

УДК 538.8

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР НА ОСНОВЕ АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Л. Г. БЕЛИНСКАЯ, Б. А. БЕЛИНСКИЙ, Е. П. ТЕТЕРИН, Н. Д. ЧЕКУНОВА
(Кафедра физики)

Комплексный метод исследования жидкостей в широком интервале изменения параметров состояния был предложен Б. А. Белинским и реализован в работах [3, 4—7]. Эффективность его применения при изучении жидких биологически важных сред определена в сообщении [10]. Данный метод на основе акустической спектроскопии позволяет в одном и том же образце одновременно измерять наиболее важные термодинамические и кинетические параметры жидкости (c , α , η , ϵ , $\text{tg } \delta$) при различных P , ρ , T . Это дает возможность проводить анализ динамических и статистических закономерностей сред. Кроме того, достоинством рассматриваемого метода является возможность быстрого проведения измерений при использовании минимальных количеств жидкостей; при этом исключается влияние процесса «старения», свойственного биологически важным средам. Комплексный метод исследования, как один из методов экспресс-анализа конденсированного состояния вещества, особенно необходим при изучении относительно нестабильных по составу с течением времени жидкостей: смесей, растворов, эмульсий и т. п. Он обладает большими потенциальными возможностями как составная часть технологического процесса в химической, нефтяной, пищевой и других отраслях промышленности, занимающихся получением или переработкой различных жидкостей. Учитывая отмеченное выше, в настоящей работе ставилась задача миниатюризации измерительной камеры высокого давления и дальнейшего повышения точности измерения исследуемых параметров комплексным акустическим методом.

Совершенствование методики комплексного исследования жидкости в области высоких давлений [8, 9, 11, 12] потребовало разработки и создания новой универсальной камеры высокого давления.

Измерительная камера высокого давления (рис. 1) представляет собой толстостенный цилиндр 1 (наружный диаметр 120, внутренний 12 мм), изготовленный из немагнитной стали 15X10HT и способный выдерживать давления до 6×10^8 Па.

Отделение исследуемой жидкости от рабочей, передающей давление гидравлической системе установки, осуществляется гофрированным сильфоном 2 малой жесткости, выполненным из фторопласта 4. Уплотнение штуцера 3 сильфона проводится латунными 4 и фторопластовыми 5 прокладками при затягивании резьбовых деталей 6 и 7 по принципу некомпенсированной площади [15].

В цилиндре высокого давления имеются два горизонтальных канала, в которых помещается акустическая ячейка 8 с электропроводами. Пьезопреобразователи 9 (кристаллы ниобата лития диаметром 8 мм и толщиной 1,5 мм с резонансной частотой 2,5 МГц) помещаются в акустической ячейке на двух различных фиксированных расстояниях.

Электропроводы 10 уплотняются в каналах цилиндра латунными 4 и фторопластовыми 5 кольцами с помощью винтов 11 и грундбукс 12 по принципу некомпенсированной площади. В вертикальном канале каме-

