

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ПО ГРУППАМ КЛАССИФИКАЦИИ ЭВЕЛЛА

Побережский С.Ю.<sup>1</sup>

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

Метод кратковременных измерений в стадии нерегулярного теплового режима использован для исследования теплопроводности бинарных растворов органических жидкостей в его импульсном варианте. По результатам исследования представлены соотношения, определяющие нелинейный характер зависимости теплопроводности от объёмной концентрации для различных групп Эвелла. Погрешность в экспериментальном определении регистрируемой теплопроводности органической смеси бинарных растворов не превышала 3%. Полученные соотношения, предложенные в данной работе, более точно прогнозируют теплофизические характеристики в зависимости от концентрации бинарных смесей органических жидкостей. В частности, для более рационального проектирования и планирования режимов работы различных механизмов и теплообменных процессов внутри них в химической, пищевой промышленности и фармакологии, необходимо знать коэффициент теплопроводности жидкости, которая находится в механизме, и уметь прогнозировать её изменения в зависимости от концентрации другой компоненты.

Ключевые слова: объёмная концентрация; теплопроводность; импульсный метод; жидкие смеси; экспериментальные исследования; группы Эвелла.

## THERMAL ACTIVITY MEASUREMENT OF SURFACE TISSUES OF BIOMEDICAL OBJECT PULSE METHODS

Poberegsky S.Y.<sup>1</sup>

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

Method of short-term measurements under irregular thermal conditions used to study the thermal conductivity of binary solutions of organic liquids in its pulsed form. According to a study presented relations defining nonlinear dependence of the thermal conductivity of the bulk concentration for different groups Evella. The error in the experimental determination of the thermal conductivity of registered organic mixture of binary solutions did not exceed 3%. The resulting ratio proposed in this work more accurately predict thermal characteristics depending on the concentration of binary mixtures of organic liquids. In particular, for more rational design and planning modes of various mechanisms and processes within these heat exchangers in the chemical, pharmaceutical and food industries, it is necessary to know the thermal conductivity of the liquid, which is a mechanism to be able to predict and it changes depending on the concentration of other components.

Keywords: volume concentration, thermal conductivity, pulse method, liquid mixtures, experimental research; groups Evella.

В практике теплофизического эксперимента существуют два основных подхода к изучению теплопроводности бинарных органических растворов: аналитический и экспериментальный. В данной работе рассматривается комплексный (комбинированный) подход для прогнозирования теплофизических свойств (ТФС) различных растворов. Наиболее известные методы расчёта коэффициента теплопроводности были описаны в работе Рида Р. и др. [6]. Отличительной особенностью представленной статьи, являющейся новизной в экспериментальной теплофизике можно отметить, что метод кратковременных

измерений в стадии иррегулярного теплового режима использован для исследования теплопроводности бинарных растворов органических жидкостей.

В настоящей работе представлен классический метод расчёта коэффициента теплопроводности для бинарных жидких растворов органических жидкостей. По результатам экспериментальных исследований предложена эмпирическая формула для каждой из групп по классификации Эвелла.

В качестве экспериментального метода выбран метод кратковременных измерений теплопроводности в стадии иррегулярного теплового режима [8], который позволяет уверенно различать теплопроводности жидкостей на уровне 0,1%.

Поскольку известно, что существуют значительные трудности в описании кинетических и термодинамических свойств даже простых жидких растворов, основанных на модельных представлениях о структуре, жидких растворах и характере теплового движения в этой среде, то 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 теплопроводности жидких растворов, особенно в области высоких температур должна непременно основываться на данных по молекулярной теплопроводности, как 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.

**Метод.** В основе измерения теплопроводности лежит известная модельная задача [1]. Нить неограниченной длины погружена и предельно малого радиуса  $r$  (м) погружена в исследуемую среду. С единицы длины цилиндрической поверхности, параллельно оси  $z$  и проходящей через точку  $(x'; y')$ , выделяется в единицу времени постоянный тепловой поток  $q_1$ . Температурное поле вокруг источника тепла с цилиндрическими изотермическими поверхностями будет двумерным. Но, в силу симметрии этого поля, достаточно рассмотреть изменение температуры вдоль одной координаты. Уравнение в цилиндрических координатах запишется тогда так:

$$\frac{dT}{dt} = a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (1)$$

где  $r^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2$ ,  $a$  - температуропроводность, м<sup>2</sup>/с;  $t$  - время, с;  $T$  - температура, К.

