

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ФРЕОНОВ

А. Р. Дорохов, А. А. Кирияненко, А. Н. Соловьев

(Новосибирск)

Фреоны находят все более широкое применение в технике, а свойства их изучены слабо. Имеются немногочисленные данные по поверхностному натяжению некоторых фреонов, для большинства такие данные отсутствуют.

В работе при помощи комбинированного метода [1] исследуется температурная зависимость поверхностного натяжения фреонов Ф-11, Ф-12, Ф-21, Ф-22 и Ф-142 в широком температурном интервале, в атмосфере собственных насыщенных паров.

На фиг. 1 представлена схема экспериментальной установки. Капилляры 1 и 2 вставлены в трубки 4 и 5 цилиндра 3, который, в свою очередь, помещается в гильзе 7, укрепленной на стакане 8. Стакан через систему трубок соединен с блоком для заправки и вакуумирования. Третий капилляр 6 служит для фиксации начала и конца рабочего периода. В нижней части стакана в уплотнении из фторопласта-4 ходит полированный шток 9. Вся рабочая часть смонтирована на массивной плите 10 и помещена в термостат 17. Объем термостата 15 л. Получение высоких температур осуществлялось двумя нагревателями 700 и 1300 вт. Низкие температуры получали при помощи холодильной машины ФАК-0.7М 18.

Для измерения температуры применяли платиновый термометр сопротивления типа ТПП 16.

Перемещение уровня жидкости осуществлялось полированным штоком, приводимым в движение электродвигателем постоянного тока 11 через редуктор 12.

Блок заправки и вакуумирования включает в себя бак 14 с исследуемой жидкостью, дозатор сильфонного типа 13 и форвакуумный насос ВН-2М-Г 15.

Все детали установки изготовлены из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т. Капилляр 6 — из молибденового стекла.

Для проведения измерений капилляры 1 и 2 были выбраны одного диаметра, но разной длины (15 и 17 мм). Расчетная формула метода с учетом разности длин капилляров и с учетом поправки на плотность пара имеет вид

$$\frac{\sigma}{\rho' - \rho''} = g\Delta V \left[\frac{2\pi}{r^2 + R^2 + r_3^2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \left(1 - \frac{h'}{h} \right) \right]^{-1} - g\Delta \left[2 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \left(1 - \frac{h'}{h} \right) \right]^{-1} = C_1 \Delta V - C_2 \quad (1)$$

Здесь σ — поверхностное натяжение жидкости, $\rho' - \rho''$ — разность плотностей жидкости и пара, C_1 и C_2 — константы, зависящие от геометрических размеров системы.

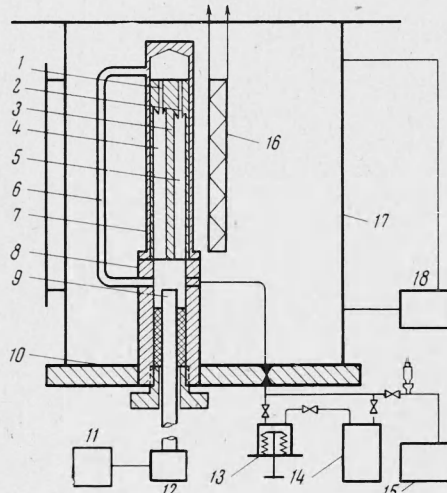
Анализ оптимальных соотношений геометрических размеров проделан в работе [1]. Для данного варианта выбраны следующие размеры капилляров:

$$r = 0.3 \text{ мм}, \quad R = 2 \text{ мм}, \quad r_3 = 1.15 \text{ мм}$$

Перед началом опытов вся система тщательно промывалась, высушивалась и вакуумировалась. Фреон из баллона поступал в дополнительный бачок, а из него в дозатор. Нужное количество жидкости передавливалось в рабочую часть из дозатора. Дальнейшее перемещение уровня жидкости производилось штоком.