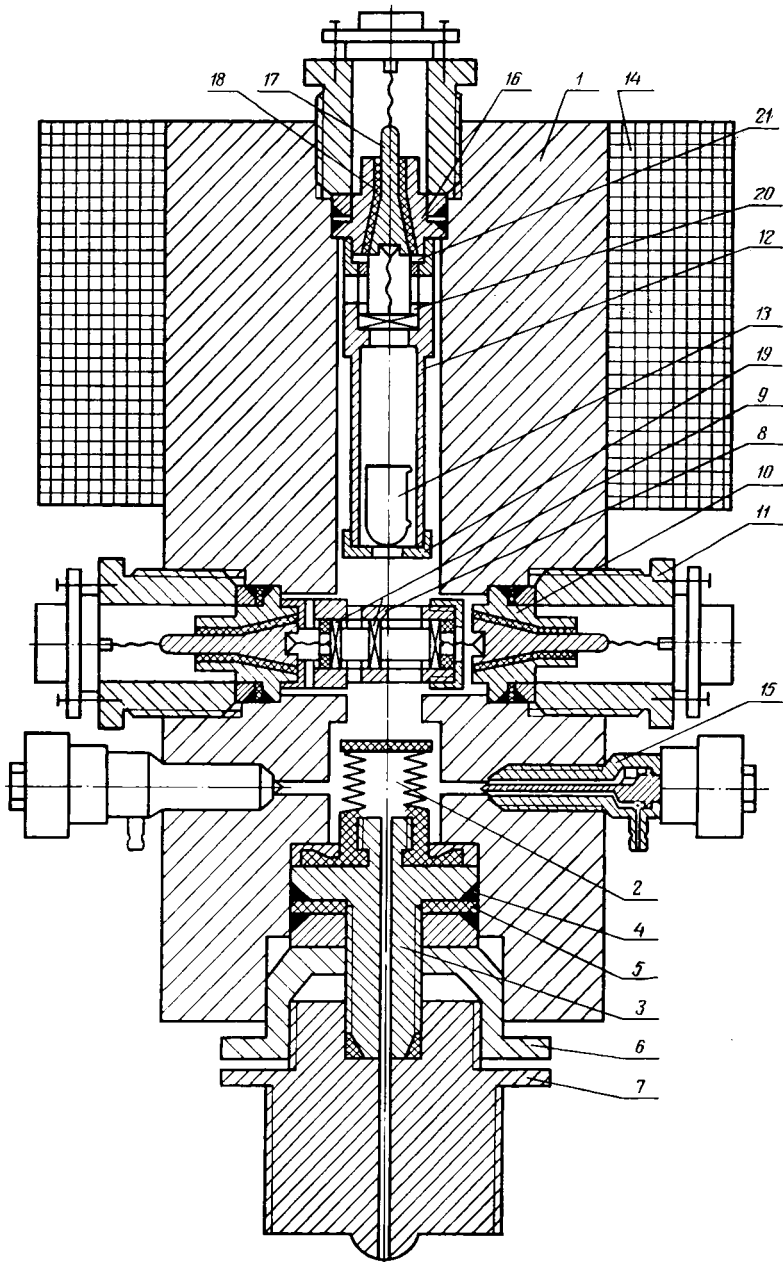


Рис. 1. Измерительная камера высокого давления (экспликация в тексте).

ры помещается цилиндр 12 акустического вискозиметра-плотномера с поршнем-отражателем 13. Перемещение поршня-отражателя в цилиндре 12 осуществляется соленоидом 14, concentрично посаженным на цилиндрическую поверхность камеры высокого давления. Соленоид имеет 1710 витков провода. Перемещение поршня-отражателя осуществляется при токе в обмотке до 3 А.

Конструктивное решение абтюлятора-электроввода, цилиндра вискозиметра-плотномера видно на рис. 1. Корпус абтюлятора 16 и центральный электроввод 17 выполнены из нержавеющей стали 5Н20Т5. Изоляция центрального электроввода от корпуса абтюлятора осуществ-

влялась конусной втулкой 18 из эпоксидного клея ВК-1М с асбестовым наполнителем. Технология изготовления изоляционной втулки заключалась в следующем: внутренний конус корпуса абтюлятора заливали сплошной массой эпоксидного клея с асбестовым наполнителем и выдерживали при температуре $105 \pm 2^\circ$ в течение 5 ч до полной полимеризации, затем набором сверл высверливали лишнюю массу клея по образующей конуса и далее оставшуюся массу доводили конусной разверткой до толщины стенки изоляции 0,2 мм на сторону. После этого центральный конус электропровода покрывали пленкой полиуретанового лака УР-231 и вставляли с усилием 40—50 кГ в корпус абтюлятора. В сборе абтюторы-электропроводы устанавливали в камеру при температуре 20° , создавали давление жидкости до 6×10^8 Па и выдерживали 60 мин.

Цилиндр 12 вискозиметра-плотномера выполнен из фосфористой бронзы Бр. ОФ6, 5-15. Чистота внутренней цилиндрической поверхности доведена до $0,020 \sqrt{0,25}$. Гайка 19, выполненная из того же материала, препятствовала вылету поршня-отражателя из цилиндра.

