**Направление научных исследований,
выполненных в проблемной лаборатории
под руководством профессора А.А.Тарзиманова**

По указанию ректора КХТИ П.А.Кирпичникова для размещения лаборатории теплофизики в 1969 году было выделено полуподвальное помещение Б-102 в корпусе Б, где до этого находилось книгохранилище института. Силами сотрудников лаборатории, аспирантов и студентов помещение Б-102 было освобождено от старых деревянных, громоздких стеллажей, большого количества книг, журналов, газет. Для размещения их в других помещениях библиотеки были изготовлены металлические стеллажи более современной конструкции. В помещении Б-102 был сделан капитальный ремонт: провели трубопроводы отопления, подвод и отвод воды (для чего поставили специальный насос и емкость), кабели для освещения и силового питания, пол покрыли плитками. Для обеспечения безопасных условий проведения экспериментов при высоких давлениях и температурах сделали специальную кабину, размерами $L=2,5\text{м}$, $V=2,0\text{м}$, $H=2,5\text{м}$, отгороженную металлическими листами. К кабине подвели вытяжную вентиляцию. Дальнейший опыт работы показал эффективность этой кабины. Непосредственным руководителем этих работ был ведущий инженер Р.С.Сальманов (в настоящее время доцент кафедры физики). Работами по приобретению и монтажу трубопроводов, защитных листов руководил аспирант В.А.Арсланов (в настоящее время ученый секретарь технопарка «Идея»).

В таблице приведен перечень экспериментальных исследований, выполненных в проблемной лаборатории теплофизики под руководством проф. А.А.Тарзиманова.

№ п/п	Метод	Свойства	Вещества	Физ. сост.	Р, МПа	Т, К
1	Стационарный, метод нагретой проволоки (Pt $\varnothing$ 0,1 мм)	λ	Н-алкены, спирты, кислоты – 17 веществ	Газ	$P \leq 0,1$	345-870
			Воздух	Газ	0,1-100	300-1200
			Этилен	Газ	0,1-80	300-480
			CO ₂	Газ	0,1-70	570-800
			H ₂ O	Жид.	2-9	220-285
				Жид.	3-100	300-430
				Пар	30-65	773-823
Пар	$P \leq 0,1$	384-590				

		Эл. сопротивление (среда-воздух, CO ₂)	Pt ø 0,1	Тв.	0,1-100	300-1100	
		Естественная конвекция (б=0,27-0,98 мм Ra=Gr*Pr=100-20000)	CO ₂	Газ, жид.	2,7-20	270-415	
2	Стационарный, коаксиальных цилиндров а) (Cu, б=0,33 мм) б) IX18H10T б=0,46мм	λ	CO ₂	Газ	0,1-200	300-473	
			Этилен	Газ	0,1-200	300-443	
			Аргон	Газ	0,1-200	300-653	
			H ₂ O	Пар	0,1-100	440-773	
			D ₂ O	Пар	0,1-80	503-823	
		ЭДС термопар (среда аргон)	Pt-PtRh (10%)	Тв.	0,1-200	300-673	
3	Капиллярный (стекло ø 0,1мм)	μ	Аргон	Газ	10-200	423-543	
			Этилен	Газ	5-200	173-398	
			Пропилен	Газ	2,5-200	173-448	
4	Падающий груз а) (IX18H10T, б=0,043 мм)	μ	Воздух	Газ	20-200	323-573	
			Этилен	Газ	10-200	323-373	
			Пропилен	Газ	10-200	323-373	
	б) (IX18H10T, б=0,192мм)		Масла компрессорные (6 веществ)	Жид.	0,1-200	298-423	
			в) (IX18H10T, б=0,119мм)	Масла компрессорные, насыщенные природным газом или этиленом	Жид.	10-150	333-373
5	Пьезометр постоянного объема		Масла компрессорные 6 веществ	Жид.	0,1-150	293-423	
6	Пьезометр переменного объема	ρ	н-Декан, компрессорное масло КП-8 с растворенным N ₂	Жид.	0,1-100	303-453	

