

9. Усеинов А. С., Усеинов С. С. Измерение механических свойств методом царапания // Наноиндустрия. 2010. № 6. С. 28—32.

10. Усеинов А. С., Кравчук К. С., Кенигфест А. М. Исследование механических свойств углеродных композиционных материалов // Наноиндустрия. 2011. № 6. С. 24—26.

11. Гоголинский К. В., Решетов В. Н., Усеинов А. С. Об унификации определения твердости и возможности перехода при ее измерении к размерным величинам // Измерительная техника. 2011. № 7. С. 28—34; Gogolinskii K. V., Reshetov V. N., Useinov A. S. Unification of hardness determination and possibility of transferring it to dimensional values // Measurement Techniques. 2011. V. 54. N 7. P. 781—789.

12. Мещеряков В. В., Мещеряков А. В. Измерительные схемы для емкостных датчиков систем нанопозиционирования сканирующих зондовых микроскопов // Датчики и системы. 2010. № 3(130). С. 46—48.

13. Баранова Е. О. и др. Расчет напряженно-деформированного состояния зонда при статических измерениях СЗМ НаноСкан // Датчики и системы. 2010. № 3 (130). С. 49—52.

14. Шор Я. Б. Статистические методы анализа и контроля качества и надежности. М.: Госэнергоиздат, 1962.

Дата принятия 19.03.2012 г.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

532.23.16

Экспериментальное исследование теплопроводности водных растворов триметилгидразина в зависимости от температуры и давления

М. А. ЗАРИПОВА

Таджикский технический университет им. М. С. Осими, Душанбе, Таджикистан,
e-mail: mohirai69@list.ru

Приведены результаты экспериментального исследования теплопроводности водных растворов триметилгидразина в интервалах температур 293,5 — 568,9 К и давлений 0,101 — 49,1 МПа. На основе экспериментальных данных и закона соответствующих состояний получены эмпирические уравнения.

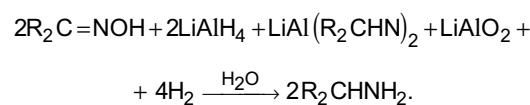
Ключевые слова: коэффициент теплопроводности, триметилгидразин, цилиндрический бикалориметр.

The results of experimental study of trimethylhydrazine water solutions' thermal conductivity in range of temperatures 293,5 — 568,9 K and pressure 0,101 — 49,1 MPa are presented. The empirical equations based on experimental data and the law of relevant states are received.

Key words: thermal conductivity coefficient, trimethylhydrazine, cylinder bicalorimeter.

Для расчета тепловых процессов и теплового баланса требуются данные по теплофизическим свойствам, в том числе теплопроводности водных растворов триметилгидразина или чистого триметилгидразина. В статье представлены основные газодинамические характеристики процессов детонации, мгновенного сгорания (взрыва) в постоянном объеме, горения при постоянном давлении и дефлаграционного горения для гидразина, метилгидразина, 1,1- и 1,2-диметилгидразина, триметилгидразина в смесях с кислородом и воздухом при разбавлении их аргоном и варьировании начальных значений давления и температуры. Проанализированы основные параметры процессов для газообразного топлива и гетерогенной смеси, когда топливо представляет собой мелкодисперсное распыленное облако в среде окислителя.

Так, из диметилгидразина формальдегида при действии алюмогидрида лития можно получить триметилгидразин $(\text{CH}_3)_2\text{NNHCH}_3$, который трудно синтезировать другими методами. Оксиды альдегидов и кетонов под действием алюмогидрида лития превращаются в первичные амины:



Коэффициент теплообмена между теплоносителем и поверхностью определяют на основе теплофизических характеристик теплоносителя и соприкасающихся поверхностей теоретическими и экспериментальными методами.

Основные физико-химические характеристики триметилгидразина [1]: температура кипения $t_{\text{кип}} = 59,5^\circ\text{C}$; плотность при комнатной температуре $d_4^{20} = 0,772 \text{ г/см}^3$, показатель преломления света $n_D^{20} = 1,4031$; константа реакции $K_a = 6,58$; энтропия растворения в воде $\Delta H_{\text{раств}}^\circ = 33 \text{ кДж/моль}$.