Поршень-отражатель 13 представляет собой стальной цилиндр из магнитной нержавеющей стали ЭП-59. По образующей цилиндра на базовой длине 17 мм имеются игольчатые выступы (через 120° в горизонтальном сечении), обеспечивающие минимально возможное трение между поршнем и цилиндром и сводящие к минимуму непараллельность между плоскостями торца поршня и кристалла пьезопреобразователя 20. Зазор между каждым выступом и стенкой вискозиметра 0,01 мм.

Пьезопреобразователь 20 устанавливается в цилиндре 12 и поджимается фторопластовыми кольцами 21 и бронзовым стаканом 22 с окнами при закручивании по резьбе цилиндра 12 и корпуса абтюлятора 16. К одной из обкладок пьезопреобразователя сплавом Вуда подпаян провод типа ПЭВ-П-0,06; эта же сторона кристалла залита лаком УР-231 во избежание электрического шунтирования обкладок кристалла токопроводящими водными растворами. Другим концом провод подпаян к конусу 22 центрального электропровода 17 и служит для рассеяния ультразвуковых волн, излучаемых пьезопреобразователем в сторону электропровода, препятствуя тем самым образованию стоячей волны на этом участке.

Вакуумирование и заполнение рабочего объема цилиндра высокого давления осуществляются через вентили 15. Термостатирование измерительной камеры производится жидкостным термостатом. В качестве термостатирующей жидкости применяется веретенное масло. Нестабильность температуры не превышает $\pm 0,1^\circ$ в рабочем диапазоне температур.

Такое устройство измерительной камеры позволяет измерять скорость распространения и коэффициент поглощения ультразвуковых волн, плотность и динамический коэффициент сдвиговой вязкости.

Измерение скорости ультразвука может проводиться независимыми методами импульсной интерференции [14], двух фиксированных расстояний [13], по счету импульсов [9].

Блок-схема реализации системы «наложения импульсов» [16] представлена на рис. 2. Высокочастотные колебания высокостабильного генератора 1 через делитель частоты 2 запускают генератор импульсов 3, которые прямоугольными видеоп импульсами из непрерывных высокочастотных колебаний генератора 5 в модуляторе 4 формируют радиоимпульсы, поступающие на

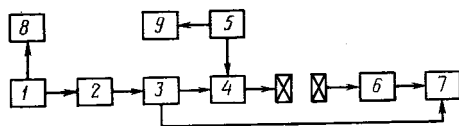


Рис. 2. Блок-схема измерения скорости ультразвука способом «наложения импульсов» (эпюляция в тексте).

пьезопреобразователь. Пройдя через среду, акустические импульсы преобразуются в электрический сигнал приемным кристаллом, усиливаются широкополосным усилителем 6 и поступают на осциллограф 7. Развертка осциллографа запускается импульсами синхронизации генератора 3. Высокочастотные колебания генераторов 1 и 5 контролируются соответственно частотомерами 8 и 9.

В предлагаемом способе частота колебаний генератора 4 подбирается такой, что на первое отражение первой посылки акустического сигнала накладывается первый проходящий импульс следующей посылки, что контролируется по максимуму амплитуды наложенных импульсов. Так как время фазового сдвига $\varphi/2\pi$ на резонансной частоте пьезопреобразователя пренебрежимо мало, скорость ультразвука определяется из выражения

$$C = \frac{2lF}{K}, \quad (1)$$

где l — расстояние между излучающим и принимающим пьезопреобразователями; F — частота задающего генератора 1; K — коэффициент деления делителя 2.

Данный способ измерения в области высоких давлений позволяет получать значения скорости ультразвука с погрешностью, не превышающей 5×10^{-3} . Результаты контрольных измерений приведены в табл. 1.