Объем жидкости, отсасываемой между скачками, измерялся по числу оборотов двигателя n . Для повышения точности измерения n на валу двигателя укреплен звездочка с шестью зубьями, которая замыкала цепь электромеханического счетчика. Один оборот вала двигателя давал шесть импульсов на счетчике. Окончательный вид расчетной формулы следующий:

$$\frac{\sigma}{\rho' - \rho''} = C_1 n - C_2 \quad (2)$$

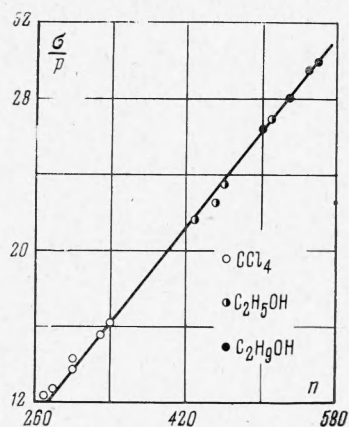


Фиг. 1

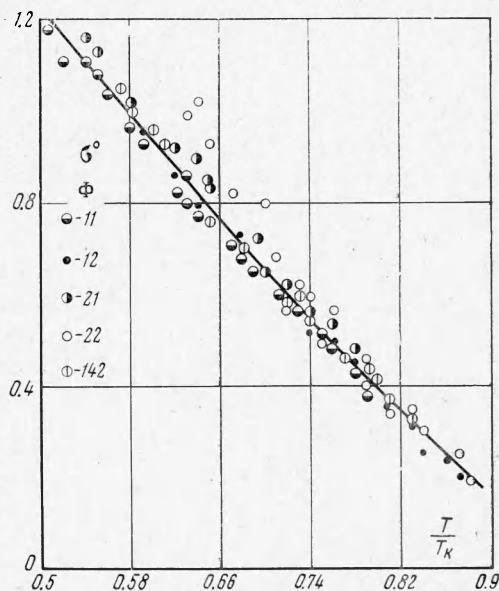
где n — число импульсов на счетчике, C_1 и C_2 — константы. Константы C_1 и C_2 определялись в предварительных опытах с этиловым и бутиловым спиртами, а также с четыреххлористым углеродом. Результаты тарировки приведены на фиг. 2. Константы имеют следующие значения: $C_1 = 0.0618$; $C_2 = 4.7$. Разброс точек от тарировочной прямой составил менее 1%.

Измерения проводились только в стационарных температурных режимах. В момент первого скачка электромеханический счетчик включался, в момент второго — выключался. Производился замер температуры. Цикл одного измерения составлял две — три минуты. Скорость перемещения штока составляла 0.04 см/сек, что соответствует 4—5 импульсам в секунду. Погрешность однократного измерения оценивается в $1.5 \div 2\%$. Расчет поверхностного натяжения фреонов производился по формуле (2). Значения плотности взяты из [2].

В ходе эксперимента выяснилось, что наиболее устойчивые результаты получаются в режиме медленного спада температуры. Это, по-видимому, связано с отсутствием процесса парообразования.



Фиг. 2



Фиг. 3

Были получены данные по температурной зависимости поверхностного натяжения Ф-11, Ф-12, Ф-21, Ф-22 и Ф-142. В работе использовались вещества достаточно чистые. Масс-спектрометрический анализ фреонов Ф-12 и Ф-11 показал отсутствие примесей. Был проделан хроматографический и масс-спектрометрический анализ Ф-21 и Ф-142. Во фреоне-21 обнаружено: влаги не более 0.19%, нелетучих остатков — 0.004%. Во фреоне-142: Ф-12 — 0.28%, других примесей — 0.06%; Ф-22 был взят технический.

Результаты измерений представлены в табл. 1. В табл. 2 приведены температурные интервалы измерений ΔT , количество точек n по каждому фреону, среднеквадратичный разброс значений $\delta\%$, а также коэффициенты интерполяционной формулы для исследованных фреонов

$$\sigma = a - bt \text{ [эрг/см}^2\text{]} \quad (3)$$

Как уже отмечалось, имеются немногочисленные данные по поверхностному натяжению фреонов, причем достоверность их недостаточно высока. По Ф-12 Лайне [3] было получено две точки: $\sigma = 8.1$ дн/см при $t = 30^\circ\text{C}$ и $\sigma = 11.7$ дн/см при $t = 0^\circ\text{C}$. Точки Лайне совпадают с полученными результатами. Штайнле [4] измерял поверхностное натяжение Ф-12 и Ф-22 при помощи метода капиллярного поднятия. В пределах указанной автором [4] погрешности (8%) наши данные совпадают с данными Штайнле. Экспериментальные данные по поверхностному натяжению фреонов Ф-11, Ф-21 и Ф-142 отсутствуют.