Если тепло начинает выделяться в момент подачи импульса напряжения в  $t = 0$ , тогда линейный источник тепла и среда имеют нулевую температуру с учётом граничных и начальных условий можно записать:

$$T(r, t = 0) = 0$$

$$q_l(r \rightarrow \infty) = 2\pi r \lambda \frac{\partial T}{\partial r}, \quad T(r \rightarrow \infty, t) = 0$$

$q_l = \text{const}$  - постоянная линейная плотность теплового потока с нити, Вт/м;  $\lambda$  - теплопроводность среды, Вт/(м·К).

Решение этой задачи известно [3]:

$$T(r, t) = \frac{q_l}{4\pi\lambda} \int_{\frac{r^2}{4at}}^{\infty} \frac{\exp(-u)}{u} du = \frac{q_l}{4\pi\lambda} E\left(-\frac{r^2}{4at}\right) \quad (2)$$

где  $E\left(-\frac{r^2}{4at}\right)$  - экспоненциальный интеграл. Разложив данный интеграл в ряд для

малых значений параметра  $\frac{r^2}{4at}$ , или, соответственно для больших значений времени, получим[4]:

$$T(r, t) = \frac{q_l}{4\pi\lambda} \ln \frac{4at}{r^2 e^C} \quad (3)$$

где  $C = 0,577$  – постоянная Эйлера.

Реализация модельной задачи (1) выполнялась с помощью платиновой нити (резистивного элемента (РЭ)). РЭ имеет предельно малый радиус, чтобы можно было пренебречь его теплоёмкостью. Соответствующие количественные оценки были представлены в [7]. РЭ выполнял одновременно функции источника и приёмника тепла (термометра сопротивления).

Используя выражение (3), запишем изменение приращения температуры источника между моментами времени  $t$  и  $t_0$ :

$$\Delta T_t - \Delta T_{t_0} = \frac{q_l}{2\pi(\lambda_1 + \lambda_2)} \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (4)$$

Соотношение (4) позволяет определить теплопроводность исследуемого вещества  $\lambda_1$  по известной теплопроводности  $\lambda_2$  эталонного вещества и приращениям температуры источника в различные моменты времени.

Экспериментальные исследования базируются на использовании мостовой компенсационной схемы (рисунок 1), на которую с генератора подаются прямоугольные импульсы постоянного напряжения. Для индикации сигнала с моста используется осциллограф. В противоположные плечи моста включаются два зонда: измерительный с начальным сопротивлением  $R_{i0}$  и компенсационный с начальным сопротивлением  $R_{k0}$ . Зонды выполнены в виде тонкой платиновой нити.

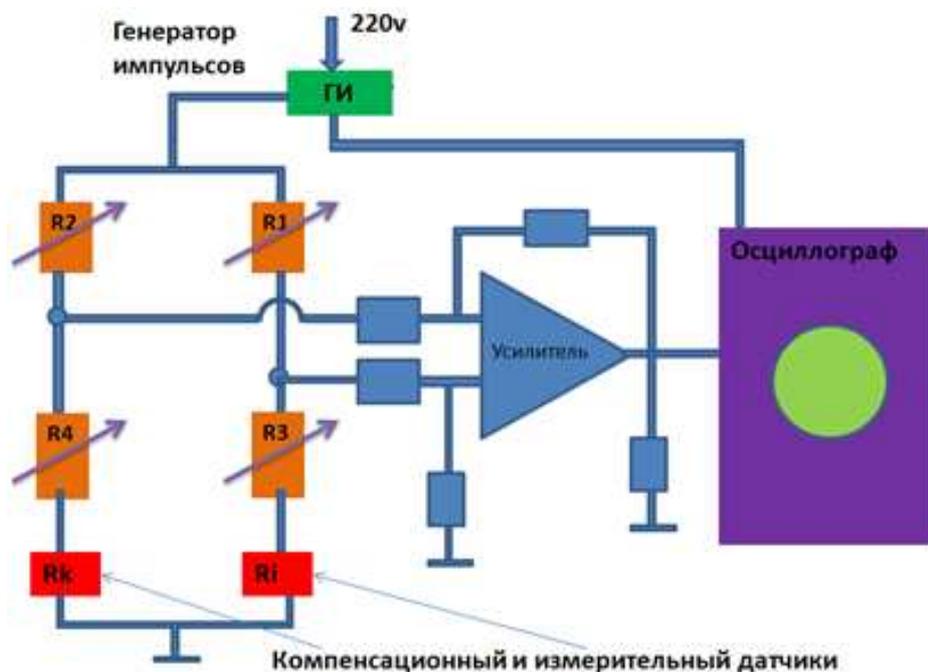


Рис. 1. Схема установки для проведения экспериментов

Принцип работы экспериментальной установки виден из рисунка 1. На мостовую схему подаётся прямоугольный импульс напряжения от генератора импульсов (ГИ). Сопротивления  $R_1 - R_4$  являются переменными и имеют минимальную абсолютную погрешность своих значений (порядка 0,05% на весь магазин переменных сопротивлений). Дифференциальный усилитель по напряжению необходим для усиления разности сигналов с плеч моста и так же для визуализации поступающего сигнала во время работы ГИ.

