

ОТКЛОНЕНИЕ ОТ АДДИТИВНОСТИ ПРИ РАСЧЁТЕ ТЕПЛОВОЙ АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Побережский С.Ю.¹

¹ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия (125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4).

Корректный учёт теплофизических характеристик (ТФХ) жидких растворов необходим для эффективного использования и для оптимального планирования режимов работы теплообменных процессов в энергетических установках различного типа и назначения. Метод кратковременных измерений в стадии иррегулярного теплового режима, в его импульсном варианте с характерным временем импульса напряжения 10^{-3} с, использован для исследования тепловой активности бинарных растворов органических жидкостей. По результатам исследования представлено соотношение, определяющее нелинейный характер зависимости тепловой активности от объёмной концентрации. Погрешность в экспериментальном определении регистрируемой тепловой активности органической смеси бинарных растворов не превышала 5%. Полученное соотношение, предложенное в данной работе, более точно прогнозирует теплофизические свойства семейства различных кривых зависимостей тепловой активности от концентрации бинарных смесей органических жидкостей различных растворов.

Ключевые слова: иррегулярный тепловой режим; тепловая активность; бинарный раствор; органическая жидкость; исследование.

DEVIATION FROM ADDITIVNOSTI IN CALCULATING THERMAL ACTIVITY BINARY SOLUTIONS OF ORGANIC LIQUIDS

Poberegsky S.Y.¹

¹Federal government budgetary institution of higher education "Moscow Aviation Institute (a national research university)", Moscow, Russia (125993, Moscow, Volokolamskoe highway, 4).

Correct account of the thermophysical characteristics (TPC) liquid solutions needed to effectively use and optimal planning modes of heat exchange processes in power plants of various types and purposes. Method of short-term measurements under irregular thermal regime in its pulsed form with a characteristic time of the voltage pulse 10^{-3} s is used to study the thermal activity of binary solutions of organic liquids. The study shows the relationship that defines the nonlinear dependence of the thermal activity of the bulk concentration. The error in the experimental determination of the thermal activity recorded organic mixture of binary solutions did not exceed 5%. The resulting ratio proposed in this paper, more accurately predicts the thermal properties of a family of curves of different thermal activity on the concentration of binary mixtures of organic liquids of different solutions.

Keywords: irregular thermal regime; thermal activity; binary solution, the organic liquid; research.

Введение. В современном динамично развивающемся мире науки и техники основными направлениями изучения становятся: инновационные программы и передовые разработки в области нанотехнологий, а также исследовательские проекты, связанные с повышением безопасности условий труда, модернизация в различных сферах производства, интеграционные составляющие научно-технического прогресса.

Поэтому прогнозирование и исследование процессов теплообмена в тепловых устройствах достаточно широкого целевого назначения, которые находят своё применение в таких областях науки и техники, как электроэнергетика, авиационно-космическая техника, оборонно-промышленный комплекс, химико-технологические разработки, атомное

машиностроение, фармакология и фармацевтика, лёгкая промышленность и многих других отраслях народного хозяйства, невозможно без подробного изучения и глубокого анализа теплофизических свойств и характеристик веществ и материалов, используемых при их разработке и внедрении в производство.

Одна из первоочередных задач техники теплофизических исследований – это повышение их производительности. Только экспрессные методы измерения, которые основаны на фундаментальных метрологических подходах, позволяют получать достоверные результаты и могут быть применимы по отношению к тому широчайшему спектру новых веществ и растворов органических жидкостей, которые ежедневно производятся и синтезируются как в отечественной, так и мировой промышленности.

Первым изучение концентрационной зависимости теплопроводности различных растворов органических жидкостей предпринял Л.П. Филиппов [5], а систематические исследования были проведены им несколько позже, и для измерений был использован относительный метод, когда измерения, как правило, проводились при одинаковой температуре – близкой к комнатной.

Важным аспектом в современной теплофизике является прогнозирование теплофизических свойств, в том числе ряда сложных бинарных растворов.

Способы получения достоверной оперативной информации о теплофизических свойствах различных веществ в первую очередь связаны с использованием нестационарных измерений температуры на начальном этапе теплообмена. Данный этап классифицируется как режим иррегулярного тепловой обмена и даёт возможность существенно сократить время регистрации измерений температуры, а именно время измерения, до предельно малых значений. На практике оно составляет: от $\sim 10^{-4}$ с (для диэлектрических жидких растворов). Поэтому совокупность измерений такого рода получила название кратковременных измерений в стадии иррегулярного теплового режима.