Другим наиболее приемлемым методом определения скорости ультразвука в области высоких давлений является определение скорости ультразвуковых волн в жидкостях по счету импульсов [9]. Сущность метода заключается в том, что между торцовыми поверхностями падающего поршня-отражателя и пьезопреобразователя при подаче на обкладку последнего высокочастотного сигнала образуется стоячая ультразвуковая волна, фаза которой зависит от расстояния между поршнем-отражателем и пьезопреобразователем. Изменению фазы на π соответствует изменение расстояния на длину волны $\lambda/2$. Таким образом на известном фиксированном расстоянии может быть уложено n полуволн.

Так как
$$\lambda = \frac{C}{f},$$

то
$$C = \frac{2fl_0}{n}. \quad (2)$$

Блок-схема устройства, позволяющая определять скорость ультразвуковых волн из выражения (2), представлена на рис. 3. Непрерывные высокочастотные электрические колебания от генератора 1 подаются на пьезопреобразователь и превращаются в ультразвуковые колебания, создавая в исследуемой среде стоячую волну, как описано выше. Электрический сигнал кривой реакции пьезопреобразователя, наложенный на высокочастотный электрический сигнал генератора 1, через согласующее устройство 2 поступает на амплитудный детектор 3, детектируется, усиливается с помощью усилителя низкой частоты 4 и поступает через полосовой фильтр низкой частоты 5 на спусковой блок 6 (триггер Шмидта), формирующий прямоугольные импульсы, кратные максимумам кривой реакции пьезопреобразователя через $\lambda/2$.

Подсчет числа импульсов осуществляется счетчиком импульсов 7. Частота генератора 1 контролируется частотомером 8. Настройка согласующего устройства 2 производится с помощью осциллографа 9.

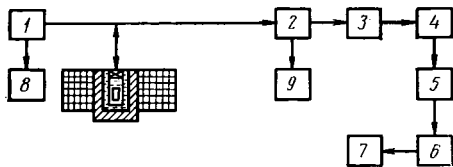


Рис. 3. Блок-схема измерения скорости ультразвука по счету импульсов (эпсликация в тексте).

Результаты контрольных измерений скорости (C , м/с) ультразвука
в зависимости от давления при температуре 303°К

$P \times 10^5$ Па	C_3H_7OH			$P \times 10^5$ Па	C_4H_9OH		
	наложение импульсов	счет импульсов	по [9]		наложение импульсов	счет импульсов	по [9]
1	1195	1182	1190	1	1237	1238	1234
474	1440	1442	1437	512	1473	1472	1469
1000	1629	1632	1624	986	1638	1639	1634
1963	1880	1878	1878	1998	1909	1912	1905

В отличие от системы, предложенной в работе [9], в описываемом устройстве вначале детектируется высокочастотный сигнал, а затем осуществляются усиление и преобразование протектированного сигнала низкой частоты. Такое построение схемы вызвано следующими причинами:

1) сигнал, снимаемый с согласующего устройства, является высокочастотным, амплитудно моделированным кривой реакции пьезопреобразователя;

2) усиление сигнала, получаемого после согласующего устройства и имеющего значительную амплитуду ($\sim 2,5$ В), может привести к полной или частичной потере сигнала боковой частоты за счет областей насыщения амплитудной характеристики усилителя;

3) усиление сигнала высокой частоты связано с некоторыми трудностями, тогда как усиление низкочастотного сигнала осуществляется достаточно просто.

Максимальная относительная погрешность, допускаемая данным методом в широком интервале давлений, не превышает $0,8 \times 10^{-2}$. Измерения скорости ультразвука (табл. 1) проводили на частотах 12, 34 и 17, 20 МГц.

Плотность исследуемых жидкостей в описанной выше измерительной камере высокого давления определяли методом гидростатического взвешивания. За основу измерительной системы взят способ подвешивания поплавка в электромагнитном поле катушки [1, 2].

