

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Д. Л. Тимрот, М. А. Середницкая, А. Н. Медведицков, Экспериментальное исследование вязкости жидкой серы, *ТВТ*, 1984, том 22, выпуск 2, 287–293

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.168

17 февраля 2025 г., 19:25:21



УДК 546.22:532.12

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОЙ СЕРЫ

Тимрот Д. Л., Середницкая М. А., Медведицков А. Н.

Разработана конструкция капиллярного вискозиметра. Измерена вязкость жидкой серы в интервале температур 600–1000 К. В области низких температур полученные результаты хорошо согласуются с известными литературными данными.

Широкое применение серы в промышленности, а также задачи, связанные с ее получением из недр земли и отходящих газов различных производств, объясняют большой интерес к изучению физико-химических свойств этого вещества. В последние годы достоверные данные о свойствах серы в области высоких температур потребовались в связи с предполагаемым использованием этого вещества в качестве перспективного теплоносителя для нужд современной энергетики, в частности для тепловых труб [1]. Кроме того, сера, являющаяся характерным элементом VI группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева, часто используется как модельное вещество при изучении свойств других элементов указанной группы, например селена и теллура.

Сера представляет собой вещество, аномальное во многих своих проявлениях, что связано с присущим ей полиморфизмом и способностью к полимеризации. Среди физических свойств серы особое место занимает ее вязкость в жидкой фазе, в поведении которой ярче всего сказывается аномальность этого вещества.

Вязкость расплавленной серы уменьшается с ростом температуры в соответствии с классическими закономерностями для температурной зависимости вязкости жидкостей (рис. 1). Однако в сравнительно узком интервале температур 432–461 К вязкость возрастает примерно на четыре порядка, достигая при температуре $T_{\text{макс}}=461$ К величины 93,2 Па·с [2]. Это явление объясняется так называемым λ -переходом, когда восьмиатомные кольца, из которых в основном состоит жидкая сера, разрываются с образованием полимерных цепей, число атомов в которых увеличивается с температурой и может достигать 10^6 . При дальнейшем повышении температуры длина цепей уменьшается, в результате чего вязкость плавно убывает, достигая при температуре около 850 К значений, имевших место до λ -перехода.

В литературе имеются несколько работ по определению вязкости жидкой серы [2–7], выполненных в сравнительно узком интервале температур 350–620 К, результаты которых существенно расходятся между собой (табл. 1). Это расхождение может быть объяснено недостаточной очисткой серы в первых работах [3, 4]. В настоящее время наиболее надежными

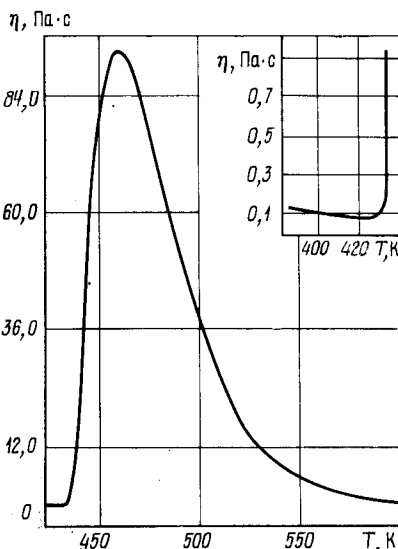


Рис. 1. Вязкость жидкой серы в области λ -перехода

Таблица 1

Литература, год	Метод измерения	Интервал температур, К	Вязкость при $T_{манс}$, Па·с
[3], 1908	Капилляр	400–620	52
[4], 1920	Вращающиеся цилиндры	450–550	20; 80
[5], 1928	Капилляр	350–380	—
[2], 1943	Капилляр	390–580	93,2
[6], 1945	Капилляр	360–420	—
[7], 1963	Катящийся шарик	390–500	93,7

являются результаты [2, 7]. В [2] уделено большое внимание подготовке исследуемого вещества [8]. Проведенное там измерение вязкости различных смесей на основе серы показало, что малые добавки значительно (порой на несколько порядков) снижают вязкость серы. В [7] сера очищалась по методу [2] и также получены вполне достоверные результаты.