Для исследования теплопроводности гидразинзамещенных водных растворов была разработана и собрана экспериментальная установка, работающая по методу цилиндрического бикалориметра регулярного режима первого рода в зависимости от температуры и давления [2] (рис. 1). Главные элементы установки: цилиндрический бикалориметр, прижимной сосуд высокого давления, грузопоршневой манометр, электроизмерительные приборы и автоматизированный теплофизический комплекс.

Бикалориметр состоит из двух коаксиально расположенных медных цилиндров — внешнего и внутреннего, зазор между которыми заполняется исследуемой жидкостью. Внутренний цилиндр (ядро бикалориметра) содержит измерительный 10 и компенсационный 8 цилиндры. Последний позволяет предотвратить передачу теплоты через верхний конец измерительного цилиндра.

Изготовление внутренних цилиндров из меди обусловлено ее высокой теплопроводностью, исключающей неравномерное распределение температур в теле ядра, а также тем, что ее теплофизические свойства хорошо изучены. Геометрические размеры бикалориметра: наружный и внутренний диаметры внешнего цилиндра соответственно 110 и 18,1 мм, наружный диаметр внутреннего цилиндра (измерительного и компенсационного) 17,0 мм, измерительного цилиндра 170,0 мм, а компенсационного 50 мм. Толщина исследуемого слоя 0,55 мм. Измерительный и компенсационный цилиндры соединены ниппелем 4 из нержавеющей стали, который крепится на резьбе. Сверху компенсационный цилиндр также на резьбе связан с центрирующим конусом 7 из нержавеющей стали, уплотненным в корпусе внешнего цилиндра при помощи прижимной гайки 6. Через нижний уплотняющий конус из нержавеющей стали 1, который прижимается к корпусу цилиндра фланцем 11, прибор заполняется исследуемой жидкостью.

Внешний цилиндр 3 сверху имеет отверстия для размещения концов термопары 9. Конусное уплотнение 7, на котором держатся внутренние цилиндры, позволило центрировать внутренние измерительные и компенсационные цилиндры во внешнем цилиндре. Нагреватель и горячий спай измерительной термопары 9 находятся в бикалориметре при атмосферном давлении и полностью изолированы от исследуемой среды.

Для создания перепада температур на границах исследуемого слоя использован внутренний нагреватель из нихромовой проволоки диаметром 0,15 мм, вмонтированный в измерительный цилиндр, питание которого осуществляется

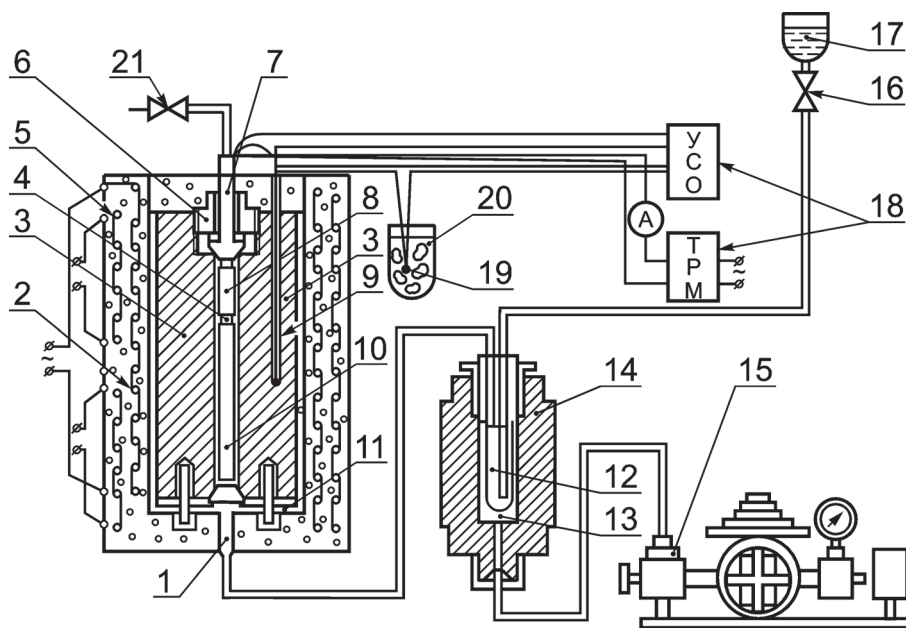


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения теплопроводности растворов в зависимости от температуры и давления:

