

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

ЛУКЪЯНОВ

Кирилл Валерьевич

МЕТОД ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ПРОВОЛОЧНОГО ЗОНДА ДЛЯ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕПЛООТДАЧИ К ПРЕДЕЛЬНЫМ  
УГЛЕВОДОРОДАМ С ПРИМЕСЬЮ ВОДЫ

1.3.2. Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Старостин Александр Алексеевич

Екатеринбург – 2021

## Содержание

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ЖИДКОСТИ С ДОБАВКАМИ ВОДЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....</b>	<b>11</b>
1.1. Влияние добавок воды на свойства углеводородных жидкостей .....	11
1.2 Методы исследования теплофизических свойств жидкостей при нестационарном нагреве с помощью проволочного зонда .....	17
1.2.1 Одноимпульсный нагрев .....	19
1.2.2 Метод «температурного плато» .....	21
1.2.3 Устройство термостабилизации.....	22
1.2.4 Двухимпульсный нагрев.....	26
Выводы по обзору устройств управляемого импульсного нагрева .....	32
Постановка задачи.....	32
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДИКА КОМПЕНСАЦИОННОГО НАГРЕВА.....</b>	<b>34</b>
2.1. Предварительные опыты с импульсным нагревом зонда.....	34
2.2. Компенсационный метод .....	41
2.3. Моделирование нагрева проволочного зонда по двухимпульсной методике.....	47
2.4. Моделирование компенсационной методики .....	56
Выводы по главе 2. ....	58
<b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА .....</b>	<b>60</b>
3.1. Основные функции экспериментальной установки. ....	60
3.2. Устройство программирования и контроля нагрева зонда .....	61
3.2.1. Блок обработки и передачи информации .....	63
3.2.2. Блок управляемого генератора тока .....	64
3.2.3. Настраиваемый измерительный блок.....	65
3.2.4. Измерительная ячейка и зонд. ....	65
3.3. КАМЕРА ДАВЛЕНИЯ .....	67

3.4. РАЗРАБОТАННОЕ ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ .....	68
3.5. АЛГОРИТМ РАБОТЫ ПРОГРАММЫ УПРАВЛЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОМ.....	75
3.6. ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЙ .....	78
<b>ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ .....</b>	<b>87</b>
4.1. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ.....	87
4.2. РАСЧЕТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН .....	88
4.3. КОМПЕНСАЦИОННЫЙ МЕТОД .....	92
4.4. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ .....	98
4.5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	105
<b>ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ.....</b>	<b>108</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>111</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....</b>	<b>114</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>116</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А.....</b>	<b>127</b>

## Введение

Работа посвящена разработке и применению метода импульсного нагрева проволочного зонда для исследования повышенной теплоотдачи к предельным углеводородным жидкостям с добавками воды в области перегретых состояний при различном давлении. Объектами исследования выбраны предельные углеводороды: *n*-гексан, *n*-декан и *n*-гексадекан. Особенность разработанной методики заключается в возможности создавать путем регулировки величины импульсного тока близкие условия нагрева проволочного зонда в различных образцах исследуемых жидкостей. Приращение средней температуры зонда от опыта к опыту позволяет получить температурную зависимость относительного значения коэффициента теплоотдачи зонда к жидкости в абсолютно устойчивом и перегретом (относительно линии равновесия жидкости с паром) состоянии. Таким образом, достигаются близкие температурно-временные характеристики нагрева зонда для каждого опыта с возможностью последующей сравнительной оценки коэффициентов теплоотдачи в условиях нестационарного теплообмена. Постановка задачи исследования потребовала разработки нового автоматизированного прибора для управления импульсным воздействием на тонкий проволочный зонд, который является как нагревателем, так и термометром сопротивления [1]. С помощью вновь разработанной экспериментальной техники впервые дана количественная оценка явлению интенсификации теплообмена в системе проволочный зонд – обводненная углеводородная жидкость при значениях температуры зонда вблизи температуры спонтанного вскипания [2, 3] жидкости.

**Актуальность работы.** Вода, как распространенный компонент нашей природы, может смешиваться, частично или полностью, с углеводородными жидкостями – рабочими телами различных аппаратов и установок. Работа технологических агрегатов практически всегда сопровождается нестационарными режимами локального нагрева, которые могут приводить к перегреву технологических жидкостей, их расслоению, в случае двух- (и более) компонентных систем и вскипанию [4, 5]. Сложность протекающих процессов

затрудняет их теоретическое описание и стимулирует экспериментальные исследования, направленные на разработку новых принципов и методов нестационарных теплофизических измерений. Возрастающий интерес к изучению свойств углеводородных жидкостей с примесью воды связан с необычными и малоизученными эффектами и явлениями [6]. Речь идет, в первую очередь, о высокоэнергетическом воздействии на жидкости при сгорании топлив, смазки узлов трения, электрических разрядах [7]. Добавки воды могут оказывать как отрицательное, так и положительное влияние на ход технологических процессов. Данное обстоятельство обуславливает необходимость постоянного контроля влагосодержания и учета вносимого им возмущения [8]. Массовое применение углеводородных жидкостей в составе топлив и масел широкого назначения определяет актуальность исследования их свойств в обводненном состоянии и разработки новых методов и приборов производственной влагометрии.

Предметом данной работы стала разработка метода и прибора нестационарных теплофизических измерений для изучения явления повышения интенсивности теплопереноса импульсно нагреваемыми жидкими углеводородами, сопровождающего появления в них малых добавок влаги, в том числе, на уровне следов [8,9]. Данное явление проявляет себя в области перегрева относительно температуры равновесия жидкость-пар при заданном давлении. Нестационарный характер теплообменных процессов при импульсном нагреве проволочного зонда в веществе потребовал разработки нового подхода к выполнению измерений, актуального для исследований диэлектрических жидкостей с примесями, в первую очередь, частично смешиваемых жидких сред.

