

УДК 536.22

Изучение теплового сопротивления растворов в широкой области изменения температуры.

1. Методика исследований*

**А.В. Багинский¹, Д.В. Волосников², П.В. Скрипов²,
А.А. Смотрицкий²**

¹*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
Новосибирск*

²*Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург*

E-mail: pavel-skripov@bk.ru

Представлены взаимодополняющие методики исследования переноса тепла в жидких растворах различной природы. Основное внимание уделено теплофизическим измерениям в режиме импульсного нагрева. Статья открывает серию работ, направленных на выяснение характерных черт теплообмена в импульсно перегретых растворах, включая метастабильные состояния, относительно равновесий жидкость–пар и жидкость–жидкость.

Ключевые слова: теплообмен в растворах, метастабильное состояние, теплопроводность, тепловое сопротивление, метод тепловых волн, импульсный нагрев.

Жидкие среды, вовлеченные в природные явления и технологические процессы, представляют собой, в основном, растворы. Свойства растворов сложным образом зависят от свойств образующих их веществ. В частности, в опытах по изучению теплообмена в растворах жидкостей разной природы при обычных значениях температуры (20–80 °С) обнаружено, что введение в систему второго компонента сопровождается появлением дополнительного теплового сопротивления (т. е. дополнительных механизмов рассеяния носителей энергии, которые отсутствуют у чистых жидкостей) [1]. Данное явление проявляется в отрицательном отклонении концентрационной зависимости коэффициента теплопроводности растворов от аддитивного закона [1–3]. Степень общности этого результата по отношению к растворам с различными типами межмолекулярного взаимодействия в широкой области параметров состояния еще предстоит выяснить. Практически не изученной остается область метастабильных состояний жидкой фазы [4], протяженность которой может составлять сотни градусов [5, 6]. В то же время,

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 06-08-01324-а, грант № 07-08-00295-а) и Интеграционного проекта фундаментальных научных исследований ИТФ УрО РАН и ИТФ СО РАН.

явление перегрева присуще всем процессам с переходом через линию фазового равновесия [7, 8]. Традиционные методы измерения теплопроводности мало пригодны для исследований в этой области на сколько-нибудь значительном удалении от линии равновесия в связи с малым временем существования изучаемой системы в метастабильном состоянии. Увеличить глубину проникновения в метастабильную область позволяет повышение скорости нагрева исследуемого объекта.

Настоящая работа направлена на изучение теплообмена в растворах, в том числе в процессах с мощными тепловыми потоками. Основное внимание будет уделено метастабильным состояниям и состояниям, перегретым относительно температуры начала термического разрушения молекул в квазистатическом процессе [9]. Для изучения подобных состояний мы развиваем методику автоматического управления функцией воздействия в рамках метода импульсного нагрева проволочного зонда, который первоначально разрабатывался для исследования явления взрывного вскипания высокоперегретых жидкостей [10, 11]. Данная методика позволяет выбирать траекторию нагрева с учетом деталей фазовой диаграммы раствора и характерных времен релаксационных процессов, подготавливающих макроскопический фазовый переход. Суть метода заключается в определении плотности теплового потока через вещество во времени $q(t)$ — основной характеристики в опытах с быстрым (10^5 - 10^7 K/c) изменением температуры вещества.

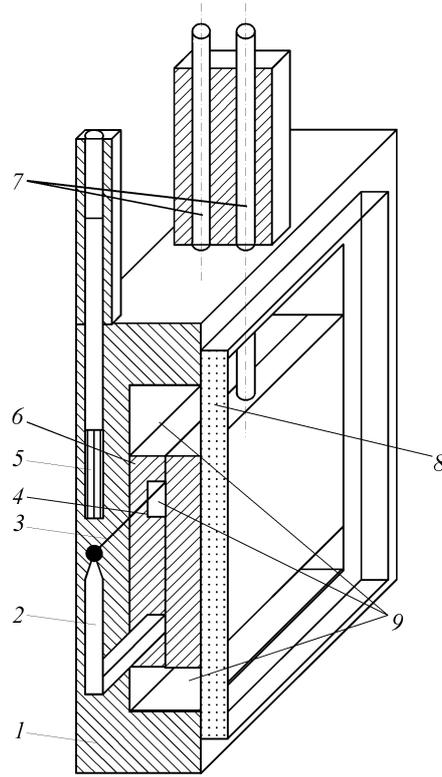
В настоящей статье, предваряющей планируемую серию работ по исследованию взаимосвязи параметров кондуктивного теплообмена в перегретых растворах с термодинамическими свойствами системы (в частности, избыточным объемом смешения), представлены методики опытов, выбранные для решения поставленной задачи. Одна из этих методик, основанная на зондовом методе тепловых волн высокой (20 ... 200 Гц) частоты [12, 13], ориентирована на определение равновесных значений теплопроводности и температуропроводности растворов в области абсолютной устойчивости жидкой фазы. Другая методика, основанная на методе управляемого импульсного нагрева [6], ориентирована на выяснение характера зависимости теплового сопротивления растворов $\Delta T(t)/q(t)$ от состава раствора, где ΔT — температурный напор, при постоянстве того или иного параметра функции нагрева.