При изменении плотности исследуемого вещества нарушается равновесие сил, удерживающих поплавок во взвешенном состоянии, в результате изменения архимедовой силы. Для возврата поплавка в исходное положение изменяется величина тока в обмотке соленоида так, чтобы путем изменения силы электромагнитного поля, действующей на поплавок, добиться компенсации изменения выталкивающей силы жидкости. В этом случае плотность жидкости может быть определена из выражения:

$$\rho_p = \rho_n - (\rho_n - \rho_0) \frac{i_p}{i_0}, \quad (3)$$

где ρ_p — плотность исследуемой жидкости; ρ_n — плотность поршня; ρ_0 — плотность эталонной жидкости; i_0 — ток соленоида, соответствующий положению равновесия поплавка в эталонной жидкости; i_p — ток соленоида, соответствующий тому же положению равновесия поплавка в исследуемой жидкости.

Для регистрации положения поплавка разработана ультразвуковая система регистрации, блок-схема которой представлена на рис. 4.

В модуляторе 2 из непрерывных высокочастотных колебаний генератора 1 прямоугольными видеоимпульсами генератора импульсов 3 формируются радиоимпульсы, которые через блок-строба 4, открываемого на время прохождения радиоимпульсов разрешающими импульсами генератора импульсов 5, поступают на пьезо-

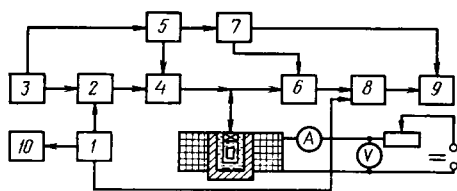


Рис. 4. Система измерения плотности жидкости (эxpликaция в тексте).

преобразователь. В это время блок-строба 6 закрыт запрещающими импульсами генератора импульсов 7, отсекая вход широкополосного усилителя 8 от зондирующих радиоимпульсов большой амплитуды. Пьезопреобразователь посылает акустический импульс в среду, который, отразившись от торца поршня, вновь попадает на кристалл и

далее через открытый блок-строба идет на вход широкополосного усилителя 8. В момент приема акустического сигнала блок-строба 4 закрыт, исключая таким образом шунтирование низкоомным выходом моделиатора 2 высокоомного входа широкополосного усилителя 8. На входе последнего принятый сигнал интерферирует с непрерывным высокочастотным сигналом, подаваемым с генератора 1 через аттенюатор 11. Результат интерференции наблюдается на экране осциллографа 9, синхронизированного импульсами синхронизации генератора 3. Контроль высокой частоты генератора 1 осуществляется частотомером 10. При измерении плотности торец поплавка перемещается в один из узлов интерференции импульсов зонда с непрерывным высокочастотным сигналом, отсчитываемым от нижнего положения поплавка при обесточенном соленоиде. Регулировка тока соленоида производится реостатом и контролируется амперметром с ценой деления 25 мА.

Таблица 2

Результаты измерений плотности контрольных жидкостей при температуре 303°K (ρ , г/см³)

Р×10 ⁸ Па	C ₂ H ₅ OH		Р×10 ⁸ Па	C ₄ H ₉ OH	
	полученные значения	по [9]		полученные значения	по [9]
1	0,8	0,798	1	0,808	0,800
474	0,836	0,830	512	0,847	0,837
1000	0,861	0,857	986	0,870	0,861
1963	0,900	0,889	1998	0,910	0,900

При изменении плотности жидкости регулировкой тока соленоида реостатом поплавок возвращается в прежнее положение равновесия относительно стенок камеры, что контролируется узлом интерференции, помещаемым в первоначальное положение относительно нижнего положения поплавка за счет изменения частоты генератора 1 в пределах полосы пропускания пьезопреобразователя.

Положение равновесия поплавок соответствует линейной области тяговой характеристики соленоида. Измерения плотности проводили с максимальной погрешностью, не превышающей 1,5%. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в исследованной области термодинамического состояния жидкости полученные результаты измерения плотности удовлетворительно согласуются с результатами, полученными другими авторами [9].

Заключение

Комплексный метод измерения равновесных и неравновесных параметров жидкостей на основе акустической спектроскопии может быть эффективно использован для исследования жидких биологически важных сред.