***Степень разработанности темы.*** Разработка нестационарных методов измерения теплофизических свойств веществ и материалов стимулировалась развитием промышленности, атомной и ракетно-космической техники. В нашей стране большой вклад внесли А.В. Лыков, А.Г. Шашков, Г.М. Кондратьев, Г.Н. Дульнев, Е.С. Платунов, О.А. Краев, Л.П. Филиппов, В.Е. Зиновьев и другие ученые. Основы динамических методов измерения разработаны сотрудниками

лаборатории тепловых приборов и измерений (ИТМО) под руководством Г.М. Кондратьева, Е.С. Платунова и Г.Н. Дульнева [10]. Развитие динамических и нестационарных методов продолжают В.В. Курепин, С.Е. Буравой, И.В. Баранов, С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин, А.Д. Ивлиев, В.И. Горбатов, П.С. Попель и другие исследователи. Методы исследования и измерения теплоотдачи с поверхности нагретой проволоки к жидким средам достаточно разработаны применительно к задачам стационарного теплообмена и термоанемометрии в потоках жидкостей и газов. Развитие исследований при импульсном нагреве проволоки стимулировало разработку новых методов и устройств для задания режима нагрева и проведения быстрых температурных измерений. Широкое применение для измерения теплопроводности жидкостей получил метод импульсов постоянной мощности (THW-technique в англоязычной литературе) с малым перепадом температур [11]. С целью изучения свойств жидкостей при интенсивном импульсном нагреве с большими перепадами температур в ИПХФ РАН и ИТФ УрО РАН разработаны методы быстрой стабилизации температуры и двухимпульсного нагрева проволочного зонда. В импульсных экспериментах с выходом в область перегретых состояний жидкости обнаружена высокая чувствительность метода двухимпульсного нагрева проволочного зонда к содержанию малых примесей воды в маслах [8, 9, 12, 13].

**Цель работы** состояла в разработке метода и прибора для контролируемого импульсного нагрева проволочного зонда, и сравнительной оценки интенсивности теплоотдачи с поверхности зонда к углеводородным жидкостям в условиях кратковременного мощного тепловыделения.

**Задачи работы:**

1. Разработка нового метода оценки теплоотдачи с поверхности импульсно нагреваемого зонда к исследуемой среде и моделирование процессов теплообмена в системе зонд/диэлектрическая среда.

2. Создание новых приборов и устройств для проведения исследований теплоотдачи с поверхности импульсно-нагреваемого зонда к образцам жидких углеводородов.

3. Разработка средств автоматизации физического эксперимента.

4. Экспериментальное исследование особенностей теплоотдачи с поверхности импульсно нагреваемого зонда к образцам жидких углеводородов с малыми добавками воды.

***Научная новизна:***

Разработан новый сравнительный метод измерения температурной зависимости теплоотдачи импульсно нагреваемого зонда к диэлектрическим жидкостям с примесями, апробированный на образцах углеводородных жидкостей с примесью воды.

Разработаны и созданы новые приборы и устройства для проведения исследований теплоотдачи с поверхности импульсно-нагреваемого зонда к образцам жидких углеводородов с малыми добавками воды при температурах до 400°С и давлениях до 5 МПа.

Разработаны и созданы средства автоматизации физического эксперимента для исследования теплоотдачи с поверхности импульсно-нагреваемого зонда.

Впервые получены количественные результаты сравнительного экспериментального исследования явления непропорционального увеличения теплоотдачи с поверхности импульсно нагреваемого зонда к образцам жидких углеводородов с малыми добавками воды.

***Теоретическая значимость*** работы заключается в разработке нестационарного метода определения относительного коэффициента теплоотдачи импульсно нагреваемого проволочного зонда к диэлектрическим жидкостям с примесями, позволяющего проводить измерения в широкой области стабильных и перегретых состояний жидкости.

**Практическая значимость** работы обусловлена широким применением исследованных углеводов в составе технологических жидкостей и в технологических процессах с мощным тепловыделением. Развиваемый подход, основанный на оценке влияния малых добавок воды на тепловые процессы в перегретых углеводородных жидкостях, может служить инструментом оценки качества технологических жидкостей в широком диапазоне температур и давлений. Разработанные метод и прибор применены для сопоставления коэффициента теплоотдачи зонда в образцах промышленных масел и оценки их относительного влагосодержания по заранее выполненной калибровке.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Разработанный метод двухимпульсного нагрева проволочного зонда с подстройкой значения тока второго импульса позволяет проводить измерения среднего относительного коэффициента теплоотдачи (СОКТ) зонда с линейно-термозависимым сопротивлением к образцам диэлектрической жидкости с малыми примесями в близких температурно-временных условиях (ТВУ) нагрева зонда.

2. Разработанная и созданная экспериментальная установка обеспечивает проведение измерений температурных и барических зависимостей СОКТ зонда к образцам углеводородных жидкостей с примесью воды при температурах нагрева зонда до 400 °С и давлениях до 5 МПа.

3. Разработанные и созданные средства автоматизации физического эксперимента позволяют проводить исследования температурной зависимости СОКТ проволочного зонда к образцам углеводородных жидкостей с примесью воды в близких ТВУ двухимпульсного нагрева.

4. С помощью разработанной аппаратуры и приборов проведено экспериментальное исследование и дана количественная оценка эффекта непропорционального увеличения СОКТ зонда к образцам углеводородных жидкостей с примесью воды вблизи температуры вскипания жидкости и его уменьшения при увеличении давления.



***Личный вклад автора*** заключается в разработке метода измерений, проведении экспериментальных исследований, выполнении всех необходимых расчетов, разработке математических моделей, обобщении результатов экспериментальных и численных исследований.