Теория метода тепловых волн и схема измерений описаны в цитируемых выше работах [12, 13]. Метод позволяет выполнять абсолютные измерения теплопроводности диэлектрических жидкостей с погрешностью не более 1,5 %. Для измерения температуропроводности используется относительный вариант метода. Погрешность этих измерений (с учетом погрешности калибровки) составляет 2 ... 2,5 %. Экспериментальная установка успешно использовалась при проведении исследований теплофизических характеристик различных органических, фторорганических, кремнийорганических жидкостей в широком интервале изменения параметров состояния. Полученные нами данные по теплопроводности и температуропроводности хорошо изученных жидкостей согласуются в пределах погрешности с наиболее надежными литературными данными [12].

Для целей настоящей работы была изготовлена специальная измерительная ячейка с горизонтальным перемещаемым зондом. Основные элементы конструкции ячейки показаны на рис. 1. Проволочный зонд (платина, диаметр 10 мкм) размещен в узком канале фторопластовой вставки. Вставку можно передвигать в вертикальном направлении в корпусе ячейки, заполненном исследуемой смесью, перемещая зонд в любой из однородных растворов расслоившейся смеси. Для визуального контроля положения зонда передняя стенка ячейки сделана прозрачной, а фторопластовая вставка — составной, с возможностью перемещения отдельных ее частей относительно друг друга.

Рис. 1. Конструкция ячейки для исследования расслаивающихся жидкостей.

1 — корпус ячейки, 2 — токоподвод, 3 — зонд, 4 — канал 1×3 мм, 5 — термометр сопротивления, 6 — перемещаемая фторопластовая вставка, 7 — манипуляторы для перемещения вставки, 8 — окно (стекло, 5 мм), 9 — исследуемая жидкость.



Суть опытов с импульсным нагревом [6] заключается в быстром нагреве электрическим током (характерное время ~ 1 мс) проволочного зонда (платина, диаметр 20 мкм), погружаемого в исследуемую жидкость, с регистрацией временных зависимостей температуры зонда $T(t)$ и теплового потока через вещество $q(t)$. О температуре зонда судят по величине его сопротивления $R_T(t)$, для чего зонд предварительно градуируется как термометр сопротивления. О тепловом потоке судят по величине подводимой мощности $P(t)$. Очевидно, что для определения обеих величин — $P(t)$ и $R_T(t)$ достаточно измерить падение напряжения $U(t)$ и ток в цепи питания зонда $I(t)$.

В общем случае вид функции нагрева может быть произвольным. Для практической реализации наибольший интерес представляют два варианта:

– методика, в которой осуществляется термостабилизация (МТС) импульсно перегретого зонда $T(t > t_h) = T_{st}(\Delta t_{st}) \approx \text{const}$, где $t_h \sim 10^{-5}$ с — продолжительность нагрева зонда от температуры $T_0 = T(t = 0)$ до избранного значения T_{st} (значение T_{st} может выбираться как ниже, так и выше границы абсолютной устойчивости вещества), $\Delta t_{st} \sim 10^{-3}$ с — продолжительность участка термостабилизации;

– методика постоянной мощности (МПМ) тепловыделения в зонде $P(t) = \text{const}$.

В первом случае имеется возможность за время порядка 10^{-5} с переходить из режима монотонного нагрева зонда в режим постоянной среднемассовой температуры зонда за счет включения стабилизирующих обратных связей в схеме управления нагревом. Управляющим напряжением служит напряжение разбаланса мостовой схемы, рис. 2. На участке $t > t_h$ мощность нагрева зонда регулируется условием минимизации этого напряжения. Созданная нами установка позволяет поддерживать значение T_{st} (на участке Δt_{st}) с погрешностью не более 1,0 %. Относительная погрешность измерения мощности составляет 0,2 %, соотношение сигнал/шум при однократном измерении и при усреднении по десяти импульсам составляет, соответственно, 59 и 65 dB.

