

03.2

Взаимосвязь тепловой проводимости импульсно нагретого раствора с его объемом смешения

© Д.В. Волосников, И.И. Поволоцкий, П.В. Скрипов[¶]

Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

[¶] E-mail: pavel-skripov@bk.ru

Поступило в Редакцию 10 марта 2021 г.

В окончательной редакции 16 июля 2021 г.

Принято к публикации 30 июля 2021 г.

В опытах по импульсному нагреву зонда в растворах различной природы установлен факт взаимосвязи тепловой проводимости раствора с его объемом смешения. Полученные результаты согласуются с данными, свидетельствующими о появлении дополнительного (относительно аддитивных значений) теплового сопротивления в жидкости при добавлении в нее второго компонента. Опыты выполнены при существенном расширении области изменения значений объема смешения и температуры, включая не вполне устойчивые состояния, кратковременно перегреты относительно температуры равновесия жидкость–пар и/или жидкость–жидкость раствора.

Ключевые слова: импульсный нагрев, тепловая проводимость, растворы, объем смешения.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.22.51721.18761

Предметом исследования является выяснение взаимосвязи тепловой проводимости импульсно нагретого раствора и его избыточных свойств при исходной температуре. Измерения плотности и расчет объема смешения — хорошо отработанная процедура, не требующая дорогостоящего оборудования. Исследование переноса тепла растворами, особенно их теплопроводности, представляет собой серьезную экспериментальную задачу ввиду необходимости максимально точного приближения условий эксперимента к расчетным моделям [1,2]. С учетом многообразия растворов, применяемых в технике, и сложности определения их теплофизических свойств [3] важно найти основание для быстрой оценки характерных черт тепловой проводимости (молекулярного переноса теплоты) при известных значениях объема смешения. В первую очередь такая оценка востребована для кратковременно перегреты состояний [4–6], свойственных процессам с мощным тепловыделением.

Мотивацией данного исследования послужили данные о появлении дополнительного сопротивления переносу тепла (теплового сопротивления) в жидкости при добавлении в нее второго компонента. Наиболее глубоко они были обсуждены в работах Филиппова и Кравчуна [7,8]. В этих работах было сделано предположение, что источником дополнительного теплового сопротивления служит рассеяние фононов, обусловленное флуктуациями концентрации, а одним из главных факторов является величина объема смешения, выраженная через соотношение плотности раствора и ее аддитивного значения. Авторы работ [7,8] подтвердили свои выводы результатами опытов на растворах с близкими значениями теплопроводности компонентов, имевших сравнительно небольшие значения объема смешения (на уровне 0.01–0.2 см³/mol). В силу ряда обстоятельств [9]

эти опыты не были распространены на растворы с существенным отклонением от идеального закона, в том числе на растворы с отрицательными значениями объема смешения.

Цель данного исследования — получение нового знания о тепловой проводимости растворов с большими (по модулю) значениями объема смешения v^E в широкой области изменения температуры, включая область не вполне устойчивых состояний, кратковременно перегреты относительно температуры равновесия жидкость–пар T_s или жидкость–жидкость T_{II} раствора, недоступную для стационарных методов измерения.

Исходя из цели работы объектами исследования служили водные растворы полиэтилен- и полипропиленгликолей (ПЭГ и ППГ соответственно), а также растворы фторорганических жидкостей (ФОЖ) с предельными и не предельными углеводородами, имеющие большие (по модулю) значения v^E . Подбор компонентов обеспечил получение существенно неидеальных растворов с объемами смешения v^E от -2 до 6 см³/mol и соотношением плотностей компонентов ρ_1/ρ_2 от 1.1 до 2.7.

В качестве инструмента исследования применен метод управляемого импульсного нагрева проволочного зонда в режиме изотермического воздействия [10], позволяющий ставить опыты не только в температурной области устойчивых состояний, но и при кратковременном (относительно характерного времени „включения“ механизма конвекции) перегреве жидкости.

Суть данного режима состоит в создании кратковременных квазиизотермических условий для импульсно нагреваемого зонда в веществе $T(t > t_1) = T_{st}(t) \approx \text{const}$ при соответствующем регулировании мощности его нагрева. В опыте измеряются значения падения напряжения на зонде и образцовом (токовом) резисторе, включенном последовательно зонду. По первичным данным