***Достоверность результатов*** подтверждается применением апробированных методов теплофизических измерений, применением фундаментальных термодинамических законов, учетом опыта работы с перегретыми жидкостями, соответствием результатов численного моделирования результатам экспериментов, выполнением численного моделирования на сертифицированном пакете программ Elcut.

#### ***Апробация работы:***

Результаты работы докладывались на 23 конференциях, среди которых: 7th Rostocker International Conference: THERMAM2018, Rostock, Germany (Германия, Росток, 2018); 9th Rostocker International Conference: THERMAM2020, Rostock, Germany (Германия, Росток, 2020); MEASUREMENT 2019, Proceedings of the 12th International Conference (Словакия, Смоленице, 2019); SibTest – 2019 Екатеринбург; V Российская Конференция «Метастабильные состояния и флуктуационные явления», посвященная 90-летию со дня рождения академика В.П. Скрипова, Екатеринбург, 2017; Фазовые превращения в углеводородных флюидах: теория и эксперимент, Москва, 2016; Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, Москва, 2018; XIV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, Казань, 2014; V Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ», Санкт-Петербург, 2019 и др.

#### ***Публикации***

Основное содержание диссертации опубликовано в 33 работах, из них 8 статей в рецензируемых журналах [12-19] и 1 патент на изобретение [20].

### ***Структура и объем работы***

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения, списка сокращений, списка использованных источников из 92 наименований. Работа изложена на 129 страницах, содержит 86 рисунков.

### ***Благодарности***

Автор выражает благодарность: д.ф.-м.н. П.В. Скрипову за постоянное внимание к работе; своему научному руководителю – к.ф.-м.н. А.А. Старостину за конструктивную критику и содействие в работе над диссертацией; А.Н. Котову за помощь в разработке электронных узлов устройства нагрева; к.т.н. В.В. Шангину и к.ф.-м.н. Д.В. Волосникову за участие в обсуждении результатов.

# **Глава 1. Углеводородные жидкости с добавками воды и методы исследования их теплофизических свойств**

## **1.1. Влияние добавок воды на свойства углеводородных жидкостей**

Вода, как распространенный компонент нашей природы, может проникать в технологические углеводородные жидкости различных аппаратов и установок.

Известны работы [21 - 27] о влиянии добавок воды на теплофизические свойства углеводородов. Например, в [21] приводятся экспериментальные результаты исследования бинарной смеси вода-гексан при различных концентрациях этих компонентов вблизи критической точки воды. В данной работе рассчитаны критические линии и фазовые равновесия для системы вода-гексан. Теплоемкость смесей воды и предельных углеводородов подчиняется свойствам аддитивности, поскольку между их составными частями не происходит химического взаимодействия.

Водно-топливные смеси привлекают внимание исследователей [22, 24 - 27]. Например, авторы работы [22] получили водно-топливные эмульсии для различных реактивных топлив (РТ, ТС-1, Т-6) с различным содержанием воды (от 5 до 50 объемных процентов).

Вода может оказывать позитивное влияние на работу технологических установок и аппаратов. Например, используется добавка воды в котельные топлива [23]. Содержание мелкодисперсной эмульгированной воды до 5% в мазуте повышает устойчивость горения, снижает содержание вредных выбросов (углерода, оксиды азота и др.) и увеличивает распыляемость через топливные форсунки. Однако, излишнее содержание растворённой воды снижает КПД установки, усиливает коррозию и приводит к отложению солей, особенно, если используется в качестве топлива сернистые сорта мазута.

Также известны работы по изменению характеристик топлив для ДВС при добавлении эмульсии воды [24]. В случае бензина снижается детонация двигателя, что позволяет использовать бензины с меньшим октановым числом, появляется возможность использования водорастворимых антидетонационных добавок, снижается выброс  $\text{NO}_x$ . Антидетонационный эффект при добавлении воды в бензин объясняется снижением температуры в камере сгорания из-за поглощения тепла при нагреве и испарении воды, характеризующейся высокими значениями теплоемкости и теплоты парообразования. Соответственно, увеличивается продолжительность начальной фазы горения. Последнее обстоятельство равноценно увеличению угла опережения зажигания и теоретически должно сопровождаться некоторой потерей экономичности двигателя, что и наблюдается в некоторых случаях. Снижение выброса  $\text{NO}_x$  объясняется более низкой температурой горения топлива и более ровным прогоранием топлива в цилиндре.

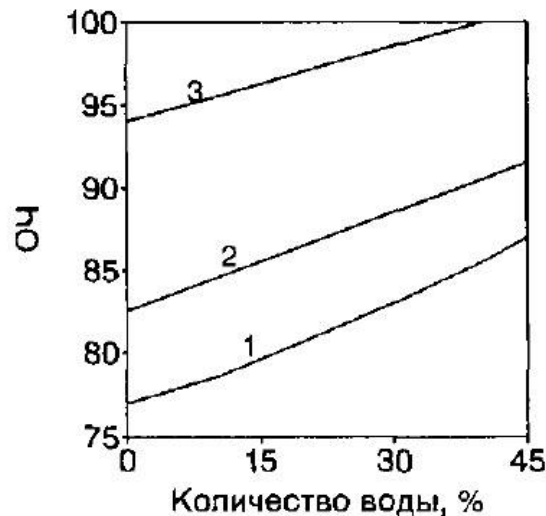


Рисунок 1.1. Эффект увеличения октанового числа (ОЧ) бензинов при впрыске воды во впускной тракт: 1 – АИ-76, 2 – АИ-82, 3 – АИ-93 [25].

Сведения о влиянии способа подачи воды в цилиндр противоречивы. Согласно одним источникам, эффективное октановое число (ОЧ) бензинов в определенных пределах линейно зависит от количества воды и не зависит от способа ее добавления: путем впрыска во впускную систему или в виде присадки к топливу. Чем ниже ОЧ исходного бензина, тем ярче выражен эффект. На рисунке 1.1 представлены результаты оценки ОЧ автомобильных бензинов на установке УИТ-

65 при впрыске воды во впускной тракт [25]. Имеются и другие данные, по которым введение воды в топливо влияет на ОЧ гораздо более эффективно, чем добавление ее к воздуху во впускной трубопровод (рисунок 1.2) [26]. Как можно заметить, в лучшем случае, на каждые 10% воды приходится дополнительные 1,5-2,0 единицы ОЧ.