Пусть в исходный момент времени  $t_0$  на мост подается напряжение  $U_0$ . Электрический сигнал с измерительных точек моста равен:

$$e = U_0 \left( \frac{R_1}{R_1 + R_3 + R_{i0}} - \frac{R_2}{R_2 + R_4 + R_{k0}} - \frac{R_1 \delta R_i}{(R_1 + R_3 + R_{i0})^2} + \frac{R_2 \delta R_k}{(R_2 + R_4 + R_{k0})^2} + \right. \\ \left. + \frac{R_1 \delta R_i^2}{(R_1 + R_3 + R_{i0})^3} - \frac{R_2 \delta R_k^2}{(R_2 + R_4 + R_{k0})^3} + \dots \right) \quad (5)$$

Мост предварительно устанавливается на начальное сопротивление:

$$\frac{R_1}{R_1 + R_3 + R_{i0}} = \frac{R_2}{R_2 + R_4 + R_{k0}} \quad (6)$$

Поэтому, можно формулу (5) преобразовать в:

$$e(t) = \frac{U_0 R_1^2}{(R_1 + R_3 + R_{i0})^2} \left\{ \left( -\frac{\delta R_i(t)}{R_1} + \frac{\delta R_k(t)}{R_2} + \frac{R_1}{R_1 + R_3 + R_{i0}} \left[ \left( \frac{\delta R_i(t)}{R_1} \right)^2 - \left( \frac{\delta R_k(t)}{R_2} \right)^2 \right] + \dots + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{R_1}{(n-1)!(R_1 + R_3 + R_{i0})^{n-1}} \left[ \left( \frac{\delta R_i(t)}{R_1} \right)^n - \left( \frac{\delta R_k(t)}{R_2} \right)^n \right] \right\} \quad (7)$$

Следовательно, при условии

$$\frac{\delta R_i(t)}{R_1} = \frac{\delta R_k(t)}{R_2} \quad (8)$$

переменный сигнал скомпенсирован во времени ( $e(t)=0$ ). Характерно, что компенсация осуществляется не только для первых членов разложения (5), но и для последующих. Последовательное осуществление баланса на начальные сопротивления (условие (6)) и компенсации переменной составляющей сигнала (условие (8)) представляет собой полный баланс мостовой схемы. Ячейка с измерительным зондом находится в термостате, температура которого меняется в ходе эксперимента. Компенсационный зонд помещается в сосуд с вазелиновым маслом и термостатируется при  $0^\circ\text{C}$ .

Непосредственная процедура измерения начинается с компенсации на эталонном веществе (толуол). Измерительный зонд при комнатной температуре  $T_0$  вводят в контакт с толуолом, теплопроводность которого  $\lambda_{\gamma\delta}(T_0)$  известна. При периодической подаче на схему прямоугольных импульсов напряжения, изменением сопротивлений  $R_1$  и  $R_3$  добиваются как баланса на начальные сопротивления, так и компенсации переменных сигналов. Частота подачи импульсов выбирается из условия, чтобы в паузе между ними происходила практически полная диссипация подводимой энергии. Когда  $e(t)=0$ , баланс проведен, при этом регистрируются значения  $R_{1ЭТ}(T_0)$  и  $R_{iЭТ}(T_0)$ .

Затем, измерительный зонд вводится в контакт с исследуемым веществом. При температуре  $T$  повторяется процедура полного баланса мостовой схемы и регистрируются значения  $R_1(T)$  и  $R_i(T)$ .

Соотношение для расчёта теплопроводности исследуемого вещества:

$$\lambda = \frac{\alpha U_0^2}{16\pi l} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg}\varphi}, \quad (9)$$

$$\text{где } \operatorname{tg}\varphi = \frac{R_i(t) - R_i(t_1)}{\ln \frac{t}{t_1}}.$$

Здесь  $\lambda$  – теплопроводность исследуемого раствора, Вт/(м·К);  $\alpha$  – коэффициент температурного сопротивления материала резистивного элемента датчика ( $\alpha=0,00385$  °C<sup>-1</sup>), °C<sup>-1</sup>;  $U_0$ – подаваемое на мост напряжение с генератора импульсов, В;  $l$ – длина нити датчика, м;  $R_i(t)$  – сопротивление измерительного датчика в момент времени  $t$ , Ом;  $R_i(t_0)$  – сопротивление измерительного датчика в момент времени  $t_1$ , Ом. Величина  $\operatorname{tg}\varphi$  определялась для нескольких моментов времени:  $t = 20$ мс,  $t_1 = 25, 30, 35, 40, 50$  мс. Максимальный нагрев РЭ в конце импульса не превышал 1°C. Основными источниками погрешностей являются: аппаратные ошибки, связанные с измерением  $\operatorname{tg}\varphi$  и методические погрешности, описанные в [7].