7	Эхоимпульсный	и (скорость звука)	н-Пентан+н-декан (3 состава)	Жид.	0,1-100	313-353
			H ₂ O	Жид.	0,1-100	303-348
			н-Октан	Жид.	0,1-100	313-353
			н-Декан, компрессорное масло КП-8 с растворенным N ₂	Жид.	0,1-100	303-453
8	Импульсный нагрев датчика а) Pt проволока Ø 5мкм	λ	H ₂ O, D ₂ O	Пар	1-30	573-973
			н-Алканы, 1-алкены (9 веществ)	Жид.	0,1-50	300-643
			Орг. соединения (11 веществ)	Жид.	0,1-30	292-631
			н-Алканы (фазов. переход тв.-ж.)		0,1-	280-450
		Орг. соединения	Жид.	0,1	292-373	
	a = λ/ρC _p	н-Алканы	Жид.	0,1	300	
	б) плоская металлическая пленка 0,02 мкм	λ	Воздух	Газ	0,1	300
	б	Лавсан (толщина)	Тв.	0,1	300	
		9	Статический	растворимость газов в жидкости	CO ₂ (газ) в H ₂ O	Жид.
Природный газ или этилен в компрессорных маслах	Жид.	10-100			333-373	
10	Импульсный нагрев датчика в потоке жидкости а) Pt проволока Ø 5мкм V=0,002-1,635 м/с Re=3-18500	λ, a, v	Топлива Т1, ЗН, н-алканы (3 вещества)	Жид.	0,1	293

	б) плоская фольга из Pt б=0,9мкм, в=22и79 мкм, L=15-30мм, Re=3-18000	λ, ν, χ	Топлива Т1 н-октан, н-гексан	Жид.	0,1	293
--	--	----------------------	------------------------------------	------	-----	-----

Примечания: λ, a – коэффициенты тепло- и температуропроводности; μ, ν – коэффициенты динамической и кинематической вязкости; χ – коэффициент тепловой активности; ρ – плотность; u – скорость звука; b – толщина зазора; Ra, Gr, Pr – критерии Рэлея, Грасгофа, Прандтля; жид. – жидкость, тв. – твердое тело.

Как видно, теплопроводность обычной воды и водяного пара H_2O измерена тремя методами: стационарными - методом нагретой проволоки и методом коаксиальных цилиндров, а также нестационарным – методом импульсно нагреваемой проволоки. Такой тщательный подход объясняется, во-первых, практической значимостью воды, а во-вторых, физическими свойствами ее (большая агрессивность в отношении применяемых материалов; существенная электропроводность как в жидком, так и в парообразном состояниях, значительная растворяющая способность; высокие значения критических параметров и др.). Конструкция измерительной трубки из кварца по методу нагретой проволоки была подобно той, которую применял известный теплофизик Н.Б.Варгафтик. Однако в области высоких давлений ($P > 50$ МПа) и температур кварц значительно растворялся в водяном паре. Поэтому для измерений теплопроводности при давлениях до 100 МПа была разработана конструкция ячейки по методу коаксиальных цилиндров, изготовленных из нержавеющей стали 1X18H10T, где исследуемый водяной пар находился в замкнутом объеме (А.А.Тарзиманов, М.М.Зайнуллин. Теплоэнергетика. 1973. №8). Следует отметить, что при подготовке международных скелетных таблиц воды и водяного пара в 1973 г. существенное значение придавалось результатам, полученным в лаборатории теплофизики нашего института.

С целью измерения молекулярной теплопроводности паров H_2O и D_2O при давлениях до 30 МПа и температурах до $700^\circ C$, не искаженной радиационным переносом энергии, в лаборатории теплофизики КХТИ впервые в мировой практике был применен метод импульсно нагреваемой проволоки (А.А.Тарзиманов, Ф.Р.Габитов. Теплоэнергетика. 1989. №7). При этом платиновая проволока ($\varnothing 5$ мкм) импульсно (менее 0,1с) нагревается, и тепловая волна проникает в исследуемую среду на очень маленькую глубину (несколько сотых мм). Такой слой практически является прозрачной средой, и результаты измерений можно отождествлять с молекулярными. Оказалось, что новые опытные результаты, не искаженные радиационным переносом теплоты, систематически расположены (до 4-7%) ниже данных международных стандартов по теплопроводности H_2O и D_2O . Эти стандарты базируются на результатах измерений, полученных стационарными

методами. (Справочник по теплопроводности жидкостей и газов./Н. Б. Варгафтик, Л. П. Филлипов, А. А. Тарзиманов, Е. Е. Тоцкий, М.: Энергоатомиздат, 1990 г.).

Стационарный метод нагретой проволоки был также использован для экспериментального исследования теплопроводности паров n-алканов, спиртов и кислот при температурах до 500°C и давлениях до $P \leq 0,1$ МПа в широких пределах изменения молекулярного веса ($M=32-254$). Суммарная погрешность измерений составляет 1,5-2% (А.А.Тарзиманов, В.Е.Маширов. Теплоэнергетика. 1967. №12.; Труды Всесоюз. конф. по термодинамике. Л.-Д., 1969 г.. С. 155-162). Впервые обнаружен отрицательный эффект влияния давления на теплопроводность вблизи линии насыщения у паров органических соединений (уксусная кислота). Эти аномальные изменения объясняются образованием комплексов молекул (ассоциатов) в парах кислот и спиртов. Используя уравнения для смеси химически реагирующих газов, получены расчетные соотношения для теплопроводности паров кислот и спиртов.