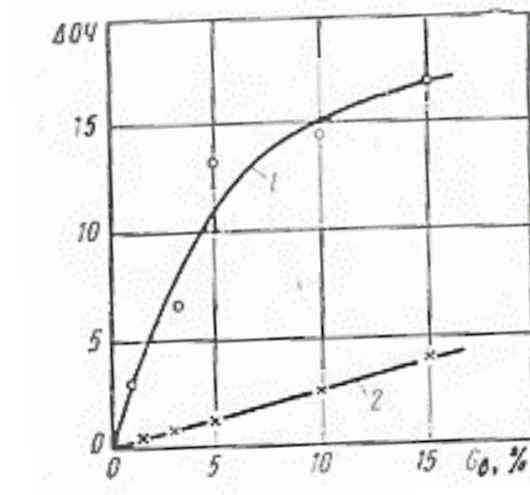


Рисунок 1.2. Влияние добавки воды к топливу (1) и к воздуху (2) на увеличение октанового числа (ОЧ) бензина

Добавление воды (не более 10%) в состав топлив приводит к микро-взрывной фрагментации капель при интенсивном нагреве топлива [27]. Это происходит из-за перехода воды в парообразное состояние при температурах более 250 °С и продолжительности нагрева менее 0,5 с. Такие условия нагрева инициируют микровзрывы воды внутри капель топлива, что способствует появлению аэрозольного облака и более мелких частиц топлива. Этот процесс повышает скорость выгорания топлива и соответственно повышает тепловыделение на единицу времени. В работе [28] обнаружена зависимость между размером капель эмульсии в топливах от эффективности микро-взрывной фрагментации. Авторами показано, что уменьшение размера капли эмульсии влечет за собой повышение температуры микровзрыва (до 200 °С) и, как следствие, усиление эффекта фрагментации. Данное явление предлагается [29 - 32] использовать для увеличения эффективности использования биотоплив, где концентрация водной эмульсии может достигать 30%. При этом, наличие воды положительно влияет на

производительность и способствует уменьшению выбросов. Жидкие топлива с водной эмульсией иногда обозначаются как нанокolloидные системы [33]. В топливных смесях происходит распределение молекул по их природе и образуются новые кластерные ансамбли. Вода в жидких топливах способствует образованию термодинамически устойчивой наноэмульсии.

В наши дни подобные исследования также проводятся фирмой Bosch. Разрабатываемая в рамках этих исследований технология WaterBoost позволяет экономить топливо до 13% [34].

Однако влага может негативно влиять на свойства технологической жидкости, образуя полярные связи с компонентами системы, тем самым, меняя теплофизические свойства топлив, трансформаторных и турбинных масел и других технологических жидкостей [35]. Вода может находиться в этих технологических жидкостях в различных состояниях, таких, как диспергированное, растворенное и др. Изменение режимов работы технологических установок или перемещение технологической жидкости из одного участка установки в другой (сопровождающееся изменением температуры и давления) может приводить к переходу воды из «связанного» в «свободное» состояние. Одной из причин такого перехода может быть существование в углеводородах ароматических соединений (аренов), которые способствуют связыванию воды при высоких температурах и выделению ее при понижении температуры. Присутствие «свободной» воды в технологических жидкостях негативно сказывается при низких температурах. Вода может выделяться в виде эмульсии, которая может кристаллизоваться и забивать фильтры технологических установок. Также вода ухудшает смазочные свойства и вызывает коррозию различных материалов. Кроме того, вода влияет на изолирующие масла, повышая их электропроводящие свойства. В технологические жидкости влага может попадать в процессе эксплуатации, хранения и транспортировки. Например, трансформаторное масло может находиться в контакте с влажным воздухом. Влагосодержание в данной ситуации стремится к равновесному состоянию и часто превышает уровень влажности, допустимый по

нормативным документам. Трансформаторное масло в данном случае не может быть использовано по назначению и должно быть осушено [36].

Эксплуатация современного маслonaполненного оборудования в теплоэнергетике, в двигателях наземного и воздушного транспорта с растворенными опасными примесями в их резервуарах и баках, в большинстве случаев, с водой, может быть небезопасной и приводить к аварийным ситуациям [37].

Известно, что теплофизические свойства водо-углеводородных смесей зависят от концентрации воды [38] и могут быть использованы для контроля влагосодержания углеводородных жидкостей [39]. Существуют методики оперативного определения количества влаги на основе теплофизических явлений. Например, устройство определения содержания нерастворенной воды в технических жидкостях [40] позволяет определять количество эмульгированной воды при помощи быстрого нагрева вещества и регистрации акустических волн при резком вскипании эмульгированной воды. Количество импульсов за единицу времени оказывается пропорциональным количественному содержанию воды в технологической жидкости.

Исследования влияния воды на теплофизические свойства трансформаторного масла проводил У.У. Касимов [41]. Задача состояла в выяснении поведения теплофизических свойств масла с увеличением концентрации воды (рисунок 1.3). В работе [42] показано, что с ростом массовой концентрации воды теплопроводность, удельная теплоемкость, плотность и температуропроводность увеличиваются. Однако исследования проводились только с большими концентрациями воды (единицы-десятки процентов).

