УДК 544.032.4

Экспериментальное исследование газификации уротропина в потоке CO₂ при различных температурах^{*}

Е.А. Салганский, А.Ю. Зайченко, Д.Н. Подлесный, М.В. Цветков

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская область

E-mail: sea@icp.ac.ru

Работа посвящена экспериментальному исследованию газификации твердого уротропина при фильтрации через него высокотемпературного потока углекислого газа. Показано, что с увеличением температуры фильтрующегося газа с 650 до 920 К время газификации уротропина снижается, скорость газификации возрастает от 0,38 до 1,25 г/с, что приводит к увеличению потока продуктов газификации уротропина. Максимально достигнутое значение массы продуктов газификации уротропина составило 0,8 г на 1 г входящего газа. В интервале температур 480–530 К наблюдалась интенсивная газификация уротропина, при этом температура выходящих из реактора газообразных продуктов практически не менялась. Количество неконденсируемых газообразных продуктов газификации не превышало 1 мас. % от исходной массы образца.

Ключевые слова: низкотемпературный газогенератор, уротропин, газификация, сублимация.

Введение

Низкотемпературные газогенераторы предназначены для получения потока газа при невысоких температурах. Основной частью газогенератора является камера с охладителем, через которую фильтруется горячий газ [1]. Охлаждение входящего высокотемпературного газа происходит при теплообмене с охладителем за счет затраты тепла на фазовый переход [2] или разложения вещества [3-5]. Источником горячего газа может быть как поток продуктов горения газообразного топлива [6, 7], так и газообразные продукты горения твердых топлив [8-10]. Низкотемпературные газогенераторы широко применяются в различных приложениях: для раскрутки турбин [13-15], в подушках безопасности [11, 12], в авиационной технике [16, 17], в системах пожаротушения [18-20]и др. В зависимости от области применения газогенератора к нему предъявляются дополнительные требования: наличие высокой газопроизводительности при минимальной теплоте сгорания, отсутствие горючих продуктов, максимальная калорийность газообразных продуктов. Знание закономерностей происходящих в газогенераторе процессов,

^{*} Исследование выполнено в рамках проекта РНФ № 21-79-20008.

[©] Салганский Е.А., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Цветков М.В., 2023

позволит оптимизировать рабочие характеристики газогенератора, что является актуальной задачей.

Процессы тепломассообмена в реагирующих средах определяются температурными условиями [21–23]. При фильтрации через охладитель высокотемпературных продуктов горения топлив состав потока газа содержит в основном CO₂ и пары воды. Процесс газификации вещества в таком случае происходит в восстановительной среде. Поэтому целью работы является экспериментальное исследование режимов газификации уротропина в низкотемпературном газогенераторе при различных значениях температуры фильтрующегося углекислого газа.

Методика эксперимента

Низкотемпературный комбинированный газогенератор состоит из двух разделенных частей. В одной части газогенератора располагается источник потока горячих газов. Во второй части газогенератора находится твердое пористое горючее. Далее по тексту будем называть эту часть газификатором. В ней происходит газификация пористого горючего. Процесс проходит аналогично газификации горючих материалов в режиме фильтрационного горения [24, 25]. Горячий газ из первой части газогенератора поступает во вторую часть, где фильтруется через пористое горючее. Фильтрация горячих газов сопровождается нагревом и газификацией горючего. Газификация материала должна происходить в режиме сублимации, т.е. без плавления твердого горючего. Плавление горючего материала обычно приводит к перекрыванию порового пространства и прекращению фильтрации входящего газа [26]. При газификации материала температура выходящего газа снижается, при этом его масса увеличивается за счет поступления продуктов газификации горючего [27, 28].