Планк в своей работе [6] предложил производить расчет поверхностного натяжения фреонов по парахору. Однако достаточно экспериментальное обоснование этого метода отсутствовало. Был произведен расчет поверхностного натяжения исследованных фреонов с использованием парахоров атомов, указанных в работе [6]. Результаты расчета согласуются с полученными нами экспериментальными данными в пределах 5%, поэтому можно рекомендовать производить такие расчеты для технических целей.

Фреоны представляют собой группу термодинамически подобных веществ, в связи с этим интересно сравнить полученные результаты в безразмерных координатах. Вид

безразмерных координат взят из работы [6]. Результаты расчета представлены на фиг. 3. Полученные точки можно аппроксимировать функцией

$$\sigma^{\circ} = \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{1.27}, \quad \sigma^{\circ} = \frac{10^6 \sigma}{3 (\mu R T_k P k^2)^{1/3}} \quad (4)$$

Среднеквадратичный разброс составил 4%. При расчете не были использованы данные по Ф-22, поскольку они в отрицательной области температур значительно отклоняются от обобщенной зависимости; это может быть следствием того, что Ф-22 был взят технический, т. е. содержащий другие примеси. Остальные же фреоны можно счи-

Таблица 1

σ [эрг/см²]

Ф-11		Ф-12		Ф-21		Ф-22		Ф-142	
t° C	σ	t° C	σ	t° C	σ	t° C	σ	t° C	σ
97.8	8.2	61.8	3.8	85.0	9.6	49.9	3.6	68.0	6.4
92.8	9.2	58.6	4.4	81.0	10.5	48.6	4.7	61.0	7.2
84.1	10.4	51.6	4.8	70.0	11.7	36.8	5.6	57.2	7.6
80.8	10.9	45.9	6.0	68.0	11.6	32.3	6.6	53.0	7.9
76.0	11.4	40.5	6.8	59.0	12.3	31.2	5.8	48.6	8.6
70.2	12.1	39.0	6.8	50.6	13.7	26.4	6.4	41.1	8.9
62.4	12.9	34.7	7.5	42.0	14.4	20.5	7.6	37.3	9.9
54.5	14.0	32.3	7.3	40.0	14.7	20.0	8.7	32.2	10.6
48.8	14.7	29.2	8.2	38.7	15.8	19.1	7.5	31.0	10.7
40.8	15.3	25.9	8.5	33.7	16.2	17.8	8.8	30.6	10.4
32.5	16.4	22.2	8.5	31.0	16.8	12.9	8.7	25.5	10.7
29.9	16.6	22.0	9.0	22.5	18.3	6.4	10.5	25.9	11.4
24.6	17.3	21.0	9.0	20.0	18.3	1.5	11.2	23.4	11.1
24.5	17.5	18.1	9.3	18.5	18.7	-1.7	11.2	21.5	11.3
22.5	18.6	17.5	9.5	17.0	19.7	-4.6	11.7	14.5	12.9
18.0	17.8	13.5	9.9	16.0	19.3	-11.1	12.8	10.2	12.5
18.1	18.3	12.8	9.6	14.1	19.9	-16.4	15.1	4.0	13.5
7.4	20.1	10.9	10.3	6.2	20.4	-24.7	15.6	0.9	14.4
0.3	20.8	5.0	10.8	-8.2	22.5	-28.4	17.0	-5.0	15.0
-9.4	22.4	-2.0	11.6	-11.3	22.5	-32.9	17.6	-11.7	16.0
-15.5	23.3	-4.6	12.4	-24.8	25.0	-37.7	19.2	-16.5	16.5
-17.9	23.9	-12.5	13.8	-29.2	25.6	-40.9	18.7	-22.9	18.0
-26.9	24.0	-25.0	14.9					-28.6	18.6
-35.0	25.9	-35.6	16.3					-36.1	19.4
-39.0	25.2	-46.4	18.0					-40.7	20.4
-34.0	25.4								

Таблица 2

	$\Delta T, ^\circ C$	n	$\delta\%$	a	b
(CFCl ₃) Ф-11	-40 ÷ 96	26	1.9	20.9	0.128
(CF ₂ Cl ₂) Ф-12	-46 ÷ 62	25	2.0	11.7	0.129
(CHFCl ₂) Ф-21	-30 ÷ 85	23	2.2	21.4	0.141
(CHF ₂ Cl) Ф-22	-41 ÷ 50	23	5.4	11.6	0.170
(C ₂ H ₃ F ₂ Cl) Ф-142	-41 ÷ 68	25	2.3	14.6	0.128

тать чистыми. Следует отметить, что имеющиеся в литературе данные по CCl₄ могут быть также хорошо описаны зависимостью (4). Все это позволяет рекомендовать полученную зависимость для расчетов поверхностного натяжения других фреонов.