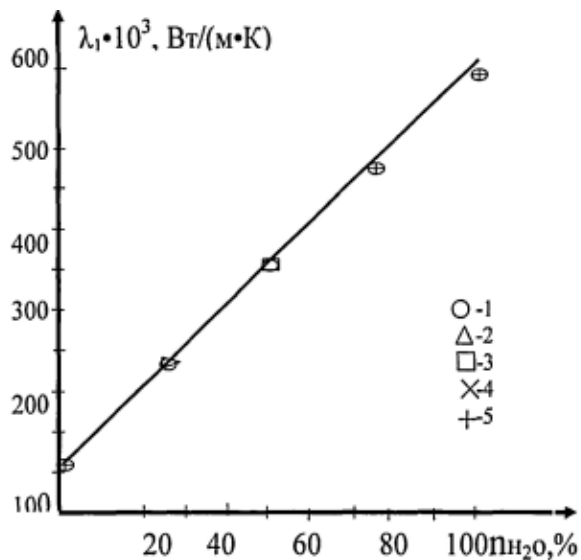


Рисунок 1.3. Зависимость теплопроводности от концентрации воды в трансформаторном масле [40].

Существует методика определения влаги микроволновым термовлагометрическим способом в органических соединениях, например, топливах и маслах [43]. Метод основан на контрастном поглощении водой энергии электромагнитного поля при воздействии на исследуемое вещество волнами сверхвысокой частоты. Прирост температуры на единицу затраченной энергии пропорционален влагосодержанию. Метод применяется при относительно больших влагосодержаниях (единицы процентов).

В ИТФ УрО РАН проводилась разработка устройств для отслеживания уровня влаги в нефтепродуктах путем импульсного теплового контроля [12, 43, 44], основанным на методе импульсного нагрева проволочного зонда [45, 59]. Идея метода опирается на результаты исследования явления достижимого перегрева систем с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в процессах их импульсного нагрева [37, 46]. Среди методов физического контроля метод импульсного нагрева проволочного зонда выделяется высокой чувствительностью, простотой реализации, осуществимостью организации мониторинга влагосодержания углеводородных жидкостей в лабораторных и производственных условиях.



Основная часть исследований, направленных на изучение влияния добавок воды на теплофизические свойства углеводородов, проведена с использованием стационарных методов. Однако на реальных технологических установках даже малые добавки воды могут в значительной мере влиять на теплофизические свойства основного вещества, поскольку процессы в реальных технологических установках происходят при нестационарных режимах [37, 48]. Укажем, в этой связи, сгорание топлива, соприкосновение рабочего тела с горячими или холодными частями установки и т.д. В этом случае возможно одновременное проявление эффектов микрофазного разделения растворов, вскипания перегретых жидкостей, терморазложения компонентов основного вещества [9]. Эта тема слабо изучена, в том числе, по причине недостатка быстродействующих измерительных средств [49]. Особое место занимают методы с проволочными зондами, поскольку они позволяют моделировать условия перегрева углеводородной жидкости максимально близко к реальным процессам в технологических установках.

## **1.2 Методы исследования теплофизических свойств жидкостей при нестационарном нагреве с помощью проволочного зонда**

Исследования теплофизических свойств жидкостей проволочным методом имеют большую историю [50]. Например, группа под руководством Ханса Родера (H.M. Roder) разработала метод измерения температуропроводности и теплопроводности жидкостей и газов, получивший название “Transient Hot-Wire technique” [50-55]. Метод основан на отслеживании изменения температуры зондов в процессе нагрева импульсом тока. Скорость изменения температуры сильно зависела от свойств вещества, прилегающего к проволоке. Далее данную методику развил М. Дж. Ассель (M.J. Assael). Он применил ее для исследования чистых жидкостей, растворов, нанофлюидов и расплавов, включая электропроводящие жидкости и твердые вещества [57, 58]. Использовалась длительность нагрева в диапазоне от десятков миллисекунд до нескольких секунд. Величина температурного напора не превышала единицы градусов. Эти ограничения не позволяли исследовать сильноперегретые состояния веществ. Дальнейшее

развитие этих методик связано с увеличением скорости нагрева и температурного напора (сотни градусов за единицы миллисекунд). Классические работы выполнены В.П. Скриповым и П.А. Павловым [2, 45, 59] для определения значений температуры достижимого перегрева жидкостей. В настоящее время работы с импульсным нагревом проволочного зонда для исследования свойств жидкостей продолжаются в ИТФ УрО РАН [60].

Исследования теплообмена при интенсивном нагреве проволочного зонда в жидкости проводились С.А. Жуковым и С.Б. Ечмаевым в Институте проблем химической физики РАН. Авторы сопоставляли мощность нагрева зонда в зависимости от режима нагрева и температуры зонда. Процесс нагрева в определенных режимах сопровождался резким увеличением теплопереноса [61]. Было отмечено увеличение конвективного теплопереноса при нестационарном нагреве проволочного зонда в воде, предшествующее ее вскипанию. Для проведения опытов было сконструировано специальное устройство управляемого нагрева проволочного зонда - компенсационный электротермограф для проведения физико-химических исследований в жидкостях, в частности, при процессах кипения [62].

Также исследования при быстром нагреве проволочного зонда проводились Г.Г. Спириным и др. в Московском авиационном институте им. С. Орджоникидзе [63, 64]. Авторами исследовался перегрев жидкости вблизи тонкой металлической нити при скоростях нагрева вплоть до  $10^8$  К/с.

Исследованием перегретых жидкостей и определением их теплофизических свойств занимались в Институте теплофизики УрО РАН. Первые работы П.А. Павлова и Р.Р. Мулюкова по измерению теплофизических свойств перегретых углеводородов методом импульсного проволочного нагрева проводились с малым температурным напором после сброса давления в измерительной ячейке [65]. Группа авторов разработала метод исследования жидких углеводородов с интенсивным нагревом проволочного зонда импульсом постоянной мощности и получила значения теплоемкости и теплопроводности *n*-тетрадекана в перегретом

состоянии [66, 67]. Метод получил дальнейшее развитие в различных модификациях управляемого импульсного нагрева зонда для определения температурной зависимости теплофизических свойств вещества в широкой области перегретых состояний [14, 15].