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Установка включает в себя кварцевый реактор (4), имеющий внешний диаметр 70 мм и внутренний — 66 мм. Реактор экранировался алюминиевой фольгой (3) для уменьшения боковых теплопотерь. В кварцевом реакторе размещался омический нагревательный элемент (6). Для увеличения поверхности теплообмена с газом часть реактора с нагревательным элементом заполнялась частицами шамотного кирпича. Длина этой части составляла 35 см. Мощность тепловыделения на нагревателе задавалась напряжением через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (7). В реактор через нижний фланец подавался углекислый газ из баллона (8). Расход газа задавался с помощью расходомера (5) марки Mass-view



Bronkhorst. Температура измерялась хромель-алюмелевыми термопарами, спаи которых располагались в центре сечения реактора (термопара T1 устанавливалась на 5 мм ниже выхода из шамотной засыпки, T2 — на выходе из реактора). Сигнал термопар через аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) марки ZetLab (2) поступал

Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — ПК, 2 — АЦП, 3 — теплоотражающий алюминиевый экран, 4 — кварцевый реактор, 5 — расходомер, 6 – нагревательный элемент, 7 — ЛАТР, 8 — баллон с СО₂, T1, T2 — термопары.

на персональный компьютер (ПК) (1). Образец из частиц твердого горючего загружался в газификатор между термопарами Т1 и Т2. Высота засыпки образца составляла 15 см.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем. Сначала в реактор из баллона поступал газ с заданным расходом. Одновременно с этим на нагреватель подавалось напряжение через ЛАТР. После достижения заданного значения температуры на термопаре T1 в газификатор загружался образец горючего материала. В ходе эксперимента термопарой T2 регистрировалась температура выходящего газа, а также проводился отбор проб газообразных продуктов. Анализ газообразных продуктов выполнялся на хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000». При этом фиксировалось общее время газификации исследуемого образца.

Известно, что уротропин при нагревании сублимирует и переходит в газовую фазу без плавления, поэтому в качестве образца горючего использовался технический уротропин (ТУ 2478-014-74999404-2006). Элементный состав уротропина определялся на анализаторе Vario EL cube (Elementar GmbH) и было получено следующее соотношение: С — 50,8, Н — 8,2, N – 37,8, остальное — 3,2 масс. %. Влажность уротропина составляла менее 1 масс. %, плотность — 1157 кг/м³. Таблетки уротропина дробились и рассеивались на ситах с ячейками 5 и 10 мм. Соответственно, частицы уротропина имели размер от 5 до 10 мм. Масса одной засыпки уротропина составляла 250 г. В качестве фильтрующегося газа использовался углекислый газ. Объемный расход газа задавался равным 0,8 л/с.

В ходе эксперимента регистрировалась температура выходящих из газификатора газовых продуктов. Методическая погрешность определения температуры потока газа не превышала 20 К. Кроме того, периодически проводился отбор проб газообразных продуктов в ампулу-ловушку. Погрешность определения хроматографом концентрации газов составляла 0,01 % об. Также визуально фиксировалось общее время газификации горючего материала для оценки средней массовой скорости газификации (наблюдение за газификатором осуществлялось через зеркало). За время начала газификации принимался момент загрузки образца. Методическая погрешность определения общего времени не превышала 10 %. Массовая скорость газификации уротропина рассчтывалась как отношение массы образца к продолжительности процесса.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлена зависимость температуры газа на выходе из газификатора от времени для различных значений температуры входящего газа. В рассматриваемых экспериментах температура углекислого газа на выходе из шамотной засыпки состав-

ляла 650 (1), 710 (2), 760 (3), 820 (4) и 920 (5) К (на рисунке приведены линии постоянной температуры, которые соответствуют показаниям термопары Т1). В начальный момент времени в газификатор

Рис. 2. Зависимость температуры газа на выходе из газификатора от времени при различных значениях температуры фильтрующегося газа: 650 (1), 710 (2), 760 (3), 820 (4), 920 (5) К. Линии постоянной температуры соответствуют показаниям термопары Т1.