Отличие в мощности, необходимой для поддержания заданной температуры T_{st} на отрезке Δt в разных средах, отражает различие в значениях их теплового сопротивления, обусловленного теплофизическими свойствами среды,

$$R_\lambda = \frac{l}{\Delta t} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\Delta T(t) dt}{P(t)},$$

где $\Delta T = T_{st} - T_0$, $t_1 > t_h$, l — длина зонда.

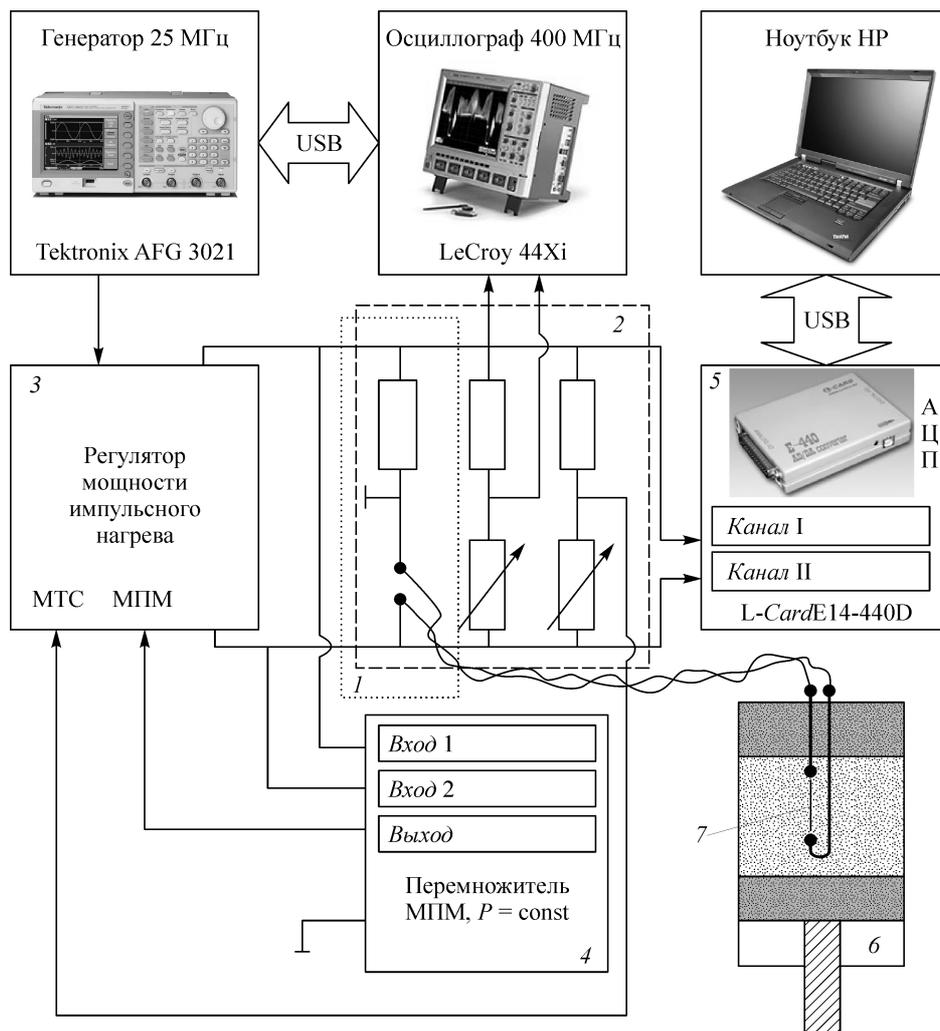


Рис. 2. Блок-схема установки, объединяющая МПМ и МТС.

1 — полумостовая схема (МПМ), 2 — мостовая схема (МТС), 3 — регулятор мощности, 4 — перемножитель, 5 — аналого-цифровой преобразователь, 6 — камера давления, 7 — зонд.

Разрешающую способность методики удобно оценивать, выбрав в качестве параметра давление (рис. 3). Определение из опытных данных интегральной характеристики позволяет выявлять изменения в теплофизических свойствах вещества, сопровождающие малые изменения параметров системы, в частности, появление летучей примеси, в том числе ее следовых количеств [14]. В этом плане важным свойством методики является увеличение ее разрешающей способности при повышении температурного напора ΔT . В качестве примера действия методики на рис. 4 приведены результаты расчета теплового сопротивления раствора гексан–перфтороктан по данным опыта, представленным на предыдущем рисунке.