### 1.2.1 Одноимпульсный нагрев

Для исследования непроводящих жидкостей используется метод управляемого импульсного нагрева проволочного зонда – термометра сопротивления, погруженного в изучаемое вещество [68]. Через зонд пропускается импульс постоянного тока (рисунок 1.4). Заданный уровень тока с помощью отрицательной обратной связи на основе операционного усилителя поддерживается постоянным во время интервала импульса ( $t_0 - t_n$ ). В отличие от схем, которые используются для стабилизации температуры или мощности, методика стабилизации тока использует только внутреннюю обратную связь. Схема имеет более простую и устойчивую в работе аппаратную реализацию, пригодную для автоматической настройки тепловых режимов исследования образцов с разными теплофизическими свойствами. Применение современной элементной базы позволяет сократить время переходных процессов в схемах стабилизации тока до субмикросекундных значений.

Метод показал чувствительность к летучим добавкам в жидких углеводородах. Использовался зонд из платиновой проволоки диаметром 20 мкм. Его длина, в зависимости от задачи, составляла от 3 до 15 мм. Зонд нагревается в режиме постоянного тока или постоянной мощности. Значение тока устанавливается оператором и в ходе импульсного нагрева не изменяется. Длительность импульса задается в зависимости от свойств жидкости и величины тока, ограничивающим фактором является момент вскипания образца.

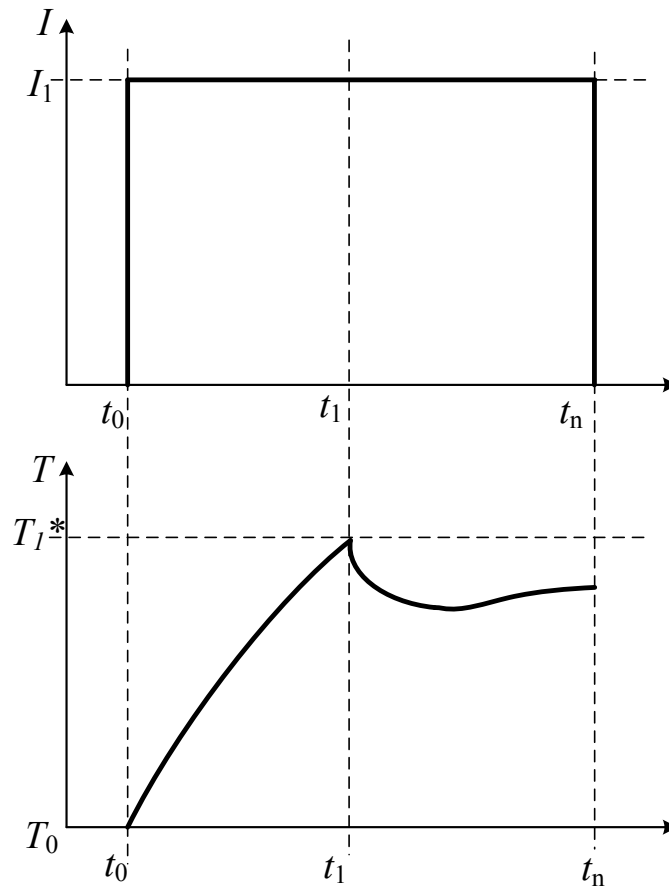


Рисунок 1.4. Схема опыта с нагревом зонда импульсом тока. Импульс тока постоянной амплитуды  $I_1$  обеспечивает монотонный нагрев зонда в жидкости до значения температуры  $T_1^*$  вскипания жидкости. Вскипание сопровождается увеличением теплоотдачи с поверхности зонда с понижением его температуры на участке времени  $(t_1 - t_n)$ .

Временная диаграмма импульсного нагрева показана на рисунке 1.4. Зонд, погруженный в исследуемую жидкость, нагревается в течении времени  $(t_0 - t_n)$  импульсом тока  $I_1$ . В определенный момент времени  $t_1$  исследуемая жидкость вскипает при температуре  $T_1^*$ . Вскипание характеризуется резким увеличением теплообмена с поверхности зонда в среду, что, в свою очередь, приводит к резкому уменьшению скорости нарастания температуры зонда. Во время эксперимента образец подвергается импульсному нагреву с различными величинами токов, с целью исследования их влияния на ход температурной кривой зонда и влияния на температуру вскипания.

В ходе эксперимента регистрируются временные зависимости тока и напряжения на зонде, по которым определяется зависимость термосопротивления проволоки от времени и соответствующие значения температуры зонда  $T_0 - T_1^*$  и температуры вскипания  $T_1^*$ .

Изменение теплофизических свойств исследуемой жидкости проявляется в изменении интервала времени нагрева ( $t_1 - t_0$ ) и значения температуры вскипания  $T_1^*$  при одинаковом токе нагрева.

### 1.2.2 Метод «температурного плато»

Данный метод предусматривает стабилизацию сопротивления (средней температуры) зонда и использует принцип «автобалансного моста», путем управления напряжением питания моста, включающего термозависимое сопротивление зонда, добиваются его балансировки [69]. Балансировка мостовой схемы обеспечивается за счет действия отрицательной обратной связи с присущими методу статическими и динамическими ошибками. Стабилизируемым параметром является термозависимое сопротивление зонда и, следовательно, его температура.

Принцип действия состоит в относительно быстром нагреве зонда до установленного значения температуры  $T_{pl}$  и поддержании ее на определенном заранее отрезке времени (рисунок 1.5). Время установления  $t_{pl} \sim 10$  мкс, время поддержания заданной температуры  $(t - t_{pl}) \sim (0.1 \sim 10)$  мс. Зонд и граничащий с ним слой оказывается в условиях, близких к изотермическим (рисунок 1.5).