засыпался образец уротропина при комнатной температуре. После загрузки уротропина происходил его прогрев, при этом температура выходящего из газификатора газа, фиксируемая термопарой T2, увеличивалась от 300 К до исходной температуры входящего газа. В интервале температур 480–530 К имела место интенсивная газификация уротропина. В этом температурном интервале практически весь уротропин газифицировался. При этом температура выходящих из газификатора газообразных продуктов росла слабо: в интервале 480–530 К. Можно заметить, что с увеличением температуры входящего газа временная температурная полка сокращается. При температуре углекислого газа, равной 920 К, температурная полка практически отсутствует.

По мере газификации уротропина температура выходящих газообразных продуктов увеличивалась и достигала первоначальной температуры входящего газа. Из рис. 2 видно, что с увеличением температуры фильтрующегося газа на выходе из шамотной засыпки с 650 до 920 К время достижения этой температуры на выходе из газификатора (Т2) снижается с 13 до 5 минут. Полученный результат согласуется с выводами экспериментального исследования газификации полипропилена [29], а также с результатами моделирования газификации полимеров [30] при фильтрации высокотемпературного потока азота.

На рис. 3 представлена зависимость массовой скорости газификации засыпки 250 г гранул уротропина размером 5-10 мм от температуры входящего газа. При увеличении температуры углекислого газа с 650 до 920 К массовая скорость газификации возрастала практически линейно от 0,38 до 1,25 г/с. Аналогичные результаты были получены в экспериментальной работе по газификации уротропина в потоке азота [31] и при моделировании газификации полимеров [32-34]. Для более точного измерения скорости газификации материалов был предложен усовершенствованный СВЧ-метод [35, 36], а также метод, основанный на феноменологическом подходе [37, 38], однако они более трудоемкие.

Зависимость среднего значения отношения масс продуктов газификации уротропина и углекислого газа от температуры входящего газа аналогичны зависимости, представленной на рис. 3, данные для нее приведены в таблице. Отношение масс на выходе газификатора характеризует массу продуктов газификации уротропина, приходящуюся на единицу массы входящего газа. Увеличение температуры фильтрующегося газа от 650 до 920 К приводит к увеличению массы продуктов газификации уротропина от 0,24 до 0,8 кг на 1 кг углекислого газа. Аналогичные результаты были получены при экспериментальном исследовании газификации уротропина в потоке высокотемпературного азота [39].



В случае использования аналогичного низкотемпературного газогенератора в составе двигательной установки, описанной в работе [6], к выходящему газу предъявляются требования по минимальной калорийности для создания тяги двигателя. Согласно данным проведенного исследования, можно определить

Рис. 3. Зависимость массовой скорости газификации засыпки 250 г гранул уротропина размером 5–10 мм от температуры входящего газа.

Таблица

Т, К	650	710	760	820	920
CO ₂ , % об.	100	99,98	99,13	98,39	96,72
H ₂ , % об.	0	0,01	0,25	0,67	1,50
CH ₄ , % об.	0	0,01	0,12	0,34	0,62
С ₂ Н ₄ , % об.	0	0	0,08	0,31	0,51
Другие, % об.	0	0	0,42	0,29	0,65

Состав газовой смеси после охлаждения продуктов газификации уротропина

калорийность газообразных продуктов, выходящих из газификатора. Получено, что с увеличением температуры фильтрующегося газа возрастает калорийность газообразных продуктов, выходящих из газификатора. Данный результат согласуется с выводами работ [40, 41].

В таблице представлен состав газовой смеси после охлаждения продуктов газификации уротропина. При температурах входящего газа 650 и 710 К он ограничен высоким содержанием углекислого газа. В этом случае газификация уротропина происходит довольно медленно и без дополнительного химического взаимодействия материала. На выходе газификатора после охлаждения продуктов уротропин конденсируется в виде белого порошка. С увеличением температуры входящего газа в составе газовой смеси появляется водород и легкие углеводороды. Их концентрация возрастает с увеличением температуры фильтрующегося газа. Таким образом, при температуре выше 760 К происходит не только сублимация уротропина, но и его дополнительное термическое разложение. В работе [42] экспериментально исследовался пиролиз уротропина в условиях ламинарного диффузионного пламени. Было обнаружено, что начало пиролиза уротропина сопровождается образованием небольшого количества газообразных углеводородов и водорода.