В данной работе исследование вязкости серы расширено в область более высоких температур, где опытные результаты полностью отсутствуют, причем существующая теория вязкости жидкости не позволяет провести надежной экстраполяции.

Измерение вязкости проведено методом капилляра. Рабочий участок вискозиметра, схема которого представлена на рис. 2, изготовлен из прозрачного кварца, что позволяло наблюдать за движением жидкости внутри вискозиметра и обеспечивало чистоту исследуемого вещества в процессе эксперимента. Кварц в данном случае является лучшим конструкционным материалом, не реагирующим с серой до 1300 К. Возможные загрязнения в виде примесей кремния при этом не превышают $5 \cdot 10^{-5}$ мас. % [9].

Исследуемая жидкость 1 из измерительного резервуара 2 через капиллярную трубку 3 стекала по стенке в объем 4. По времени истечения жидкости между метками I и II, нанесенными по технологии, описанной в [10], можно судить о вязкости. Измерения многократно повторялись путем поворота вискозиметра в плоскости чертежа по часовой стрелке на 180° . Вещество по соединительной трубке 5 вновь перетекало из объема 4 в измерительный резервуар 2. Небольшой дополнительный объем 6 обеспечивал стационарное движение жидкости в капилляре. Заполнение рабочей ячейки осуществлялось через отросток. Герметичная конструкция вискозиметра позволяла работать с веществом при температурах выше и ниже точки нормального кипения. Вискозиметр выдерживал внутреннее давление выше 10 атм.

Рабочий участок помещался в термостат, изображенный на рис. 3 (для наглядности вискозиметр 1 повернут на чертеже на 90°). Движение жидкости в вискозиметре наблюдалось с помощью двух щелевых окон 2 и 3, одно из которых служило для измерений, а второе для подсветки. Для возвращения жидкости в исходное положение установка могла поворачиваться вокруг горизонтальной оси.

В корпусе термостата, снабженном водяной рубашкой 4, располагалась электрическая печь сопротивления. Температурное поле создавалось тремя нихромовыми нагревателями, основным 5 и двумя охранными 6 и 7, смонтированными на медных блоках 8–10. Температура рабочего участка измерялась образцовым платиновым термометром сопротивления 11, размещенным вблизи центральной части рабочего участка.

На рис. 4 показана схема измерения и регулирования температуры. Последнее осуществлялось с помощью трех высокоточных регуляторов ВРТ-2. Датчиком регулятора основного нагревателя служила платинородий-платиновая термопара, расположенная на медном блоке. Охранные нагреватели также включались в цепи регуляторов, причем схема включения верхнего нагревателя, опущенная на рисунке, аналогична схеме включения нижнего. Сигнал, подаваемый на вход ВРТ дополнительных нагревателей, снимался с дифференциальных хромель-алюмелевых термопар, корольки которых крепились на медных блоках под соответствующими нагревателями. Для устойчивой работы регуляторов в цепь дифферен-