Иррегулярный метод теплового режима является наиболее удобным при исследовании жидких растворов, так как зондирование исследуемого объекта производится одиночными импульсами, оказывающими минимум воздействия на систему, и соответственно представляется более перспективным. В результате этого в основу разработок, связанных с применением методов по экспресс-диагностике теплофизических свойств различных объектов, и был положен иррегулярный тепловой режим. Методы экспресс-диагностики предполагают непосредственный контакт исследуемого вещества или жидкого раствора с зондом, так как они являются контактными. Одним из важнейших условий по реализации кратковременных измерений является то, что измерительный зонд обладает малой инерционностью, а также совмещает функции источника и приёмника тепла.

Тепловая активность ε ($\varepsilon = \sqrt{\lambda\rho C}$, λ – теплопроводность, Дж/(м·К·с); ρ – плотность кг/м³; C – удельная теплоёмкость Дж/(кг·К)) (Дж/(м²·К·с^{0.5})) является важной характеристикой, определяющей температуру на поверхности взаимодействующих тел, между которыми происходит нестационарный теплообмен. Несмотря на то что при формулировке нестационарной задачи теплопроводности тепловая активность не фигурирует, она является значимой величиной, определяющейся, например, при известной объёмной теплоёмкости (ρC , Дж/(м³·К)) и теплопроводности (λ).

Литературные данные по концентрационной зависимости тепловой активности отсутствуют. Так как отклонения от линейности для теплопроводности растворов, в частности, не велики (как правило, не более 5% [5]), то, естественно, погрешность измерений меры отклонений от линейности достаточно велика (по нашим оценкам, для теплопроводности она не менее 20%). В этой связи исследование теплофизических характеристик растворов с помощью методов, обладающих высокой разрешающей способностью, представляется актуальным.

Метод кратковременных измерений тепловой активности в стадии иррегулярного теплового режима [1-3] позволяет уверенно различать тепловые активности жидкостей на уровне 0,1%. Данный метод был использован для исследования тепловой активности бинарных растворов.

Метод. В основе измерения тепловой активности лежит известная модельная задача [4]. Металлическая плёнка пренебрежимо малой толщины контактирует с полуограниченными средами. Под действием импульса напряжения плёнка начинает разогреваться.

Для малых значений времени нагрева (10^{-3} с) можно пренебречь конечностью ширины и длины плёнки и рассмотреть задачу как одномерную.

Реализация задачи выполнялась с помощью металлической полоски (резистивного элемента (РЭ)), расположенной на диэлектрической подложке. РЭ имеет предельно малую толщину, чтобы можно было пренебречь его теплоёмкостью. Ширина РЭ выбиралась с тем, чтобы за время действия теплового потока отвод тепла с краёв полоски был минимален. Соответствующие количественные оценки погрешностей измерения были представлены в [4]. РЭ выполнял одновременно функции источника и приёмника тепла (термометра сопротивления). Подложка с нанесённым РЭ представляет собой малогабаритный датчик, который в процессе измерений погружается в исследуемый раствор.

Экспериментальная методика измерений реализовывалась в варианте «нуль-метода», которая неоднократно описывалась в литературе [4]. Суть методики заключается в

использовании мостовой схемы, в плечи которой включали два датчика с близкими характеристиками. Один датчик (компенсационный) находился в вазелиновом масле, второй – в исследуемой жидкости. При периодической подаче на мост одиночных прямоугольных импульсов напряжения РЭ кратковременно нагревался. При этом с помощью балластных сопротивлений подбирался такой режим токов в ветвях моста, при котором, несмотря на нагрев РЭ, напряжение (сигнал) на диагонали моста равнялось нулю.

Преимущество такой методики заключается в том, что применяемый для регистрации сигнала осциллограф используется в качестве индикатора сигнала, а измеряемыми параметрами при относительных измерениях являются сопротивления.

Используемые при измерениях датчики имели следующие характеристики: толщина слоя никеля 0,1-0,12 мкм, ширина резистивной полоски – 1,5 мм, её длина 50 мм, длина импульсов составляла 0,5 мс, частота их подачи 1 Гц. В паузе между импульсами происходила почти полная диссипация энергии, выделившаяся за время импульса.