Преимущество такой методики заключается в том, что используемый для регистрации сигнал и осциллограф, используются в качестве индикатора сигнала, а измеряемыми параметрами при относительных измерениях являются сопротивления.

Используемые при измерениях датчики имели следующие характеристики: радиус нити 5мкм, длина 50мм, частота их подачи 1Гц. В паузе между импульсами происходила почти полная диссипация энергии, выделившаяся за время импульса.

**Результаты исследования.** Экспериментально изучены жидкие растворы в каждой группе по классификации Эвелла (см.таблицу). В таблице приведены экспериментально обобщённые константы жидкой смеси  $k$  для каждой группы.

Значения константы  $k$  для различных бинарных органических смесей  
внутри каждой группы

Класс	Характеристика соединений	Пример	Константа $k$
2	Молекулы содержат активный водород и донор электронов (кислород, азот, фтор)	Спирты, кислоты, фенолы, первичные и вторичные амины	0,52
3	Молекулы имеют донор электронов, но в их отсутствует активный водород	Эфиры, сложные эфиры, альдегиды, третичные амины	0,48

4	Молекулы содержат активный водород и не содержат донора электронов	Хлороформ, дихлорметан, дихлорэтан	0,63
5	Молекулы без водородных связей	Углеводороды	0,38

Аддитивная схема расчёта теплопроводности представляет соотношение:

$$\lambda = \lambda_1(\tilde{n}_1) + \lambda_2(\tilde{n}_2). \quad (10)$$

Предлагается оценивать теплопроводность раствора соотношением:

$$\lambda = \lambda_1(\tilde{n}_1) + \lambda_2(\tilde{n}_2) - \delta\lambda(\tilde{n}_1), \quad (11)$$

где  $\delta\lambda(\tilde{n}_1)$  - слагаемое, определяющее отклонение от линейности,  $\tilde{n}_1$  - концентрация первой компоненты.

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

$$\delta\lambda(\tilde{n}_1) = k(\lambda_2 - \lambda_1)\tilde{n}_1\tilde{n}_2. \quad (12)$$

Параметр  $k$  определялся в эксперименте.

$$k = \delta\lambda(\tilde{n}_1)/((\lambda_2 - \lambda_1)\tilde{n}_1\tilde{n}_2), \quad (13)$$

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

Погрешность в экспериментальном определении величины  $\delta\lambda(\tilde{n}_1)$  не превышала 3%, разброс значений параметра  $k$  – не более 5%.

**Выводы.** Полученные экспериментальные константы для полуэмпирического уравнения расчёта теплопроводности бинарных органических жидкостей в зависимости от концентрации компонент достаточно точно описывает экспериментальные данные, полученные с помощью импульсного иррегулярного теплового режима. Благодаря подобранным коэффициентам можно более точно прогнозировать теплофизические свойства бинарных жидких растворов по классификации Эвелла, в рамках конкретной группы.

### Список литературы

1. Габитов Ф.Р., Теплофизические свойства органических жидкостей в широком диапазоне температур, не искаженные радиационным теплопереносом: Дис. д-ра техн. наук: Казань, 2000, 535с.

2. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов.- Л.: Изд. «Энергия» , 1974, - 264с.
3. Карслоу Г. и Егер Д. Теплопроводность твердых тел - М.: Изд-во Наука, 1964, - 488с.
4. Корн Г. и Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров - М.: Изд-во Наука, 1968, - 720с.
5. Побережский С.Ю. Отклонение от аддитивности при расчёте тепловой активности бинарных растворов органических жидкостей // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3; URL: [www.science-education.ru/117-13800](http://www.science-education.ru/117-13800) (дата обращения: 05.07.2014)
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. "Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие" 3-е изд., Л.: Химия, 1982
7. Спирин Г.Г. Методические особенности кратковременных измерений в стадии иррегулярного теплового режима.- ИФЖ – 1980. - Т. 38. - № 3. - С. 403-410.
8. Филипов Л.П. Исследование теплопроводности жидкостей – М.: Изд-во МГУ, 1970, - 240с.

**Рецензенты:**

Спирин 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.