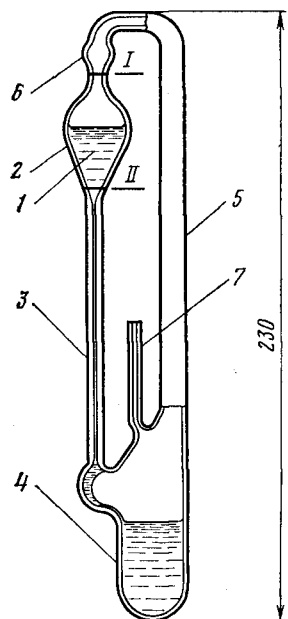


Рис. 2. Вискозиметр

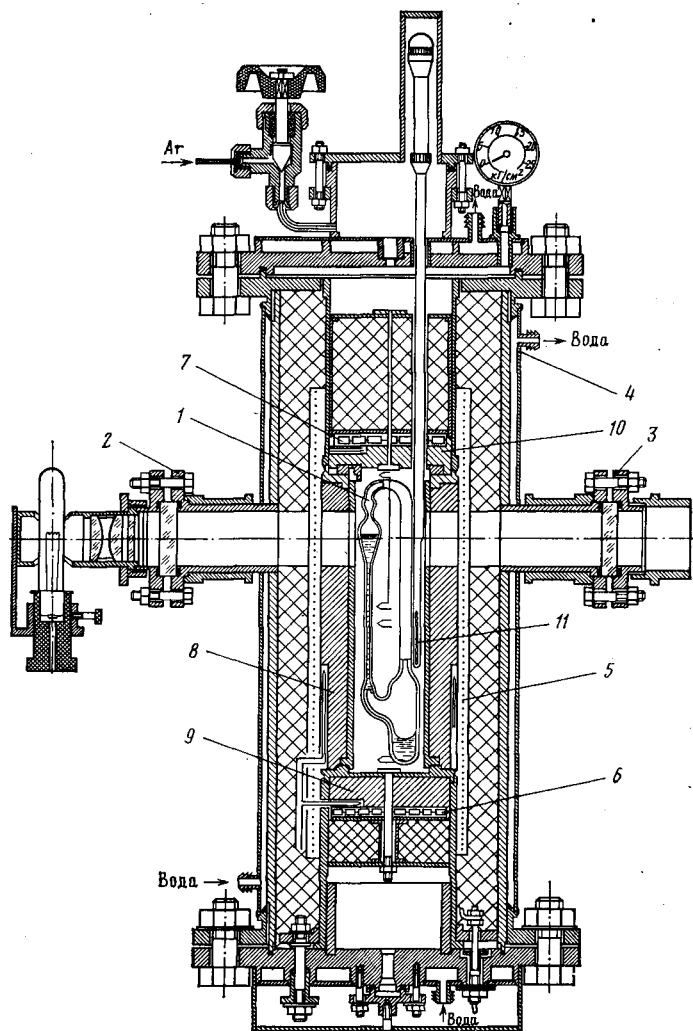


Рис. 3. Термостат

циальных термопар в качестве источника регулируемого напряжения включался потенциометр ПП-63, обеспечивающий смещение нулевой точки. Подобная схема существенно облегчала регулировку и обеспечивала точность поддержания температуры в рабочей зоне вискозиметра 0,1 К. Показания термометра сопротивления 2 выводились на потенциометр Р348. Равномерность температурного поля по высоте печи контролировалась по показаниям двух дифференциальных хромель-алюмелевых термопар 1 и 3, один из спаев которых крепился на корпусе термометра сопротивления.

Вязкость исследуемого вещества рассчитывалась по формуле, представляющей собой закон Пуазейля для случая относительных измерений.

$$\eta = C\tau(\rho' - \rho'') + B(\rho' - \rho'')/\tau, \quad (1)$$

где η — динамическая вязкость, Па·с; C, B — постоянные прибора; ρ' — плотность жидкости, кг/м³; ρ'' — плотность пара, кг/м³; τ — время истечения жидкости между метками I—II, с. Второй член уравнения (1), характеризующий поправку на кинетическую энергию, в рассматриваемом случае пренебрежимо мал. Таким образом, вязкость в данной работе определялась из выражения