Развитие химической технологии, энергетики и ряда других отраслей связано со значительным расширением диапазона температур и давлений, при которых совершаются процессы в промышленных установках. Так, например, для получения полиэтилена газообразный этилен сжимается до 150-200 МПа. В связи с этим были выполнены измерения теплопроводности и вязкости технически важных газов (двуокиси углерода, этилена, аргона и др.) при давлениях до 200 МПа в широком диапазоне температур. Для этих целей был приобретен компактный мембранный (из маслостойкой резины) компрессор, сжимаемый газ с 10 до 200 МПа за один ход поршня. Для измерения теплопроводности газов были использованы медные коаксиальные цилиндры, покрытые тонким слоем серебра (А.А.Тарзиманов, В.А.Арсланов. Труды КХТИ. Вып. № 47. 1971; Тепло- и массообмен. Т. 7, Минск, 1972). Вязкость газов измерялась на установках по методам капилляра и падающего груза. (А.В.Маряшев, А.А.Тарзиманов. Труды КХТИ. Вып. 55. 1975; Тепло- и массообмен в хим. техн., Вып. 4. 1976. Казань; Вып. 5. 1977 Казань.). Получено хорошее согласование между этими измерениями. Показано, что имеющиеся данные французских ученых Шлумпфа с сотрудниками по вязкости этилена при давлениях до 200 МПа находятся выше (до 30 -50%) из-за начинающейся реакции полимеризации, которую авторы не заметили при измерении.

В известных работах Бриджмена электросопротивление платины исследовано в очень широком диапазоне давлений, но они ограничены только температурой до 100 °С. Поэтому были проведены исследования влияния давления на показания платиновых термометров сопротивления в интервале $P=0,1-100$ МПа при T до 1100 К. Имеется удовлетворительное согласование с данными Бриджмена. Термометр под давлением показывает несколько заниженные результаты. Для давления 100 МПа вносимая поправка для комнатных температур 0,55 К, а при 1100 К достигает 2,4 К. Было очень мало сведений о влиянии давления на показания термометров. В

лаборатории теплофизики было выполнено исследование зависимости показаний платина-платинородиевых (10%) термопар от давления в области $P=0,1-100$ МПа и $T=25-400^{\circ}\text{C}$. Опыты показали, что термоЭДС термопар уменьшилась с повышением давления при $T=\text{const}$, т.е. поправка на давление всегда отрицательна. Максимальная поправка ($T=400^{\circ}\text{C}$, $P=200$ МПа) равна $1,6^{\circ}\text{C}$ (А.А.Тарзиманов, В.А.Арсланов. Метрология. 1976. №4.).

При измерении теплопроводности газов и жидкостей результаты опытов могут быть искажены конвективным переносом тепла. Для выяснения условий возникновения и развития конвекции на установках по методу нагретой проволоки, где при измерении теплопроводности приходится создавать значительные разности температур в исследуемом слое, проведены специальные опыты. Для этой цели был создан новый вариант комбинированного узла, на металлическом каркасе которого одновременно смонтированы три измерительные ячейки по методу нагретой проволоки с различными толщинами исследуемого слоя. Опыты проведены с шестью измерительными ячейками, имеющими зазоры $b=0,269-0,984$ мм. Величина $\Delta T=0,8-4$ К, исследуемые вещества – CO_2 и воздух, число Рэлея менялось от 100 до 23300. Опыты показали, что при одном и том же значении Ra коэффициент конвекции E_k больше для ячеек, имеющих большую толщину слоя. Сделали вывод о том, что при малых толщинах слоя необходимо учитывать влияние пограничных слоев. Эта же установка была использована для выявления доли лучистого теплопереноса в сжатых многоатомных газах. Была измерена эффективная теплопроводность CO_2 при различных толщинах исследуемого слоя ($b=0,256-1,021$ мм) в интервале температур $T=568-787$ К при давлениях до 68,6 МПа. Результаты опытов показали, что с ростом b значение $\lambda_{\text{эф}}$ также растет, причем этот эффект увеличивается с ростом давления (плотности). Так, радиационная составляющая теплопроводности для $b=1,021$ мм на изотерме 663 К при $P=20$ МПа равна 5 %, а при $P=50$ МПа - 9% (Р. С. Сальманов, А.А. Тарзиманов, Труды КХТИ, вып. 55, 1975).