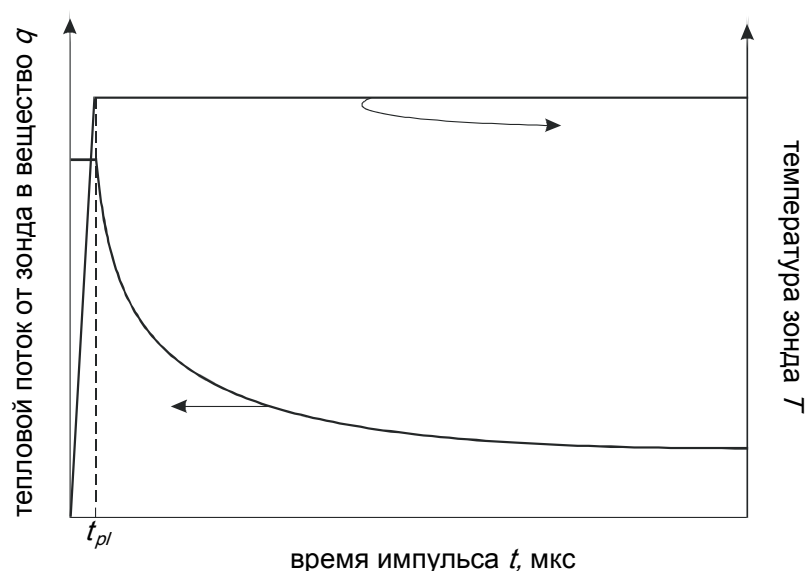


Рисунок 1.5. Схема опыта в «идеальном» режиме «температурное плато».

Обеспечение режима «температурное плато» сопряжено со значительными техническими трудностями. Необходимо создать быстродействующую систему с обратной связью для управления мощностью нагрева зонда с целью стабилизации заданного значения его температуры с неопределенностью в доли процента. В этом случае необходимый уровень усиления по цепи обратной связи составляет несколько тысяч и система стабилизации склонна к самовозбуждению за счет известной инерционности отклика нагреваемого зонда. Тепловая инерция системы зонд/жидкость меняется с течением времени, что затрудняет качественную коррекцию цепи обратной связи.

Рассмотрим возможные аппаратные реализации метода, основанные на аналоговом и цифровом подходе к организации системы поддержания заданной температуры зонда.

### 1.2.3 Устройство термостабилизации

Аналоговый режим работы. В основе схемного решения используется автобалансный мост [68-70]. Положение ключа на рисунке 1.6 соответствует положению «Управление» в положении «Аналоговое». Зонд – проволочное термосопротивление  $R_T$  – включен в плечо мостовой схемы. Управляемый источник питания (УИП) и схема быстрого нагрева (СБН) формируют мощный разогревающий импульс, затем включается система стабилизации температуры.

Магазины сопротивлений  $R_1$ ,  $R_3$  служат для установки заданной температуры нагрева зонда. Быстродействующие усилители  $У_1$ ,  $У_2$  и устройство преобразования напряжения разбаланса (ПНР) формируют сигнал ошибки регулирования, который поступает на блок УИП.

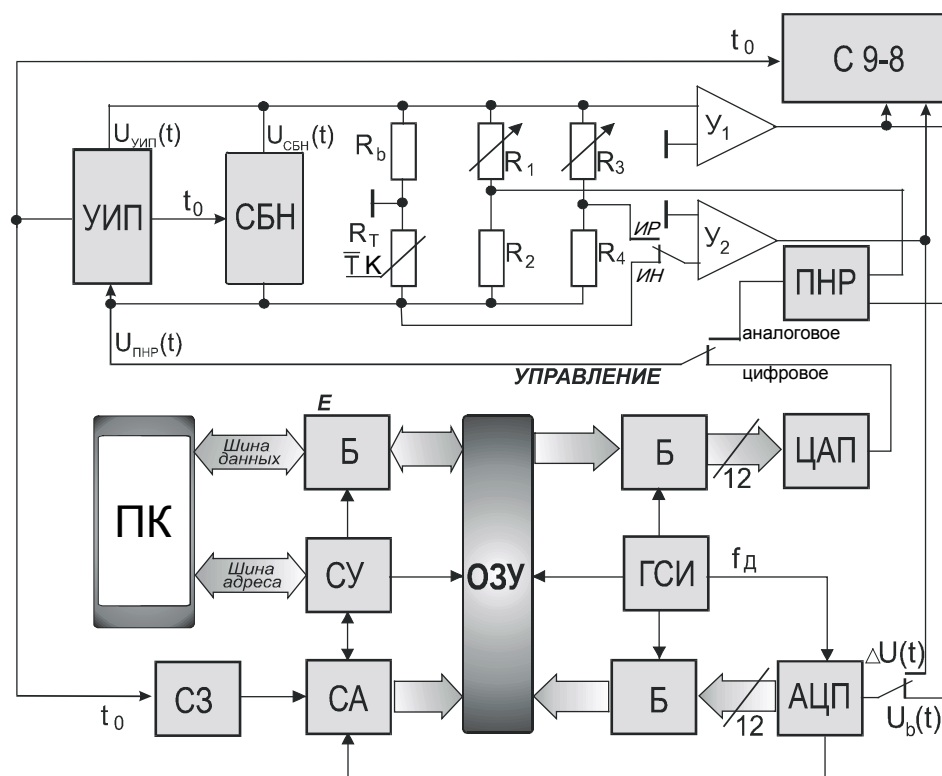


Рисунок 1.6. Блок-схема управляемого импульсного нагрева с цифровым и аналоговым управлением. Пояснения в тексте.

Вследствие действия отрицательной обратной связи система стремится поддерживать состояние баланса мостовой схемы и заданное значение термосопротивления, соответствующего заданной температуре зонда.