Элементный анализ сконденсировавшихся продуктов показал следующий состав: С — 51,1, H — 8,4, N — 39,7, остальное — 0,8 масс. %. Он практически совпадает с исходным составом уротропина. В результате расчета материального баланса газификации уротропина получено, что количество неконденсируемых газообразных продуктов газификации не превышало 1 мас. % от исходной массы образца. Можно заключить, что при исследованных температурах входящего газа уротропин практически весь сублимирует без дополнительного химического взаимодействия.

Заключение

Выполнено экспериментальное исследование газификации засыпки твердого сублимирующегося уротропина при фильтрации через него высокотемпературного потока углекислого газа. Установлено, что увеличение температуры входящего газа от 650 до 920 К приводит к увеличению массовой скорости газификации засыпки уротропина от 0,38 до 1,25 г/с, а также к увеличению массы продуктов газификации уротропина от 0,24 до 0,8 кг на 1 кг входящего газа. Обнаружено, что на выходе из газификатора после охлаждения продуктов уротропин конденсируется в виде белого порошка. Количество неконденсируемых газообразных продуктов газификации в ходе исследований не превышало 1 мас. % от исходной массы образца. С увеличением температуры входящего газа выше 760 К в составе газообразных продуктов появляется водород (до 1,5 об. %) и легкие углеводороды (до 0,6 об. %). Показано, что при исследованных температурах входящего газа уротропин практически весь сублимирует без дополнительного химического взаимодействия.