Поступила 23 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев А. Н., Макарова О. П., Кирьяненко А. А. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения расплавленных щелочных металлов. В сб.: «Исследования теплофизических свойств веществ», Новосибирск, «Наука», 1967.
2. Бадлькес И. С. Рабочие вещества и процессы холодильных машин. М., Госторгиздат, 1962.
3. Laipе R. Prüfung von Kältemaschinenteilen auf Dichtheit. Kältetechnik, 1953, В. 5, Н. 6, S. 173.
4. Stei nle H. Über die Oberflächenspannung von Kältemitteln, Kältemaschinenölen und Deren Gemischen. Kältetechnik, 1960, В. 12, Н. 11, S. 334—339.
5. P l a n k R. Die Oberflächenspannung der Freone. Kältetechnik, 1954, В. 6, Н. 3, S. 58.
6. В у к а л о в и ч М. П., Н о в и к о в И. И. Техническая термодинамика. М. — Л., Госэнергоиздат, 1952.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН С ГОРЯЩЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ЧАСТОТАХ

В. П. Волков, Ю. И. Медведев

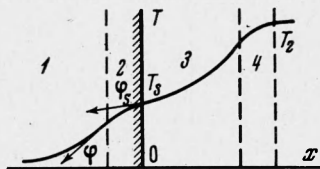
(Томск)

В рамках линейной теории акустической неустойчивости конденсированных систем исследуется взаимодействие волн давления с горячей поверхностью. Характер этого взаимодействия описывается акустической проводимостью зоны горения.

При решении задачи об акустической проводимости приходится существенно упрощать модель зоны горения, по возможности учитывая лишь наиболее характерные особенности механизма горения [1-5]. В одной из последних работ [5] получена формула для акустической проводимости горячей поверхности с учетом экзотермической химической реакции в конденсированной фазе (*k*-фаза), причем, в отличие от работ [1,2], здесь принято условие постоянства тепловыделения в зонах реакции в нестационарных условиях. Анализ ограничен частотами возмущений порядка 10^4 гц, когда можно не учитывать инерционность теплового слоя в газовой фазе зоны горения.

Ниже анализ, развитый в [5], применяется для более высоких частот, когда становятся существенными нестационарные процессы в тепловом слое газовой фазы. Считается, что в интервале частот до 10^5 гц размеры зоны горения в газе много меньше длины акустической волны и величина давления в пределах зоны горения есть функция только времени.

1. Модель зоны горения и математические соотношения. Задача рассматривается в одномерной постановке для полубесконечной области. Модель зоны горения представлена на фиг. 1. Здесь 1 — тепловой слой в *k*-фазе, где химические реакции отсутствуют; 2 — зона химических реакций в *k*-фазе; 3 — зона подогрева в газовой фазе, где химическими реакциями можно пренебречь; 4 — реакционная зона в газе; 5 — продукты сгорания топлива.



Фиг. 1

Анализ характеристических времен для различных зон [1,3] показывает, что при частотах порядка 10^5 гц термодинамические параметры и скорость горения в зонах 2 и 4 успевают следить за изменением давления, а нестационарные процессы будут зависеть от времени параметрически через граничные условия. В зонах 1 и 3 необходимо использовать нестационарные уравнения переноса тепла и вещества.

Как и в [5], будем считать, что химические реакции в газовой и *k*-фазе протекают в узком интервале температур вблизи температуры поверхности T_s и изобарической температуры пламени T_2 , а величины тепловыделения в реакционных зонах постоянны и равны соответственно Q_1 и Q_2 .

Получим уравнения, связывающие линейные возмущения термодинамических параметров с возмущениями скорости горения в областях 1—4.

а) *Зона подогрева в k-фазе.* Зона 1 наиболее инерционна, и процессы распространения тепла описываются здесь нестационарным уравнением теплопроводности без тепловых источников. Если давление *p* и скорость горения *u* испытывают малые гар-