1, 7 — уплотняющий и центрирующий конусы; 2 — электронагреватель; 3 — внешний цилиндр; 4 — ниппель; 5 — электропечь; 6 — прижимная гайка; 8, 10 — компенсационный и измерительный цилиндры; 9 — термопара; 11 — фланец; 12 — полиэтиленовый мешочек; 13 — глицерин; 14 — прижимной сосуд; 15 — манометр; 16, 21 — вентили; 17 — металлический стакан; 18 — автоматизированный теплофизический комплекс; 19 — холодный спай термопары; 20 — лед

от сети через понижающий трансформатор. Отверстия, высверленные в измерительном цилиндре для размещения нагревателя и горячего спая измерительной термопары, имеют минимальные диаметры, чтобы их наличие не могло существенно влиять на равномерность температурного поля ядра. Для исключения электрического контакта термопары и внутренний нагреватель изолированы от корпуса бикалориметра с помощью стеклоткани, пропитанной клеем БФ-2. Перепад температур на границе исследуемого слоя 1,31 — 0,65 К. Толщина исследуемого слоя и перепад температур на его границе выбраны так, чтобы в опытах отсутствовала конвекция.

Цилиндры центровали при помощи микроскопа МИР-2; зазор между внешними и внутренними цилиндрами определяли по результатам непосредственных измерений диаметров. Микрометром, цена деления которого 0,01 мм, диаметр внутреннего цилиндра измеряли в трех различных симметричных точках как по окружности цилиндра, так и по его длине.

Внутренний диаметр наружного цилиндра измеряли индикатором часового типа (индикатором-нутрометром), цена деления его основной шкалы 0,01 мм. Для уменьшения потери тепла излучением поверхность цилиндров полировали и хромировали. Во время опытов прибор располагали вертикально.

Для измерения теплопроводности при повышенных и высоких температурах прибор снабжен электропечью 5 цилиндрической формы наружным диаметром 180 мм и внутренним 110 мм. На внутренней поверхности печи имеется электронагреватель 2 в виде спирали из нихромовой про-

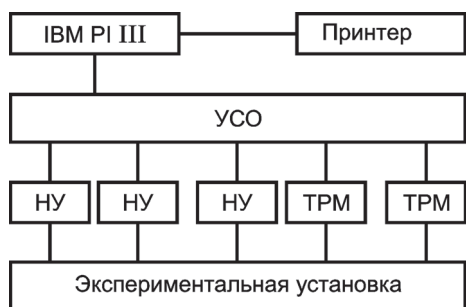


Рис. 2. Структурная схема автоматизированного теплофизического комплекса:

УСО — устройство сопряжения с объектом; НУ — нормирующий усилитель; ТРМ — блок тиристорных регуляторов мощности

волокни диаметром 1 мм. Изоляцией служит асбест. Электродпечь способствует быстрому повышению температуры бикалориметра. С внешней стороны и торцов электродпечь теплоизолирована. Ее питание осуществляется через стабилизатор напряжения, которое измеряют вольтметром. Отсутствие температурного градиента по высоте бикалориметра контролируется дифференциальными термодарами с гальванометром ГСП-47.

Прижимной сосуд высокого давления 14 изготовлен из нержавеющей стали марки 1X18H9T, его размеры: внешний и внутренний диаметры соответственно 100 и 28 мм, длина 300 мм. Основные узлы установки связаны стальными трубками высокого давления, их внешний и внутренний диаметры 6 и 3 мм. В прижимном сосуде в качестве разделителя использован полиэтиленовый мешочек 12. Давление на него, создаваемое глицирином 13, измеряется грузопоршневым (МП-2500) и образцовым (МО-600) манометрами 15.