Список литературы

- Kirillov V.V., Shelkhovskoi R.D. Mathematical models of low-temperature gas generator // Lecture Notes in Mechanical Engng. Springer, Cham. 2019. P. 47–55.
- Lutsenko N.A., Fetsov S.S., Borovik K.G., Kim A.S. Gas flow and heat transfer in granular energy-releasing materials: Novel computational model and important features // Intern. J. Heat and Mass Transfer. 2022. Vol. 199. P. 123464-1–123464-15.
- Kirillov V.V., Shelkhovskoi R.D. Heat and mass transfer in low-temperature gas generation // Procedia Engng. 2017. Vol. 206. P. 242–247.
- 4. Pimont L.J., Fernandes P.C.G., Ferrao L.F.A., Nagamachi M.Y. Study on the mechanical properties of solid composite propellant used as a gas generator // J. Aerospace Technology and Management. 2020. Vol. 11, No. 1. P. 7–10.
- 5. Patel A., Frederick R.A. Experimental investigation of pmma cooling beds for warm gas generator applications // AIAA Propulsion and Energy, 2020 Forum. 2020. P. 1–22.
- 6. Внучков Д.А., Звегинцев В.И., Наливайченко Д.Г., Смоляга В.И., Степанов А.В. Испытания ПВРД твердого топлива с измерением тяговых характеристик в аэродинамических установках // Теплофизика и аэромеханика. 2018. Т. 25, № 4. С. 629–635.
- 7. Фролов С.М., Иванов В.С. Прорыв в теории прямоточных двигателей // Химическая физика. 2021. Т. 40, № 4. С. 68–75.
- 8. Коротких А.Г., Архипов В.А., Слюсарский К.В., Сорокин И.В. Исследование зажигания высокоэнергетических материалов с бором и диборидами алюминия и титана // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54, № 3. С. 109–115.
- Lu X., Jiang K., Cheng S., Wang H. A fluid-structure coupling method to predict the interior ballistic characteristic of gas generator with complex structures // Advances in Transdisciplinary Engng. 2022. Vol. 20. P. 698–705.
- 10. Musa O., Huang G., Yu Z. Effects of new solid propellant configurations on the combustion characteristics of a ramjet // Aerospace Sci. and Technology. 2021. Vol. 119, No. 4. P. 107192-1–107192-17.
- 11. Кириллов В.В., Ваулин С.Д. Влияние скорости разложения охладителя на изменение температуры в камере охлаждения низкотемпературного газогенератора // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 1. С. 60–62.
- Kim A., Liu Z., Crampton G. Study of explosion protection in a small compartment // Fire Technology. 2007. Vol. 43, No. 2. P. 145–172.
- Oserov A., Natan B., Gany A. Analytical modelling of the gas generator frequency response in hybrid rocket boosters // ACTA Astronautica. 1986. Vol. 39, No. 8. P. 589–598.
- Yang S., He G.Q., Liu Y., Li J. Thurbochaged solid propellant ramjet for actical missile // Applied Mechanics and Materials. 2012. Vol. 152–154. P. 204–209.
- 15. Hong M. Experimental correction of combustion gas properties of an-based composite solid propellant used for turbo-pump starter // Aerospace Sci. and Technology. 2012. Vol. 16. P. 56–60.
- 16. Patel A., Frederick R.A. Gas cooling generator technologies for aerospace applications // AIAA Propulsion and Energy Forum and Exposition. 2019. AIAA 2019–4068.
- 17. Zhao X., Xia Z., Ma L., Li Ch., Fang Ch., Natan B., Gany A. Research progress on solid-fueled Scramjet // Chinese J. Aeronautics. 2022. Vol. 35, No. 1. P. 398–415.
- Srinivasan R., Raghunandan B.N. Experiments on thermal response of low aspect ratio packed beds at high Reynolds numbers with varying inflow temperatures // Experimental Thermal and Fluid Sci. 2012. Vol. 44. P. 323–333.
- Karpov A.I., Lesthev A.Y., Lipanov A.M., Leschev G.A. Production of the fire extinguishing mixture by solid propellant propulsion // J. Less Prevention in the Process Industries. 2013. Vol. 26. P. 338–343.
- Krishnan S., Rajesh K.K. Experimental investigation of erosive burning of composite propellants under supersonic crossflows // Intern. J. Energetic Materials and Chemical Propulsion. 2002. Vol. 5, No. 1–6. P. 316–325.
- Glushkov D.O., Kosintsev A.G., Kuznetsov G.V., Vysokomorny V.S. Experimental research and numerical simulation of gel fuel ignition by a hot particle // Fuel. 2021. Vol. 291. P. 120172-1–120172-16.
- 22. Коротких А.Г., Годунов А.Б., Сорокин И.В. Кинетика окисления наноразмерного порошка Al-Cu при нагреве в воздухе // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58, № 2. С. 38–48.
- 23. Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N. Chemiluminescence of electronically excited species during the selfignition of acetylene behind reflected shock waves // Acta Astronautica. 2021. Vol. 181. P. 612–619.
- 24. Podlesniy D., Zaichenko A., Tsvetkov M., Salganskaya M. Experimental investigation of waste oil processing by partial oxidation in a moving bed reactor // Fuel. 2021. Vol. 298, No. 11–12. P. 120862-10.
- Rabinovich O.S., Malinouski A.I., Kislov V.M., Salgansky E.A. Effect of thermo-hydrodynamic instability on structure and characteristics of filtration combustion wave of solid fuel // Combustion Theory and Modelling. 2016. Vol. 20, No. 5. P. 877–893.