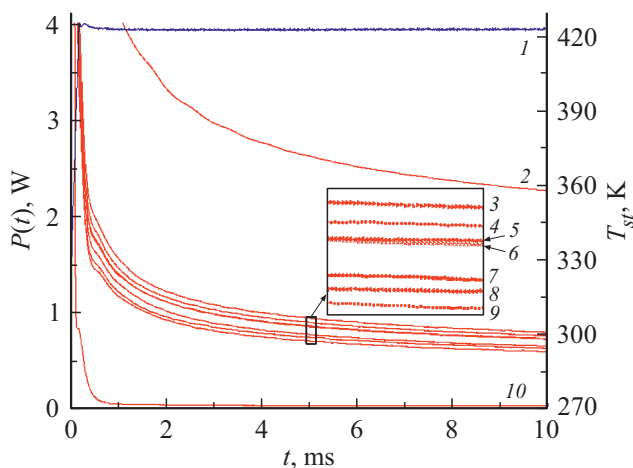


Рис. 1. Сопоставление измеренных значений мощности $P(t)$ при температуре $T_{st} = 423$ К, представленной кривой 1, для различных образцов: 2 — вода; 3 — пропиленгликоль; 4 — ПЭГ-200; 5 — ПЭГ-400; 6 — ПЭГ-600; 7 — дипропиленгликоль; 8 — трипропиленгликоль; 9 — ППГ-425; 10 — воздух, 660 Па.

опыта с привлечением данных стандартной градуировки платиновых термометров рассчитываются значения температуры зонда $T_{st}(t)$ и электрической мощности $P(t; T_{st})$, необходимой для ее поддержания (рис. 1). Далее рассчитываются средняя (по поверхности зонда) плотность теплового потока и мгновенный коэффициент тепловой проводимости $K_T(t)$ (как основная переменная в опытах с мощным тепловыделением) при заданном температурном напоре $\Delta T = T_{st} - T_0$:

$$K_T(t) = [P(t) - P_w(t)] / (\Delta T S_w), \quad (1)$$

где S_w — площадь поверхности зонда, P_w — тепловыделение, затраченное на нагрев собственно зонда (оно оценивается по результатам опыта на воздухе при том же значении ΔT и разрежении 660 Па). При заданном значении $\Delta T(t) = \text{const}$ значения мощности $P(t)$ чувствительны к изменению интенсивности переноса тепла в серии опытов; чем выше значение $P(t)$, тем выше $K_T(t)$. В качестве примера на рис. 1 показаны результаты определения мощности $P(t)$, необходимой для поддержания заданного температурного напора, для компонентов изученных водных растворов.

Надежная повторяемость данных опыта в серии измерений и их чувствительность к малым изменениям свойств жидкости делают обоснованным переход к относительному варианту измерений. Исходя из задачи исследования опытные значения $K_T(t)$ приводились к безразмерному виду

$$\Delta K_T / \bar{K}_T = 2(K_{T \text{ add}} - K_{T \text{ exp}}) / (K_{T0} + K_{T100}), \quad (2)$$

где нижние индексы *add* и *exp* обозначают аддитивные и экспериментальные значения, 0 и 100 — значения исходных компонентов соответственно.

Опыты по сопоставлению тепловой проводимости импульсно перегретых растворов были проведены на 14 системах в полном интервале концентраций. Водным растворам гликолей свойственны отрицательные значения, а растворам ФОЖ с углеводородами — большие положительные значения v^E . Опыты проведены при значениях $T_{st} = 363, 393$ и 423 К.

Исходная температура T_0 составляла 298 К. Длина зонда была равна 9 мм, его диаметр — $20 \mu\text{m}$. Продолжительность нагрева была выбрана равной 10 мс. Такая продолжительность, с одной стороны, обеспечивает достаточную толщину прогретого слоя, с другой — в несколько раз меньше интервала времени, необходимого для „включения“ механизма конвективного теплообмена [11]. В качестве примера на рис. 2 показаны результаты для водных растворов гомологов ППГ. Они свидетельствуют о появлении дополнительного теплового сопротивления относительно аддитивных значений тепловой проводимости для всех изученных значений концентрации и температуры в опыте. Эти результаты были получены в области устойчивых состояний раствора (системы 1–3 при 363 К) и не вполне устойчивых состояний, перегретых относительно T_s (системы 1–3 при 393–423 К и содержании воды $c > 0.5$) или T_{ll} (система 4 при 363–423 К, $c > 0.5$, см. подробнее в работе [4]).

В целом подобный результат был получен для всего массива растворов, в том числе для растворов с нижней критической температурой растворения, во всем изученном интервале температур. На рис. 3 обобщены опытные данные для максимальных значений $\Delta K_T / \bar{K}_T$ ($T_{st} = 423$ К) этих растворов и оценки максимальных значений их объема смешения v_{max}^E ($c \sim 0 - 1$) при температуре $T_0 = 298$ К (системы 1–10), 303 К (си-