Для заполнения бикалориметра исследуемым образцом экспериментальная установка снабжена металлическим стаканом 17, который расположен выше вентилей 16, 21. Когда стакан наполнен исследуемым образцом, открываются вентили и под влиянием силы тяжести жидкость заполняет все пространство установки,

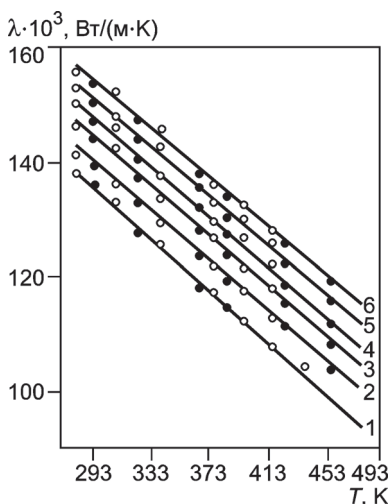


Рис. 3. Сравнение экспериментальных значений (●) теплопроводности толуола при различных температурах и давлениях с данными (○) из [4]:

1 — 0,101; 2 — 4,91; 3 — 9,61; 4 — 19,32; 5 — 29,43; 6 — 49,1 МПа

в том числе прижимной сосуд 14, полиэтиленовый мешочек 12 и соединительные трубки. С началом вытекания жидкости из вентилей 21 оба вентилей закрываются, затем снимается металлический стакан. Проводится измерение коэффициента теплопроводности. Для измерения температуры опыта используется хромель-алюмелевая термопара 19, один спай которой помещен в сосуд со льдом 20.

Разработанный автоматизированный теплофизический комплекс 18, (его структурная схема показана на рис. 2)

подключен к цилиндрическому бикалориметру [3] и предназначен для проведения исследований теплопереноса в неоднородных средах в диапазоне температур 293 — 773 К. Комплекс представляет собой двухуровневую иерархическую систему. Нижний уровень выполняет задачу реализации программы эксперимента: управление температурным полем узлов установки; опрос датчиков; расчет искомых характеристик. Задачи верхнего уровня: организация взаимодействия устройств нижнего уровня; ввод-вывод информации в терминалах пользователя; контроль работоспособности установки; управление ходом проведения эксперимента.

Технические средства комплекса обеспечивают реализацию следующих функций:

сбор и обработку информации о ходе теплофизического эксперимента;

формирование и вывод на терминал алфавитно-цифровой информации и представление ее в графическом виде;

автоматическое программное управление исполнительными механизмами и поддержание заданных температурных режимов;

обмен информацией между установкой и вычислительной машиной по интерфейсу для радиального подключения устройств с последовательной передачей информации.

Минимальная конфигурация комплекса позволяет осуществить ввод четырех термодарных сигналов; четырех потенциальных сигналов 0 — 5 В с погрешностью преобразования не более 0,1 % и временем преобразования 150 мкс; формирование и вывод 12 дискретных сигналов типа «открытый коллектор» и сигналов управления регулятором мощности до 2 кВт и 400 Вт.

Для проверки правильности постановки экспериментов контрольные измерения были проведены с атмосферным воздухом и толуолом. Теплопроводность толуола при атмосферном давлении измеряли в интервале температур 293 — 573 К.

На рис. 3 сопоставлены опытные значения по теплопроводности жидкого толуола в интервалах температур 290 — 544,8 К и давлений 0,98 — 49,05 МПа с результатами из [4]. Как следует из рис. 3, полученные данные по теплопроводности толуола в пределах погрешности опыта соответствуют данным, приведенным в [4].

Расчеты показали, что общая максимальная относительная погрешность экспериментальных данных при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ не превышает 4,2 %. На установке были измерены теплопроводности гидразинзамещенных водных растворов в интервалах температур 293—573 К и давлений 0,101 — 49,1 МПа.

Расчетная формула для вычисления теплопроводности по данным опыта имеет вид [5]:

$$\lambda = \left[R_1^2 C' m \gamma \ln(R_2 / R_1) \right] / (2B_{\text{ц}}). \quad (1)$$

$$\text{Здесь } B_{\text{ц}} = \frac{3J_{\text{ц}}}{3J_{\text{ц}} + K_{\text{ц}}}; J_{\text{ц}} = \frac{1 + K_{\text{ц}} + K_{\text{ц}}^2}{3K_{\text{ц}}} \frac{C_{\text{м}}}{C}; K_{\text{ц}} = \frac{R_1}{R_2 - R_1} \ln \frac{R_2}{R_1},$$