Вторая методика позволяет сопоставлять тепловое сопротивление образцов непосредственно по температурным кривым $T(t, P = \text{const})$. В данном случае осуществляется управление электрической мощностью $P(t) = U(t) \cdot I(t)$, подводимой к зонду в импульсном опыте, с тем чтобы обеспечить условие $P(t) = \text{const}$. Наиболее важным узлом устройства автоматического управления является высоко-

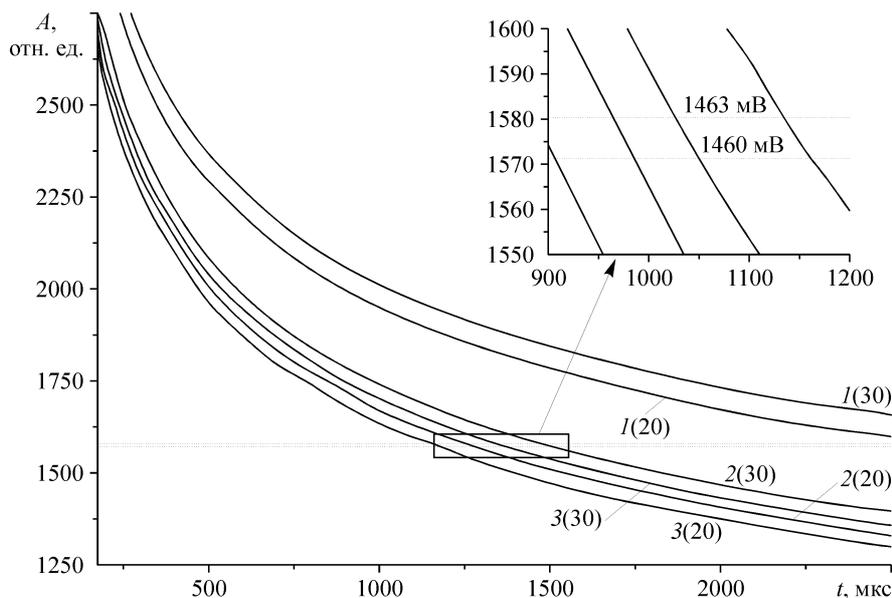
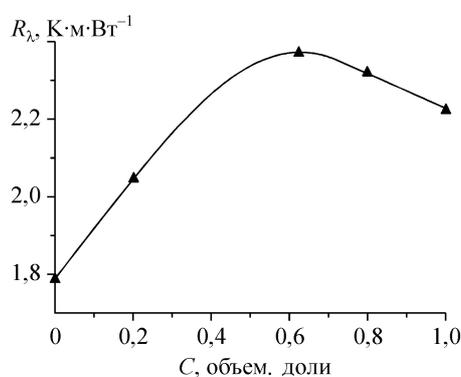


Рис. 3. Кривые питания термостабилизированного ($T_{st} = 573$ К) зонда в опытах с гексаном (1), перфтороктаном (2) и раствором с объемной долей перфтороктана $\phi = 0,45$ (3) при температуре в массе жидкости $T_0 = 343$ К. В скобках указаны значения давления в МПа.

точный быстродействующий перемножитель аналоговых сигналов (см. схему установки на рис. 2). В качестве силового элемента применен транзистор Дарлингтона. Он используется как повторитель напряжения, управляемый усиленным сигналом рассогласования с узла сравнения входного сигнала и сигнала с перемножителя, пропорционального электрической мощности, рассеиваемой на зонде. В нашей установке относительное отклонение мощности от постоянного значения не превышает 0,1 %. Условие $P(t) = \text{const}$ выполняется даже на фоне резких изменений плотности теплового потока, сопровождающих, к примеру, процесс спонтанного вскипания жидкости (рис. 5). Длительность переходного процесса не превышает 50 мкс, соотношение сигнал/шум при однократном измерении и при усреднении по десяти импульсам составляет, соответственно, 58 и 68 дБ. Характерный ход кривых нагрева зонда в веществах с близкими значениями теплофизических свойств и в растворе этих веществ при закритическом давлении представлен на рис. 6. Здесь же приведен фрагмент результатов расчета теплового сопротивления этих веществ, выполненного на основе полученных температурных кривых в заданных условиях опыта.