Известно, что существуют трудности в описании термодинамических свойств даже простых жидких растворов, основанных на модельных представлениях о структуре, жидких растворов - на характере теплового движения в этой среде. В настоящее время при расчёте этих свойств неопределённость – становится больше, чем погрешность теплофизического эксперимента. Принимая во внимание современные тенденции по совершенствованию методов расчёта, следует учитывать, что для проверки теории обязательна достоверность фактического материала. Так, проверка теории теплопереноса жидких растворов, особенно в области высоких температур, должна непременно основываться на данных по молекулярным теплофизическим свойствам, например на параметре, непосредственно связанном со структурой жидкости, то использование для этих целей данных, которые отражают эффективную теплопроводность, может создавать неверные предпосылки по интерпретации результатов о согласовании литературных и экспериментальных данных. По мере совершенствования теории теплофизического эксперимента и методов её реализации будет повышаться важность всего выше сказанного.

Практическая составляющая в исследовании молекулярных характеристик переноса связана с осуществлением расчёта в научно-технических задачах. Грамотный подход при решении таких задач предполагает использование основных данных по оптическим характеристикам сред и поверхностей, а также молекулярных характеристик переноса. Использование при расчётах эффективных характеристик переноса может создать условия для появления ошибок в оценке результатов.

Так как инерционность зонда определяется его собственной теплоёмкостью, то в модельных задачах, в основе которых лежат методы кратковременных измерений,

«возмущение», вносимое собственной теплоёмкостью, является функцией времени измерения и соответственно характеристического размера зонда. Данная зависимость выражается очень заметно. Так, если заменить металлический плоский проводник толщиной 0,12 мкм на напылённый металлический слой в 1200 Å, то время измерения можно сократить, и очень значительно. В связи с этим в методах кратковременных измерений огромное значение приобретает использование напылённых резистивных элементов.

Большое значение применительно к исследованию жидких растворов, а также несомненную практическую ценность имеет диагностика теплофизических свойств в небольших объёмах, то есть на этапе лабораторного исследования.

Поэтому непосредственное измерение молекулярных характеристик переноса, таких как тепловая активность и теплопроводность, применительно к экспресс-методам диагностики позволяет отказаться при проведении теплофизического эксперимента от сложных расчётных манипуляций по выделению из эффективного значения характеристики её молекулярной составляющей.

Результаты исследования. На рисунке 1 представлена экспериментальная зависимость тепловой активности $\varepsilon_1(\tilde{n}_1)$ (\tilde{n}_1 - объёмная концентрация одной из компонент) для бинарной системы органических жидкостей, состоящей из н-Бутанола ($\varepsilon=542$ Дж/(м²·К·с^{0.5})) и н-Гексана ($\varepsilon=451$ Дж/(м²·К·с^{0.5}))