Предложенные способы измерения акустических параметров и плотности в широких интервалах давлений и температур, автоклав высокого давления могут составить основу универсальной установки для комплексных исследований скорости ультразвуковых волн, плотности жидкостей, коэффициента поглощения, вязкого трения и диэлектрических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авторское свидетельство № 276487. Способ прецизионного измерения абсолютных значений плотности жидких сред. МПК 01 9/10, 1970. — 2. Авторское свидетельство № 303289. Плотномер. МПК 01 9/18, 1971. — 3. Белинский Б. А., Каревский В. А. Универсальный автоклав. Бюл. изобрет. № 2 1961. Авт. свидетельство № 135080. — 4. Белинский Б. А., Ергопуло Е. В., Нематулаев У. Н., Ходжаев С. А. Комплексные исследования акустических и некоторых других параметров органических жидкостей в зависимости от P , ρ , T -состояния. Тр. 6-й Всесоюз. акустич. конф. Д.Ш.З. М., 1968. — 5. Белинский Б. А., Икрамов Ш. А., Тимофеев В. И. Комплексное исследование ультразвуковых параметров плотности, вязкости и диэлектрической проницаемости n -бутилового спирта в зависимости от P , ρ , T -состояний. «Изв. АН Арм. ССР». Физика, 1971, т. 6, № 1, с. 57—60. — 6. Белинский Б. А., Оглы Мамедов И. А. Устройство для ультразвукового контроля параметров жидкости. Авт. свид. № 168556. Бюл. изобрет. и товарных знаков, № 4, февраль 1965. — 7. Белинский Б. А., Ходжаев С. А. Комплексное измерение акустических, диэлектрических параметров и сдвиговой вязкости жидкости в зависимости от состояния среды. В сб.: Ультразвуковая техника. М., НИИМАШ, 1965, вып. 2, с. 27—36. — 8. Белинский Б. А., Икрамов Ш. Х. Ультразвуковая установка высокого давления для комплексного исследования жидкостей (до 10 кбар). В сб.: Применение ультразвуки к исследованию вещества. МОПИ, 1969, вып. 24, с. 230. — 9. Белинский Б. А., Ходжаев С. А., Ергопуло Е. В. Методы измерения сдвиговой вязкости и скорости ультразвука по счету импульсов. В сб.: Ультразвуковая техника. М., НИИМАШ, 1965, вып. 4, с. 6—8. — 10. Белинская Л. Г., Пещанская Л. Г. Об ультразвуковой спектроскопии жидкостей. «Изв. ТСХА», 1972, вып. 1, с. 193—200. — 11. Ергопуло Е. В. Комплексное исследование n -ксилола, n -крезола и этиленгликоля в зависимости от P , V , T -состояния. Автореф. канд. дис. М., 1968. — 12. Козлов Ю. В., Нематулаев У. Н. Ультразвуковая установка для измерения скорости распространения, коэффициента поглощения ультразвука и сдвиговой вязкости в жидкостях в зависимости от параметров состояния. В сб.: Применение ультразвуки к исследованию вещества. МОПИ, 1965, вып. 21, с. 173. — 13. Ноздрев В. Ф. Применение ультразвуки в молекулярной физике. М., ГИФМИ, 1958. — 14. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М., «Мир», 1972. — 15. Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., «Химия», 1976. — 16. McSkimin H. J., Andreatch P. "JASA", 1962, vol. 34, N 5, p. 609—615. — 17. Hawley S., Allegra T., Holton G. "JASA", 1970, vol. 47, N 1, p. 2, p. 137—143.

Статья поступила 25 октября 1978 г.

SUMMARY

The complex method of measuring a number of parameters of liquids in the wide range of P , ρ , T —the states on the base of acoustic spectroscopy—is discussed in the paper. The efficiency of this method in studying the liquids of biological value is emphasized. The construction of a new universal measuring high pressure chamber for measuring the parameters of liquids is being discussed. The techniques of measuring the speed of ultrasound spreading and the liquid density are described, and the results of control measurements in the pressure interval $(1+2000) \times 10^5$ Pa are presented.