$$\eta = C\tau(\rho' - \rho''). \quad (2)$$

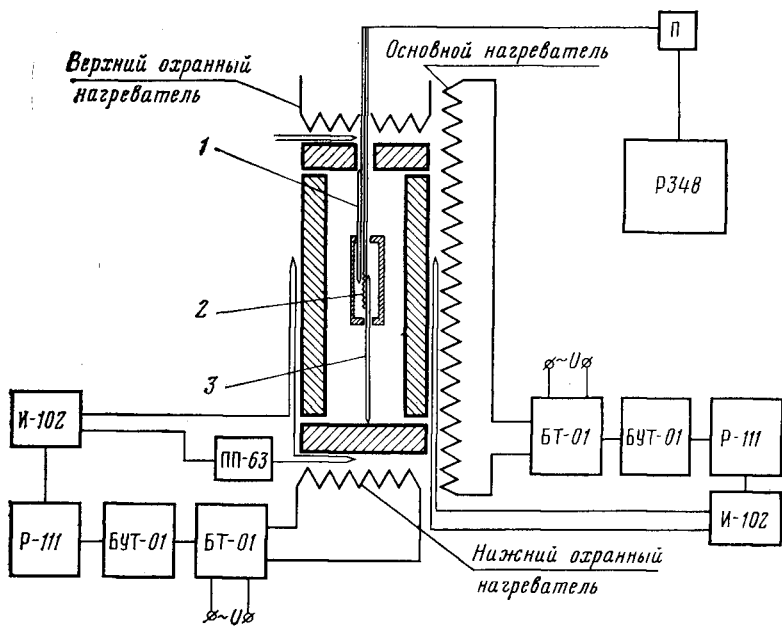


Рис. 4. Схема измерения и регулирования температуры

Из анализа формулы (2) следует, что на одном капиллярном вискозиметре, в котором истечение жидкости происходит под действием силы тяжести, нельзя измерить широкий диапазон изменения вязкости без чрезмерного увеличения (уменьшения) времени истечения жидкости. Поэтому для работы с серой было изготовлено несколько рабочих участков, отличающихся диаметром капилляра, т. е. константой C в формуле (2). Отношение η_{\max}/η_{\min} для каждого прибора колебалось примерно в пределах 3—4, что позволило охватить диапазон изменения вязкости 0,002—1,5 Па·с.

Тарировка рабочих участков осуществлялась с помощью жидкостей, приготовленных на основе нефтепродуктов во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева (г. Ленинград) в соответствии с требованиями, изложенными в [11]. В табл. 2 показаны вязкости и плотности тарировочных смесей. Погрешности определения этих величин составляют, по данным ВНИИМ, соответственно 0,05 и 0,1% при температуре 293,15 К.

После заполнения рабочей ячейки градуировочной жидкостью она закреплялась в поворотном устройстве и помещалась в водяной термостат. Вертикальное положение капилляра проверялось по отвесу. Тарировка проводилась при температуре 293,15 К. Температура воды в термостате измерялась образцовым термометром сопротивления ПТС-10 1-го разряда с помощью потенциометра РЗ48. В процессе тарировки отклонение температуры от 293,15 К не превышало 0,01 К. Время истечения жидкости через капилляр измерялось секундомером СДС-1.

На каждом рабочем участке было проведено не менее пяти измерений, после чего вычислялась среднеарифметическая величина времени истече-

Таблица 2

Тарировочная жидкость	Кинематическая вязкость, м ² /с	Плотность, кг/м ³
Смесь 6	$6,012 \cdot 10^{-6}$	843,4
Смесь 20	$1,930 \cdot 10^{-5}$	876,3
Смесь 60	$6,013 \cdot 10^{-5}$	882,6
Смесь 200	$2,130 \cdot 10^{-4}$	886,4
Смесь 600	$6,124 \cdot 10^{-4}$	891,5
Смесь 2000	$2,118 \cdot 10^{-3}$	888,3

Таблица 3

Номер вискозиметра	$d_{\text{кап}}$, мм	$V_{\text{изм}}$, мм ³	Тарировка 1			Тарировка 2			\bar{C} , 10^{-6} м ² /с ²
			Смесь	τ , с	C_1 , 10^{-6} м ² /с ²	Смесь	τ , с	C_2 , 10^{-6} м ² /с ²	
1	2,7	5,4	600	217,9	2,811	2000	755,3	2,804	2,807
2	1,4	4,0	60	226,5	0,2655	200	801,7	0,2657	0,2656
3	1,2	6,3	20	206,2	0,0936	60	640,2	0,0939	0,0938
4	0,7	4,0	20	1081,8	0,01784	6	338,1	0,01778	0,0178

Таблица 4

Номер рабочего участка	Температура, К	Вязкость, Па·с	Номер рабочего участка	Температура, К	Вязкость, Па·с
1	590,0	1,576	3	742,0	0,04351
	599,6	1,183		757,6	0,03337
	610,0	0,8713		773,4	0,02597
	619,3	0,6719		786,5	0,02141
	629,0	0,5161		786,9	0,02124
2	650,3	0,2978	4	832,1	0,01133
	663,4	0,2157		832,4	0,01131
	680,5	0,1475		847,2	0,00933
	712,3	0,07614		873,4	0,00686
	713,9	0,07396		916,7	0,00430
3	725,5	0,05830		945,9	0,00331
				980,9	0,00234
2	728,6	0,05572			

ния. Отдельные значения времени истечения в тарировочных опытах отклонялись от среднего не более чем на 0,1%. Постоянная C для каждого рабочего участка определялась как среднеарифметическое значений, полученных для двух градуировочных жидкостей при условии, что их вязкости отличались не менее чем в три раза (по требованиям работы [12] отношение вязкостей должно составлять не менее двух). После окончания эксперимента проводилась повторная тарировка рабочих участков, причем результаты обеих тарировок совпадали с точностью определения постоянной прибора.