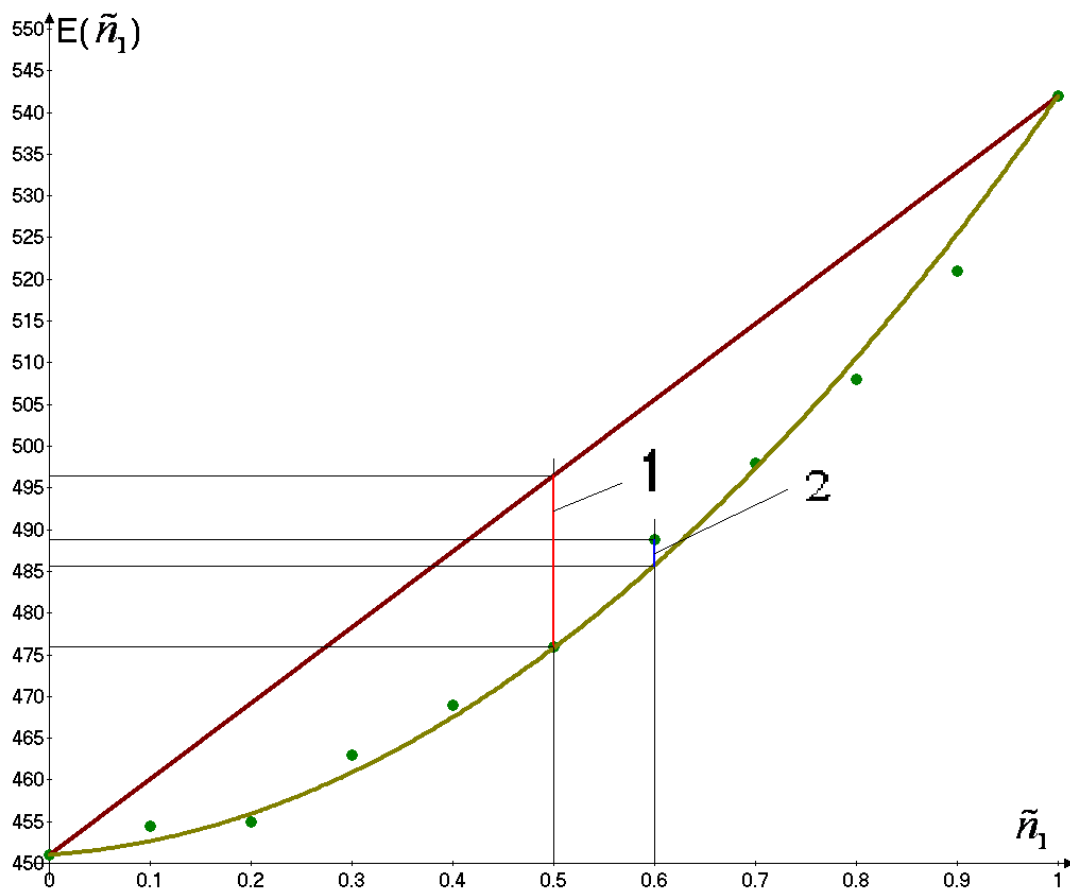


Рисунок 1. Экспериментальные данные по тепловой активности бинарной смеси *n*-Бутанола и *n*-Гексана: точки – эксперимент, прямая – аддитивная схема расчёта, парабола – полуэмпирическая формула, предложенная в данной статье. 1 – отклонения от аддитивности, 2 – отклонения от измерений.

Аддитивная схема расчёта тепловой активности представляет соотношение:

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\tilde{n}_1) + \varepsilon_2(\tilde{n}_2) \quad (1)$$

Реально тепловая активность раствора соответствует соотношению:

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\tilde{n}_1) + \varepsilon_2(\tilde{n}_2) - \delta\varepsilon(\tilde{n}_1), \quad (2)$$

где $\delta\varepsilon(\tilde{n}_1)$ - слагаемое, определяющее отклонение от линейности.

Величина $\delta\varepsilon(\tilde{n}_1)$ определяется из эксперимента и достигает своего максимума при $\tilde{n}_1=0,5$. Аналитически предлагается искать величину $\delta\varepsilon(\tilde{n}_1)$ в виде:

$$\delta\varepsilon(\tilde{n}_1) = k(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\tilde{n}_1\tilde{n}_2. \quad (3)$$

Параметр k определялся в эксперименте:

$$k = \delta\varepsilon(\tilde{n}_1) / ((\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\tilde{n}_1\tilde{n}_2), \quad (4)$$

где $\delta\varepsilon(\tilde{n}_1)$ – экспериментально регистрируемая величина.

В экспериментах исследовались растворы на основе 20-ти жидкостей, соответствующих 2, 3, 4 и 5 группам по классификации Эвелла. Класс жидкостей по чистоте не ниже «4».

По результатам исследований рекомендовано следующее соотношение для тепловой активности бинарных растворов органических жидкостей:

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\tilde{n}_1) + \varepsilon_2(\tilde{n}_2) - 0,91(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\tilde{n}_1\tilde{n}_2 \quad (5)$$

Погрешность в экспериментальном определении величины $\delta\varepsilon(\tilde{n}_1)$ не превышал 5%, разброс значений параметра k – не более 6%.

Выводы. Данные оценки показывают, что эмпирическое соотношение (5) достаточно точно передаёт концентрационную зависимость тепловой активности бинарных растворов органических жидкостей.

Список литературы

1. Спири́н Г.Г. Методические особенности кратковременных измерений в стадии иррегулярного теплового режима // ИФЖ. – 1980. - Т. 38. - № 3. - С. 403-410.
2. Спири́н Г.Г., Поляков Ю.А. Измерение тепловой активности электропроводящих растворов // ИФЖ. – 1971. - Т. 31. - № 5.
3. Спири́н Г.Г., Некашидзе Б.А., Кудрявцева Л.Н. Кратковременные измерения тепловой активности в области плавления вещества // ИФЖ. – 1985. - Т. 48. - № 1. - С. 79.
4. Спири́н Г.Г. Кратковременные измерения в стадии иррегулярного теплового режима и диагностика теплофизических свойств диэлектрических веществ и материалов на их основе : дис. ... докт. техн. наук. - М., 1986. - 390 с.
5. Филипов Л.П. Исследование теплопроводности жидкостей. – М. : Изд-во МГУ, 1970. - 240 с.

Рецензенты:

Спири́н Г.Г., д.т.н., профессор кафедры «Физика» ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва.

Гаряев А.Б., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Тепломассообменные процессы и установки» ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г.Москва.