причем $K_{\text{ц}} = 0,974$; $J_{\text{ц}} = 15,3$; $B_{\text{ц}} = 0,981$ для исследуемого слоя толщиной 0,55 мм; $C_{\text{м}}$, C' , γ , R_1 — общая и удельная теплоемкости, плотность материала и радиус измерительного цилиндра; R_2 — внутренний радиус внешнего цилиндра; C — полная теплоемкость исследуемого слоя вещества; m — темп регулярного охлаждения, $m = (\ln \theta_1 - \ln \theta_2) / (\tau_2 - \tau_1) = (\ln N_1 - \ln N_2) / (\tau_2 - \tau_1)$; θ_1 , θ_2 — разности температур на

границе исследуемого слоя в начале τ_1 и конце τ_2 отсчета; N_1, N_2 — те же разности температур, выраженные числом делений шкалы гальванометра.

Расчетная формула (1) имеет вид $\lambda = 0,133 C'm$ или $\lambda = 0,23 C'm$ соответственно для толщины исследуемого слоя 0,356 и 0,556 мм.

При измерении теплопроводности и плотности исследуемых растворов рассчитаны различные поправки, в частности, на расположение спаев дифференциальной термопары; нагрев внешнего цилиндра [6]; изменение геометрических размеров бикалоримера в зависимости от температуры и давления; передачу тепла излучением; соблюдение граничных условий теории регулярного режима при проведении экспериментов; отсутствие конвекции.

Для выполнения поставленной цели было проведено экспериментальное измерение теплопроводности водных растворов триметилгидразина в интервалах температур 293,5 — 568,4 К и давлений 0,101 — 49,1 МПа (табл. 1, 2). В растворах концентрацию воды изменяли от 10 до 90 %.

Таблица 1

Экспериментальные значения коэффициента теплопроводности водных растворов триметилгидразина (60 % $C_3N_2H_{10}$ + 40 % H_2O) в зависимости от температуры и давления

T, К	$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м · К), при p, МПа					
	0,101	4,91	9,81	19,61	29,43	49,1
293,5	615,0	644,7	664,3	676,0	687,4	696,6
311,5	630,6	661,5	672,0	682,5	693,5	709,5
335,7	665,2	673,7	681,3	689,7	695,8	707,8
357,4	671,5	677,6	685,7	693,0	701,3	709,7
380,2	669,2	676,8	684,4	692,3	699,9	707,0
401,3	—	672,9	682,0	689,4	697,7	706,0
426,5	—	666,6	675,0	683,6	692,5	701,5
450,7	—	656,8	669,6	675,3	685,7	695,4
471,3	—	648,3	658,2	667,1	677,9	688,8
496,2	—	637,3	648,8	658,3	669,7	680,1
521,4	—	625,8	635,7	648,1	659,4	671,5
546,3	—	614,2	625,6	635,4	645,7	662,5
568,4	—	603,9	605,2	622,6	638,5	653,4

Таблица 2

Экспериментальные значения коэффициента теплопроводности водных растворов триметилгидразина (20 % $C_3N_2H_{10}$ + 80 % H_2O) в зависимости от температуры и давления

T, К	$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м · К), при p, МПа					
	0,101	4,91	9,81	19,61	29,43	49,1
293,5	866,0	879,3	904,9	919,9	934,4	944,5
311,5	883,6	902,2	918,3	930,7	941,3	949,1
335,7	906,8	918,9	929,9	938,2	946,7	953,5
357,4	917,2	924,2	933,1	940,0	948,1	955,2
380,2	913,8	923,1	931,9	939,0	947,0	954,9
401,3	—	917,8	927,0	935,4	943,9	952,4
426,5	—	907,8	918,0	927,8	936,2	947,2
450,7	—	895,7	907,1	917,0	926,1	937,4
471,3	—	884,2	895,6	906,8	916,6	928,6
496,2	—	869,3	882,7	894,4	906,3	917,1
521,4	—	853,5	868,3	881,1	894,1	906,1
546,3	—	837,8	853,1	866,6	880,7	894,4
568,4	—	823,7	839,3	854,1	869,1	882,5

Согласно экспериментальным данным табл. 1, 2 теплопроводность водных растворов триметилгидразина с ростом температуры до 380 К увеличивается, но затем уменьшается, а с повышением давления увеличивается. Таким образом, температурная зависимость теплопроводности имеет аномалии, которые можно объяснить на основе теплопроводности чистой воды.