После известных работ Польца, опубликованных в 1965-67 гг., возрос интерес к учету переноса теплоты излучением в полупрозрачных средах, в частности, в органических жидкостях. Метод импульсно-нагреваемой проволоки, как известно, позволяет получить молекулярную теплопроводность. Кроме того, этот метод имеет следующие достоинства: миниатюризация измерительных ячеек и установок; большая производительность; возможность использования современных радиотехнических средств измерения и на этой основе создание автоматизированных измерительных комплексов (А. с. № 1157428 СССР Б.Н., 1985, № 19. Т.Г.Булатова, А.А.Тарзиманов, В.Н.Акимов, Ф.Р.Габитов, Ф.Р.Габитов и др., Патент на А. с. №2139528 РФ. БИ. 1999 № 28; И.М.Зайнуллин, Ф.Р.Габитов и др. Патент на изобретение РИ 2209417 от 27.07.2003.) В период 1985-2000 годов этим методом были исследованы теплопроводность, температуропроводность и тепловая активность жидкостей, относящихся к 10 классам органических соединений в области

$T=293-630\text{K}$ и $P=0,1-50\text{МПа}$ (А.А.Тарзиманов, Р.А.Шарафутдинов, Ф.Р.Габитов, Метрология, 1989, №1; ИФЖ, 1990, Т. 3 59, № 4 ,№ 5; А.А.Тарзиманов и др. ИФЖ 1992, т. 63, № 4; А.А.Tarzimanov etal High Temperatures-High Pressures, 1993. т.25. с.67-70; А.А.Тарзиманов и др., ТВТ, 1994, т. 32, с.666-670; ТВТ, 1998, т.36, №3; А.А.Тарзиманов, и др. Журнал прикладной химии, 1999, т. 72, вып.2; ТВТ, 2002, т. 40, № 4) Результаты этих исследований частично были использованы при подготовке справочника-Handbook of Thermal Conductivity of Liquids and Gases/ N.B.Vargaftik, L.P.Filippov, A.A.Tarzimanov, E.E.Totskii., CRC Press. Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 1994, 358 p. В большинстве случаев справочные данные по теплопроводности органических жидкостей полученные для толщины слоя 0,5-0,7 мм традиционными методами (плоского слоя, коаксиальных цилиндров, нагретой нити и др.), представляют собой эффективные значения $\lambda_{эф.}$, включающее в себя молекулярную λ_m и радиационную составляющую λ_r . Это обусловлено полупрозрачностью большинства органических жидкостей для ИК-излучения. Новые данные расположены (до 10-20 %) ниже справочных. В будущем справочнике надо давать молекулярные значения теплопроводности для всех веществ.

В различных отраслях промышленности встречаются процессы, сопровождающиеся контактом между жидкостью и газом при высоких давлениях. При этом газ растворяется в жидкости и, наоборот, вследствие чего происходят весьма существенные изменения теплофизических свойств этих сред. Для них почти не было сведений о свойствах жидкостей, содержащих растворенные газы. В связи с разработкой компрессоров сверхвысокого давления были созданы новые экспериментальные установки и впервые измерены: а) растворимость CO_2 , природного газа этилена в компрессорных маслах в области $P=10-100\text{ МПа}$ и $T=298-423\text{ К}$, б) скорость звука компрессорного масла КП-8 и н-декана с растворением N_2 в области $P=0,1-100\text{ МПа}$, $T=303-453\text{ К}$, в) вязкость компрессорных масел, насыщенных природным газом этиленом в области $P=10-100\text{ МПа}$ и $T=333-373\text{ К}$. Показано, что растворенный газ весьма существенно (до 60 раз) уменьшает вязкость масел. В некоторых случаях увеличения давления в системе масло-газ приводит к уменьшению вязкости масла. (Р.А.Шагиахметов, А.А.Тарзиманов// Теплообмен в хим. технологии. Казань, 1981; В.А.Арсланов, И.Б.Гафиуллин// Теплообмен, в хим. технологии. Казань, 1987.)

Автоматизация технологических процессов и необходимость постоянного контроля выпускаемой продукции потребовали разработки методики измерения комплекса теплофизических свойств жидкостей непосредственно в потоке технологических линий. При этом в течение одного импульса нагрева малоинерционного зонда удается измерить теплопроводность, температуро-проводность, кинематическую вязкость жидкости в потоке и оценить, например её чистоту или состав (А.А.Тарзиманов, Ф.Р.Габитов// ТВТ. 2004. Т. 42, № 1; Ф.Р.Габитов и др.,

материалы 10-й Российской конф. по теплофизическим свойствам веществ. Казань, 2002 ,С 231-235)

В настоящее время проблемная лаборатория теплофизики почти полностью оснащена необходимыми измерительными приборами и вычислительной техники. После небольшой подготовки в лаборатории могут производиться исследования основных теплофизических свойств жидкостей и газов в широкой области параметров состояния.