В табл. 3 представлены основные характеристики использованных рабочих участков, а также полученные в результате тарировки значения постоянной прибора C . Погрешность определения C составляла 0,3%.

Экспериментально проверено, что константа вискозиметра не зависит от объема жидкости, находящейся в приборе, если этот объем изменяется в пределах 10–20 см³. Это позволяет снимать температурную зависимость вязкости, не учитывая изменения объема жидкости вследствие термического расширения.

После тарировки рабочий участок заполнялся серой. Исследовалась сера марки ОСЧ 16-5. Имеющиеся в литературе сведения, а также предварительные опыты авторов свидетельствуют о том, что сера обладает способностью растворять или адсорбировать большое количество газов, выделяющихся при последующем плавлении. Это заставило проводить перед началом эксперимента дегазацию исследуемого вещества. Была изготовлена кварцевая система, в которой сера подвергалась многократному плавлению, перегонке и конденсации в вакууме до тех пор, пока очередное плавление не проходило без выделения газов. Очищенная сера переливалась под вакуумом в рабочий участок вискозиметра, после чего последний отпаивался.

Следует отметить, что перед погружением в электрическую печь сера в рабочем участке расплавлялась в пламени горелки. Нагревание проводилось медленно и равномерно со стороны свободной поверхности серы, после чего рабочая ячейка вставлялась в термостат, нагретый до 400 К. В случае несоблюдения этих мер, т.е. при плавлении серы непосредственно в печи, в кварцевом вискозиметре часто появлялась трещина. Это,

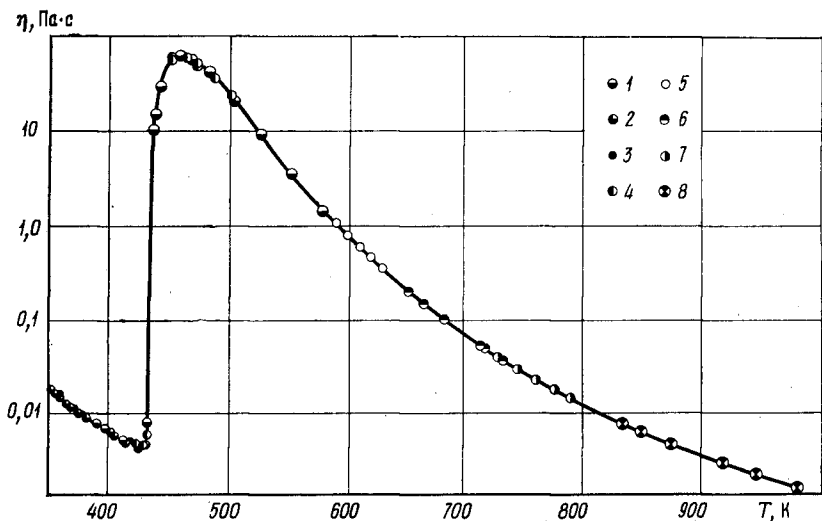


Рис. 5. Вязкость жидкой серы: 1 — данные [2]; 2 — [4]; 3 — [6]; 4 — [7].
Данные авторов: рабочие участки 1 — 5; 2 — 6; 3 — 7; 4 — 8

по-видимому, связано с наличием у серы полиморфного перехода при температуре около 370 К, сопровождающегося изменением удельного объема твердой фазы.

В данной работе измерена вязкость серы на линии насыщения в диапазоне температур 600—1000 К. Как видно из табл. 4, для различных температурных интервалов использовалось четыре рабочих участка. В каждом стационарном температурном режиме проводилось 5—7 измерений. Время истечения колебалось в основном от 200 до 1000 с. Среднеквадратичное отклонение единичных значений времени от средней величины не превышало 0,2%, максимальное отклонение составляло 0,3%. Значения плотности жидкой и паробразной серы, входящей в расчетную формулу (2), взяты из работ [13, 14].