По представленным методикам проведены предварительные опыты с чистыми веществами (гексаном, тетрадеканом, циклогексаном, перфтороктаном, перфторгексаном, 2-пропанолом) и их растворами в области изменения давления от 0,1 до 30 МПа, температуры зонда в импульсе — от 300 до 800 К и скорости нагрева — от 10^3 до 10^6 К/с. Рисунки

Рис. 4. Результаты расчета теплового сопротивления раствора гексан-перфтороктан в зависимости от содержания второго компонента по данным, частично представленным на рис. 3, $p = 30$ МПа, $t = 2000$ мкс.



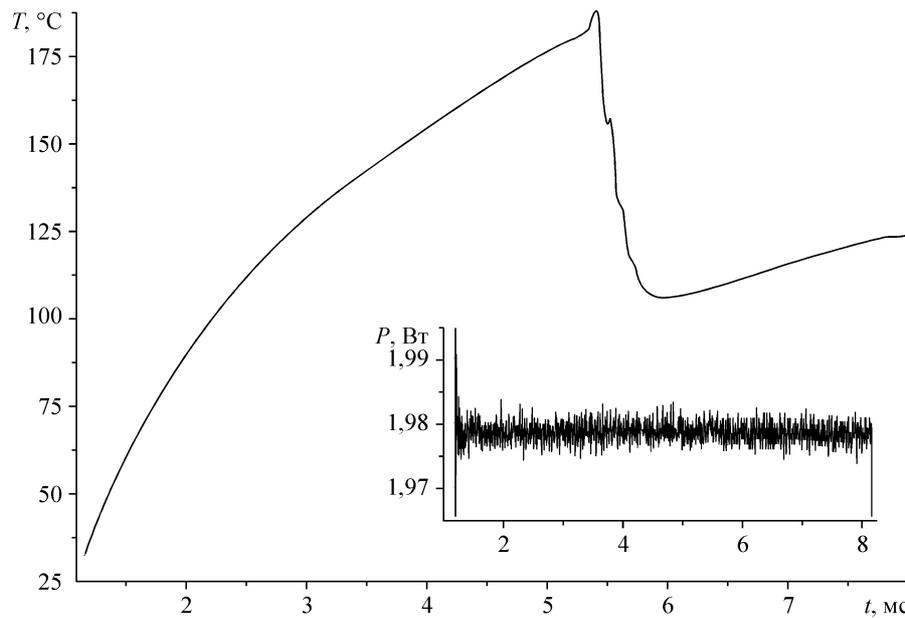


Рис. 5. Изменение мощности (на врезке) и температуры зонда в этаноле в зависимости от длительности нагрева. Момент спонтанного вскипания отмечен резким возмущением темпа нагрева зонда.

4 и 6, имеющие демонстрационный характер, тем не менее, свидетельствуют о наличии дополнительного (относительно аддитивного закона) теплового сопротивления в изученных растворах.

Представленное выше обсуждение показывает, что выбранный подход удовлетворяет условиям поставленной задачи — изучения своеобразия теплообмена в растворах различной природы в процессах с мощным локальным тепловыделением.