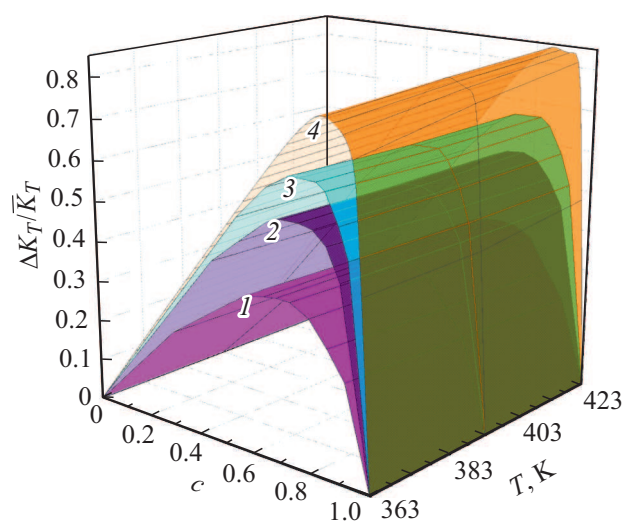


Рис. 2. Отклонение аддитивных значений коэффициента тепловой проводимости от результатов опыта (соотношение (2)) в зависимости от температуры и содержания воды c в растворах: 1 — монопропиленгликоля; 2 — дипропиленгликоля; 3 — трипропиленгликоля; 4 — ППГ-425.

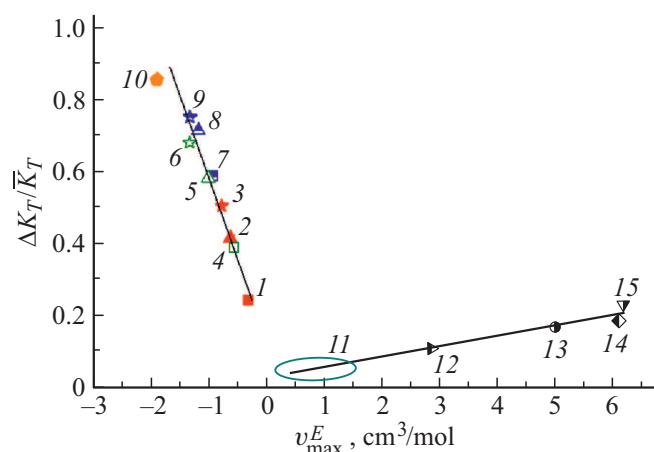


Рис. 3. Корреляция значений максимумов отклонения концентрационной зависимости приведенной тепловой проводимости растворов при температуре $T_{sr}(t) = 423$ К и максимумов их объемов смешения. 1 — этиленгликоль; 2 — диэтиленгликоль; 3 — триэтиленгликоль; 4 — пропиленгликоль; 5 — дипропиленгликоль; 6 — трипропиленгликоль; 7 — ПЭГ-200; 8 — ПЭГ-400; 9 — ПЭГ-600; 10 — ППГ-425; 11 — данные по теплопроводности [7,8]; 12 — октофторбутилдигидрат–гексен; 13 — перфтороктан–гексен; 14 — перфторметилциклогексан–гексен; 15 — перфтордиметилциклогексан–гексен.

стемы 12–14) и 333 К(15). Значения отрицательного отклонения концентрационной зависимости тепловой проводимости водных растворов и растворов ФОЖ составили 0.2–0.8 и 0.1–0.2 соответственно. В итоге результаты работ [7,8] экспериментально дополнены новым материалом, основанным на существенном расширении области изменения значений v^E и T , включая не вполне устойчивые состояния. Полученные данные окажутся полезными для уточнения причин появления „дополнительного теплового сопротивления“ в растворах и степени общности этого явления.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 19-19-00115.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] U. Hammerschmidt, W. Sabuga, *Int. J. Thermophys.*, **21** (1), 217 (2000). DOI: 10.1023/A:1006621324390
- [2] J.V. Sengers, *Int. J. Thermophys.*, **41** (8), 117 (2020). DOI: 10.1007/s10765-020-02696-7

- [3] I.M. Abdulagatov, A.R. Bazaev, E.A. Bazaev, B.K. Osmanova, *J. Mol. Liq.*, **323**, 114649 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114649
- [4] A.A. Igolnikov, S.B. Rutin, P.V. Skripov, *Thermochim. Acta*, **695**, 178815 (2021). DOI: 10.1016/j.tca.2020.178815
- [5] I.A. Kozulin, V.V. Kuznetsov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1359** (1), 012052 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1359/1/012052
- [6] В.М. Чудновский, В.И. Юсупов, *Письма в ЖТФ*, **46** (20), 31 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50153.18426 [V.M. Chudnovskii, V.I. Yusupov, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (10), 1024 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020100211].
- [7] Л.П. Филиппов, С.Н. Кравчун, *ЖФХ*, **56** (11), 2753 (1982).
- [8] С.Н. Кравчун, *ЖФХ*, **60** (9), 2176 (1986).
- [9] В.П. Скрипов, *Мониторинг. Наука и технологии*, № 3, 74 (2020).
- [10] П.В. Скрипов, А.А. Старостин, Д.В. Волосников, *ДАН*, **390** (2), 192 (2003). [P.V. Skripov, A.A. Starostin, D.V. Volosnikov, *Dokl. Phys.*, **48** (5), 228 (2003). DOI: 10.1134/1.1581317].
- [11] S.B. Rutin, D.V. Volosnikov, P.V. Skripov, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **91**, 1 (2015). DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.07.001