В [7] было высказано предположение, что особый механизм теплопереноса, присущий воде, возникает, когда молекулы способны образовывать друг с другом водородные связи. Их наличие влияет на теплопроводность по двум причинам: они способствуют образованию цепочек в направлении температурного градиента и создают дополнительный теплоперенос вдоль цепочки из-за обрыва связи на одном конце и восстановления ее на другом. Известно, что водородные связи в жидкости зависят от температуры и с ее повышением их количество сокращается, а число оборванных связей увеличивается. При наличии температурного градиента связи должны рваться при более высоких температурах, забирая тепло, и восстанавливаться при более низких, отдавая его. Поскольку при этом постоянно образуются изменяющиеся цепи молекул, ориентированные в направлении теплового потока, вдоль цепи передается энергия водородной связи. Согласно [7] этим связеобразованием можно объяснить не только высокую теплопроводность гидроксильных соединений, но и положительный температурный коэффициент теплопроводности воды; количество тепла, переносимое в воде водородными связями, составляет 80 %. Особенность такого построения состоит в том, что предполагается присутствие второго, дополнительного к обычному механизма теплопереноса в гидроксильных жидкостях, в том числе и в воде. Однако предложенный механизм вряд ли позволяет объяснить возрастание теплопроводности воды с ростом температуры, когда число оборванных водородных связей увеличивается. Вместе с тем теплопроводность почти всех гидроксильных жидкостей уменьшается.

При обработке и обобщении экспериментальных данных по теплопроводности водных растворов триметилгидразина на основе методов графоаналитического и термодинамического подобию было получено следующее эмпирическое уравнение и построен график [8, 9]:

$$\lambda_{p, T} = \left\{ \frac{-3,65 \cdot 10^{-9} p^2}{\left(T \left(6,02 \cdot 10^{-16} p^2 + 1,24 \cdot 10^{-7} p + 0,128 \right) \right)^2} + \frac{1,31 \cdot 10^{-4} p}{T \left(6,02 \cdot 10^{-16} p^2 + 1,24 \cdot 10^{-7} p + 0,128 \right)} + 0,217 \right\} \times \left[0,0766 \left(\frac{n_{H_2O}}{n_{*H_2O}} \right)^2 + 0,0669 \left(\frac{n_{H_2O}}{n_{*H_2O}} \right) + 0,73 \right] \times \left(20,358 \mu^2 - 5,59 \mu + 0,75 \right), \quad (2)$$

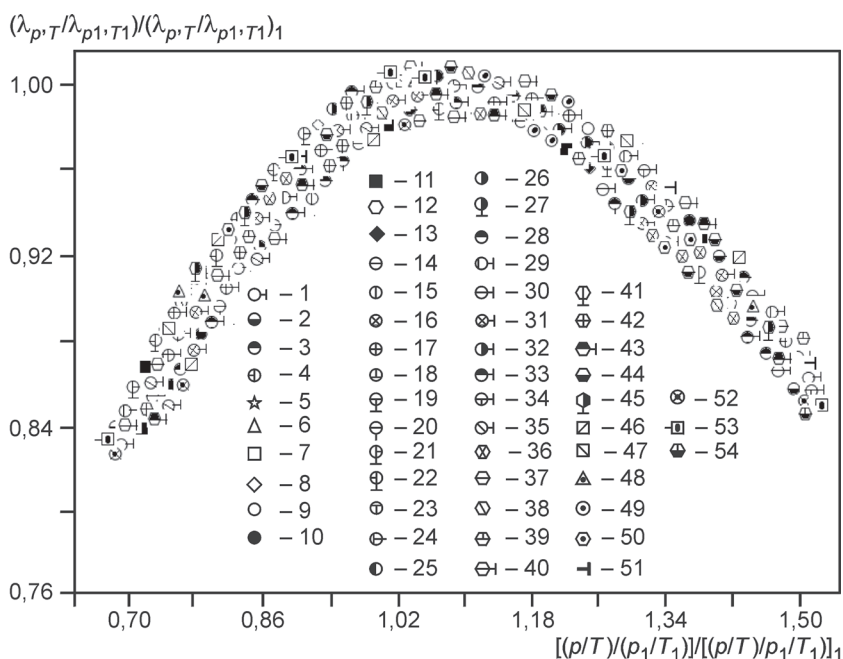


Рис. 4. Зависимости $\left[\frac{\lambda_{p,T} / \lambda_{p_1,T_1}}{[\lambda_{p,T} / \lambda_{p_1,T_1}]_1} \right]$ от $\left[\frac{(p/T)/(p_1/T_1)}{[(p/T)/p_1/T_1]_1} \right]$ для водных растворов триметилгидразина:

от 1 до 6 — (90 % $C_3N_2H_{10}$ + 10 % H_2O); от 7 до 12 — (80 % $C_3N_2H_{10}$ + 20 % H_2O); от 13 до 18 — (70 % $C_3N_2H_{10}$ + 30 % H_2O); от 19 до 24 — (60 % $C_3N_2H_{10}$ + 40 % H_2O); от 25 до 30 — (50 % $C_3N_2H_{10}$ + 50 % H_2O); от 31 до 36 — (40 % $C_3N_2H_{10}$ + 60 % H_2O); от 37 до 42 — (30 % $C_3N_2H_{10}$ + 70 % H_2O); от 43 до 48 — (20 % $C_3N_2H_{10}$ + 80 % H_2O); от 49 до 54 — (10 % $C_3N_2H_{10}$ + 90 % H_2O) молярной концентрации

где n_{H_2O} , $n_{H_2O}^*$ — молярная концентрация и фиксированное значение концентрации воды, $n_{H_2O}^* = 50$ моль; μ — молярная масса образцов.

На рис. 4 приведены зависимости $\frac{\lambda_{p,T} / \lambda_{p_1,T_1}}{[\lambda_{p,T} / \lambda_{p_1,T_1}]_1}$ от $\frac{(p/T)/(p_1/T_1)}{[(p/T)/p_1/T_1]_1}$ для водных растворов триметилгидразина, где $\lambda_{p,T} / \lambda_{p_1,T_1}$ — теплопроводности раствора при давлениях p , p_1 и температурах T , T_1 ; $p_1 = 4,91$ МПа, $T_1 = 293$ К; $(\lambda_{p,T} / \lambda_{p_1,T_1})_1 =$

$= 1,09$; $[(p/T)/(p_1/T_1)]_1$ — значение $(p/T)/(p_1/T_1)$ при $(\lambda_{p,T} / \lambda_{p_1,T_1})_1$.

Уравнение (2) позволяет рассчитать теплопроводность неисследованных водных растворов триметилгидразина в широких интервалах температур и давлений с погрешностью до 2,5 %, а для отдельных точек до 6 %. Для этого необходимо знать температуру, давление, молярную массу и концентрацию компонентов.

Литература

1. Кнунянц И. Л. и др. Химическая энциклопедия. В 5 т. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1.
 2. Маджидов Х., Сафаров М. М. Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности дигептилового эфира в зависимости от температуры и давления // Физика жидкостей и растворов. Душанбе, 1982. С. 4—11.
 3. Сафаров М. М., Доброхотов С. Б., Лавриненко С. И. Автоматизированная система научных исследований теплопереноса // Теплофизические проблемы промышленного производства: Тез. докл. Междунар. теплофиз. школы. Тамбов, 1992. С. 95—96.
 4. Варгафтик Н. Б. и др. Теплопроводность жидкостей и газов. М.: Изд-во стандартов, 1978.
 5. Голубев И. Ф. Бикалориметр для определения теплопроводности газов и жидкостей при высоких давлениях и различных температурах // Теплоэнергетика. 1963. № 12. С. 78—82.
 6. Barratt T., Nettleton H. // Int. Critical Tables. 1929. V. 5. P. 227.
 7. Palmer G. Thermal conductivity of liquids // Int. Eng. Chem. 1948. V. 40. N 1. P. 89—96.
 8. Зарипова М. А., Бадалов А. Б., Сафаров М. М. Теплофизические свойства водных растворов гидразина и фенилгидразина: Монография. Душанбе: Хирад, 2007.
 9. Сафаров М. М. и др. Влияние температуры, давления и магнитного поля на изменение теплофизических свойств магнитных жидкостей: Монография. Худжанд: Ношир, 2010.
- Дата принятия 02.06.2011 г.