Результаты, полученные на различных участках, хорошо ложатся на одну кривую (рис. 5), что свидетельствует о тщательности проведенной тарировки и правильности допущения о пренебрежимо малой величине поправки на кинетическую энергию. Результаты измерений, проведенных в условиях нагревания и охлаждения серы, практически не отличались друг от друга. Приведенные на рис. 5 значения хорошо согласуются с результатами [2, 7]. При температуре выше 620 К данные по вязкости получены впервые.

Погрешность полученных значений вязкости серы рассчитывалась как сумма случайных и неисключенных остатков систематических погрешностей [15]. При этом, кроме погрешностей определения постоянной прибора и времени истечения в основных опытах, учитывались погрешности за счет термического расширения кварца, отклонения положения капилляра от вертикального, неполного опорожнения измерительного резервуара и изменения ускорения силы тяжести с географической широтой [16—19]. Учитывалась погрешность, обусловленная влиянием сил поверхностного натяжения на границе раздела жидкость — пар, так как поверхностное натяжение исследуемого вещества отлично от соответствующих величин для тарировочных жидкостей. Возможная ошибка зависит от свойств эталонного и исследуемого веществ (поверхностного натяжения и плотности) и геометрии рабочего участка, а именно радиусов измерительного резервуара 2 и жидкости в нижней части капилляра 3 (рис. 2). Наибольшая погрешность от влияния сил поверхностного натяжения наблюдается в области высоких температур и, как показывает расчет, не превышает 0,2%. Таким образом, погрешность полученных данных по вязкости серы с учетом погрешности отнесения к определенной температуре составляет около 1%.

В настоящее время авторами разрабатывается единое уравнение, основанное на теории полимеризации и описывающее вязкость серы на линии насыщения в диапазоне температур от 350 (переохлажденная сера) до 1000 К.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1.VII.1983

ЛИТЕРАТУРА

1. *Timrot D. L., Serednitskaya M. A., Medveditskov A. N., Traktueva S. A.* Heat Recovery Systems, 1981, v. 1, p. 309.
2. *Bacon R. F., Fanelli R. J.* Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, p. 639.
3. *Rotinjanz L. Z.* Phys. Chem., 1908, B. 62, S. 609.
4. *Farr C., Macleod D. B.* Proc. Roy. Soc., 1928, v. 118A, p. 534.
5. *Farr C., Macleod D. B.* Proc. Roy. Soc., 1920, v. 97A, p. 80.
6. *Fanelli R. J.* Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 1832.
7. *Doi T.* Rev. Phys. Chem. Japan, 1963, v. 33, N 2, p. 41.
8. *Bacon R. F., Fanelli R.* Ind. Eng. Chem., 1942, v. 34, N 9, p. 1043.
9. *Чурбанов М. Ф., Скрипачев И. В.* В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты / Под ред. Девярых Г. Г. М.: Наука, 1978.
10. *Оствальд В., Лютер Р., Друкер К.* Физико-химические измерения. Т. 1. Л.: ОНТИ - Госхимтехиздат, 1934, с. 50.
11. ГОСТ 10028-81. Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия.
12. ГОСТ 8.265-77. Вискозиметры капиллярные стеклянные. Методы и средства проверки.
13. *Rau H., Kuttly T. R. N., Guedes de Carvalho J. R. F. J.* Chem. Thermodynamics, 1973, v. 5, N 2, p. 291.
14. *West J. R.* Ind. Eng. Chem., 1950, v. 42, p. 713.
15. *Рабинович С. Г.* Метрология, 1970, № 1, с. 3.
16. *Степанов Л. П., Стульгинская И. А.* Тр. ВНИИМ, 1962, вып. 62(788), с. 5.
17. *Степанов Л. П., Стульгинская И. А., Чесноков Н. А.* Тр. ВНИИМ, 1962, вып. 62(788), с. 29.
18. *Hardy R. C.* Nat. Bur. Stand. (U. S.), Monogr., 1962, N 55.
19. *Holcomb L. A.* Instruments and Control Systems, 1964, v. 37, N 2, p. 109.