—300 | 9—11 | 10—13 | 30 | |
| 1,5 | 4 | 100—120 | 400—420 | 13—15 | 10—13 | 30 | |
| 0,195 | 1,06 | 25—50 | 200—250 | 10—12 | 11—12 | 40 | 25; 3,5 |
| 0,5 | 3,8 | 25—100 | 250—300 | 9—12 | 11—13 | 30 | |

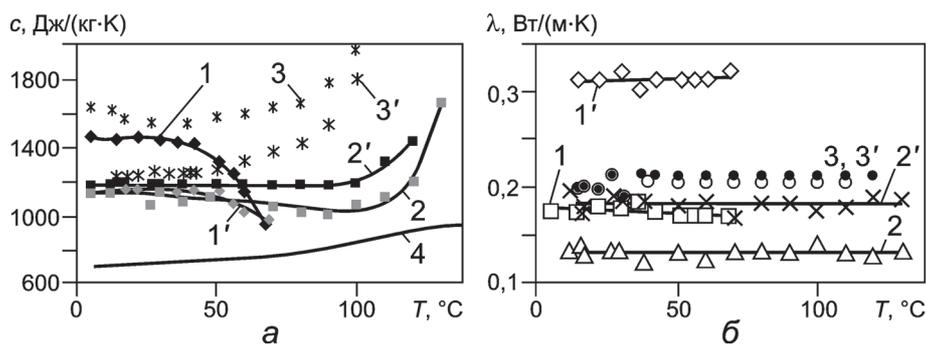


Рис. 4. Зависимости удельной теплоемкости (а) и теплопроводности (б) хемосорбентов от температуры

мерения теплопроводности (см. рис. 4, б) следует значительное возрастание теплопроводности насыпного слоя хемосорбента в процессе отработки (за исключением химического поглотителя ХПИ), что объясняется уплотнением слоя и увеличением влажности исследуемого материала. Результаты измерения объема твердой фазы и определения плотности представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты измерения объема твердой фазы и плотности

| Состав исследуемого вещества | m, г | V _{т.ф.} , мл | ρ, кг/м ³ |
|---|----------------|------------------------|----------------------|
| Зерна: надпероксид калия, натрия+асбест+оксид и гидроксид кальция | до продувки | 39 ± 1 | 2426 |
| | после продувки | 60 ± 1 | — |
| Таблетки: надпероксид калия+пероксид кальция | до продувки | 32,2 ± 0,5 | 2329 |
| | после продувки | 33,4 ± 0,5 | 2684 |
| Гранулы: гидроксид кальция+гидроксид натрия | до продувки | 45,5 ± 0,5 | 2017 |
| | после продувки | 50,1 ± 0,5 | 2209 |

Следует отметить, что значительное увеличение объема твердой фазы после продувки газовой смеси через регенеративные продукты объясняется спеканием зерен, в результате чего измеряется не V_{т.ф.}, а объем некоторого «конгломерата» спекшихся частиц, внутри которого содержатся закрытые поры, заполненные газовой смесью. Результаты исследования ТФХ позволили повысить точность расчетов конструкционных параметров средств защиты.

Работа выполнена в соответствии с Соглашением № 14.В.37.21.0450.

Литература

- ГОСТ 7076—99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме.
- Осипова В. А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. М.: Энергия, 1969.
- Платунов Е. С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Л.: Энергия, 1973.
- Кивилис С. С. Плотномеры. М.: Энергия, 1980.
- Можегов Н. Н. Пневмометрическое измерение объемов материалов в герметичных емкостях // Механизация и автоматизация производств. 1986. № 8. С. 31—32.
- Кондратьев Г. М. Регулярный тепловой режим. М.: Гостехиздат, 1954.

Дата принятия 11.07.2013 г.