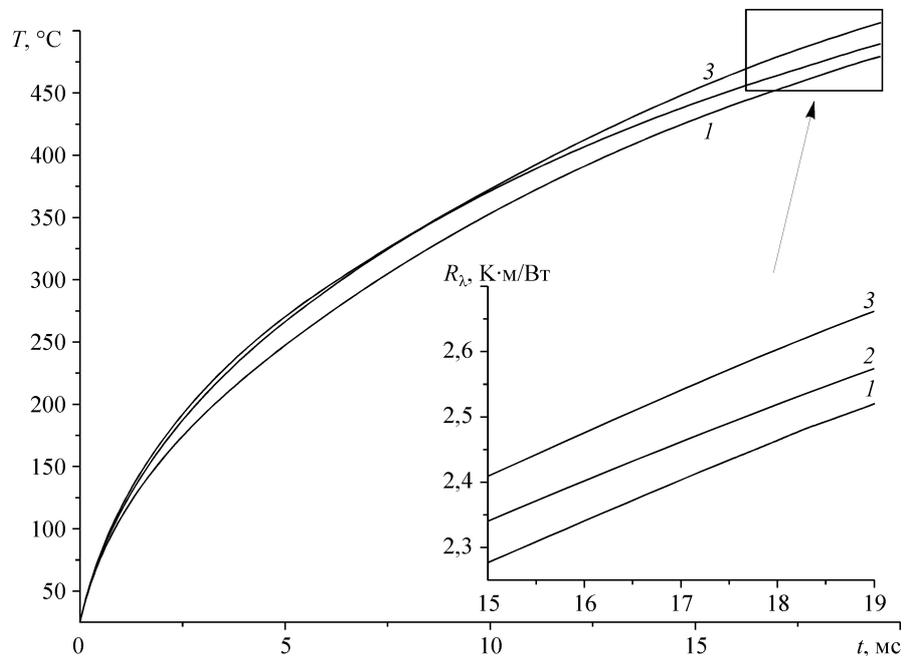


Рис. 6. Изменение температуры зонда во времени в режиме постоянной мощности его нагрева в 2-пропаноле (1), тетрадекане (2) и растворе $\phi = 0,5$ (3). На врезке приведены результаты расчета теплового сопротивления этих веществ.

Использованные в работе методики удачно дополняют друг друга. Исследователь обеспечен как “привязкой” к теплофизическим свойствам растворов в абсолютно устойчивых состояниях, так и данными по теплообмену в режимах импульсного нагрева, включающих сканирование по температуре (режим термостабилизации) и по скоростям нагрева (режим постоянной мощности). Подробные результаты и обсуждение взаимосвязи величины дополнительного теплового сопротивления с макроскопическими свойствами растворов будут приведены в следующих публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов Л.П., Кравчун С.Н. О теплопроводности растворов жидкостей // Журнал физической химии. — 1982. — Т. 56, № 11. — С. 2753–2756.
2. Кравчун С.Н. Теплопроводность бинарных жидких систем // Журнал физической химии. — 1986. — Т. 60, № 9. — С. 2176–2179.
3. Assael M.J., Charitidou E., Karagiannidis L. The thermal conductivity of *n*-hexadecane + ethanol and *n*-decane + butanol mixtures // Inter. J. Thermophys. — 1991. — Vol. 12, № 3. — P. 491–500.
4. Скрипов В.П. Равновесие и метастабильность фаз. — Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1986. — Препринт 146-86.
5. Skripov P.V., Puchinskis S.E. Spontaneous Boiling Up as a Specific Relaxation Process in Polymer-Solvent Systems // J. Appl. Polym. Sci. — 1996. — Vol. 59. — P. 1659–1665.
6. Skripov P.V., Smotritskiy A.A., Starostin A.A., Shishkin A.V. A Method of Controlled Pulse Heating: Applications // J. Engng. Thermophys. — 2007. — Vol. 16, № 3. — P. 155–163.
7. Skripov V.P. Metastable States // J. Non-Equilib. Thermodyn. — 1992. — Vol. 17, No. 3. — P. 193–236.
8. Тагер А.А. Метастабильность и фазовое разделение в полимерных системах // Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1988. — С. 12–20.
9. Puchinskis S.E., Skripov P.V. The Attainable Superheat: From Simple to Polymeric Liquids // Inter. J. Thermophys. — 2001. — Vol. 22, No. 6. — P. 1755–1768.
10. Павлов П.А., Скрипов В.П. Вскипание жидкости при импульсном нагреве. 1. Методика эксперимента с тонкими проволочками // Теплофизика высоких температур. — 1965. — Т. 3, № 1. — С. 109–114.
11. Skripov V.P., Pavlov P.A. Superheating and Explosion Boiling of Liquids // Sov. Tech. Rev., Ser. B: Therm. Phys. — 1989. — Vol. 2. — P. 171–207.
12. Станкус С.В., Хайруллин Р.А., Багинский А.В. Термодинамические и переносные свойства гексафторбензола и перфтортриэтиламина в жидком состоянии // Теплофизика и аэромеханика. — 2001. — Т. 8, № 2. — С. 317–327.
13. Багинский А.В., Басин А.С. Анализ методики эквивалентного импеданса и некоторые результаты измерений теплопроводности органических жидкостей // Теплофизические свойства растворов. — Новосибирск, 1983. — С. 70–86.
14. Шангин В.В., Ильиных С.А., Скрипов П.В., Старостин А.А. Мониторинг качества технологических жидкостей методом импульсного теплового тестирования // Известия вузов. Горный журнал. — 2008. — № 6, в печати.

Статья поступила в редакцию 26 февраля 2008 г.