- 26. Manelis G.B., Glazov S.V., Salgansky E.A., Lempert D. Extraction of molybdemum-containing species from heavy oil residues using the filtration combustion method // Intern. J. Heat and Mass Transfer. 2016. Vol. 92. P. 744–750.
- 27. Федорычев А.В., Милёхин Ю.М. Модель горения смесевого твердого топлива с испаряющимся охладителем // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58, № 3. С. 117–127.
- 28. Кислов В.М., Салганский Е.А., Цветков М.В., Цветкова Ю.Ю. Влияние катализаторов на выход продуктов газификации биомассы // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90, № 5. С. 579–584.
- Shiplyuk A.N., Zvegintsev V.I., Frolov S.M., Vnuchkov D.A., Kislovsky V.A., Lukashevich S.V., Kiseleva T.A., Melnikov A.Yu., Nalivaychenko D.G. Gasification of low-melting fuel in a high-temperature flow of inert gas // J. Propulsion and Power. 2021. Vol. 37, No. 1. P. 20–27.
- 30. Salgansky E.A., Lutsenko N.A. Effect of solid fuel characteristics on operating conditions of low-temperature gas generator for high-speed flying vehicle // Aerospace Sci. and Technology. 2021. Vol. 109. P. 106420-1–106420-6.
- 31. Salganskaya M.V., Zaichenko A.Yu., Podlesniy D.N., Tsvetkov M.V., Tsvetkova Yu.Yu., Salgansky E.A. Experimental study of hexamethylenetetramine gasification at different temperatures of gas flow // Acta Astronautica. 2023. Vol. 204. P. 682–685.
- 32. Аульченко С.М., Звегинцев В.И., Фролов С.М. Численное моделирование газификации твердых углеводородных материалов в потоке нагретого инертного газа // Инж.-физ. журн. 2022. Т. 95, № 1. С. 22–30.
- 33. Салганский Е.А., Луценко Н.А., Яновский Л.С. Моделирование газификации твердого пористого энергетического материала в низкотемпературном газогенераторе летательного аппарата // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58, № 3. С. 312–317.
- 34. Shiplyuk A.N., Zvegintsev V.I., Frolov S.M., Vnuchkov D.A., K iseleva T.A., K islovsky V.A., L ukashevich S.V., Melnikov A.Yu., Nalivaychenko D.G. Gasification of low-melting hydrocarbon material in the airflow heated by hydrogen combustion // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45, No. 15. P. 9098–9112.
- 35. Подшивалов А.И., Гришин Ю.А., Кискин А.Б., Зарко В.Е. Усовершенствованный СВЧ-метод измерения динамических параметров процесса газификации конденсированных веществ // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58, № 5. С. 87–95.
- 36. Zarko V., Kiskin A., Cheremisin A. Contemporary methods to measure regression rate of energetic materials: A review // Progress in Energy and Combustion Sci. 2022. Vol. 91. P. 100980-1–100980-16.
- 37. Vnuchkov D.A., Zvegintsev V.I., Nalivaichenko D.G., Frolov S.M. Measurement of instantaneous mass flow rate of polypropylene gasification products in airflow // Energies. 2022. Vol. 15, No. 16. P. 5765-1–5765-16.
- 38. Vnuchkov D.A., Zvegintsev V.I., Nalivaichenko D.G., Frolov S.M. Measurement of gas flow rate at gasification of low-melting materials in a flow-through gas generator // Energies. 2022. Vol. 15, No. 15. P. 5741-1–5741-13.
- 39. Салганский Е.А., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Салганская М.В., Цветков М.В., Цветкова Ю.Ю. Экспериментальное исследование газификации уротропина при различных температурах газообразного теплоносителя // Химическая физика. 2022. Т. 41, № 11. С. 1–5.
- 40. Кытманов И.В., Никитина И.Е. Регулирование ПВРД ТТ изменением расхода газогенератора // Комплексные проблемы развития науки, образования и экономики региона. 2015. Т. 6, № 1. С. 106–131.
- 41. Левин В.А., Луценко Н.А., Салганский Е.А., Янковский Л.С. Модель газификации твердого горючего в комбинированном заряде низкотемпературного газогенератора летательного аппарата // Докл. АН. 2018. Т. 482, № 2. С. 150–154.
- 42. Кокурин А.Д., Родыгин Л.Г. Исследование процесса пиролиза органических соединений в условиях ламинарного диффузионного пламени // Физика горения и взрыва. 1969. Т. 5, № 4. С. 563–567.

Статья поступила в редакцию 22 ноября 2022 г.,

после доработки — 8 декабря 2022 г.,

принята к публикации 8 декабря 2022 г.,

после дополнительной доработки — 15 декабря 2022 г.