Цифровой режим работы. В данном подходе управление через кольцо ОС заменяется итеративным подбором функции нагрева для максимального приближения к условию постоянства температуры зонда. Основа подхода состоит в том, что кривая изменения температуры зонда в исследуемом веществе при неизменной функции тока через зонд остается постоянной.

Устройство термостабилизации имеет возможность переключения в цифровой режим работы (рисунок 1.6). В данном режиме функция нагрева в виде кодов заносится в оперативное запоминающее устройство (ОЗУ). По команде запуска,

данные из ОЗУ поступают в ЦАП, затем в аналоговом виде функция нагрева воздействует на блок УИП, управляющий током в цепи зонда. Результаты преобразования сигнала разбаланса моста с помощью АЦП синхронно заносятся в ОЗУ с выдачей данных на ЦАП.

На рисунке 1.7 показано влияние влаги на уровень электрической мощности, затрачиваемой для стабилизации температуры зонда [9]. При температуре 100°C и 200°C влага практически не влияет на теплообмен, кривые мощности совпадают. При температуре в 250°C необходима дополнительная мощность для стабилизации заданной температуры, что говорит о влиянии влаги.

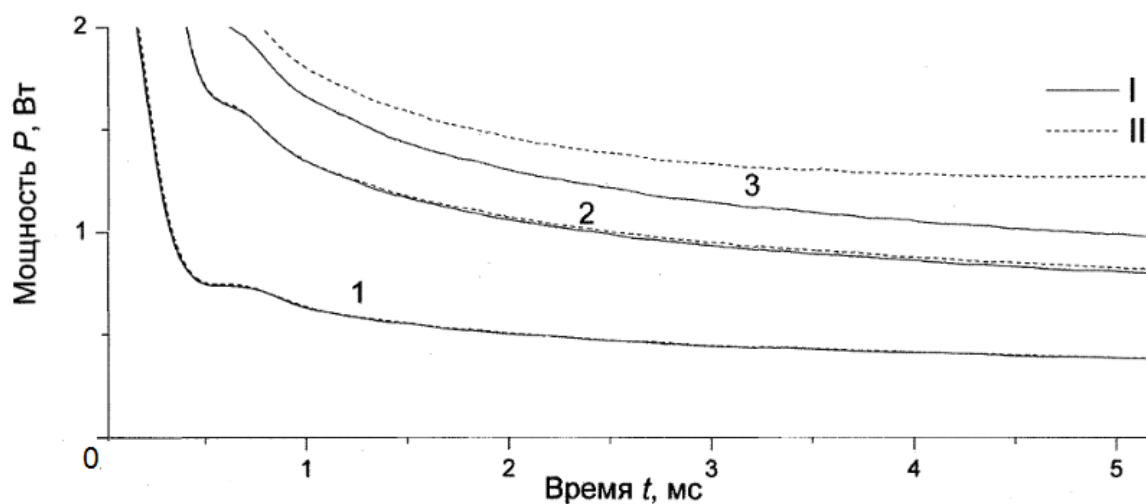


Рисунок 1.7. Зависимости мощности от времени, необходимой для поддержания температуры зонда при его импульсном нагреве в *n*-гексадекане. Параметром служит температура зонда (1-100°C, 2-200°C, 3-250°C). На графике дополнительное влагосодержание в образцах составляло:

5 ppm – сплошные линии (I), 100 ppm – пунктирные линии (II).

Недостатки метода «температурного плато» и его аппаратной реализации:

- отсутствовали алгоритмы и средства определения малых изменений коэффициента теплоотдачи с поверхности проволочного зонда в жидкость при значениях температуры зонда вблизи температуры вскипания;

- ручной режим установки заданной температуры зонда при помощи магазина сопротивлений в автобалансной мостовой схеме;



- неопределенность значения температуры зонда увеличивалась со снижением тока нагрева автобалансного моста;
- значительное переходное время для стабилизации температуры зонда
- возможны автоколебания стабилизирующей схемы;
- необходимость ручной подстройки корректирующих элементов аналоговой обратной связи и функции нагрева в цифровом варианте;
- значительные затруднения в автоматизации системы измерений на основе данной аппаратуры.

#### 1.2.4 Двухимпульсный нагрев

Дальнейшее развитие методики «температурного плато» было направлено на создание «похожего» режима нагрева зонда в варианте, более пригодном для автоматизации измерений. Было решено ограничиться двумя участками нагрева с различными токами нагрева в режиме «двухимпульсного нагрева». Метод двухимпульсного нагрева исследуемой жидкости для определения зависимости момента вскипания жидкости на поверхности зонда от состава образца подробно описывался в работах Старостина А.А., Скрипова П.В. и Шангина В.В. [9, 14, 45, 59, 66, 71, 72].

Для повышения чувствительности к малым добавкам примесей в электротехнических маслах была предложена методика увеличения времени пребывания жидкости в перегретом состоянии за счет чередования интервалов быстрого и медленного нагрева зонда. Более длительное по сравнению с одноимпульсной методикой удержание температуры зонда вблизи заданного значения было достигнуто путем подачи на зонд последовательных импульсов тока разной амплитуды (рисунок 1.8). Первый импульс переводил изучаемый тонкий слой жидкости на поверхности зонда в перегретое состояние за короткое время, порядка 0,1 мс, а измерения производились во время действия второго, «удерживающего» импульса длительностью 1-10 мс. При таком режиме нагрева экспериментатор получает дополнительное время для наблюдения, поскольку время жизни вещества в перегретом состоянии, как известно, ограничено сверху [71, 72]. Эксперименты показали более высокую чувствительность двухимпульсной методики к малым добавкам влаги в электротехнических жидкостях, проявляющихся в эффекте уменьшения значения температуры вскипания на втором импульсе. На этом принципе было разработано автоматическое устройство определения влагосодержания в масле. Контроллер устройства циклически изменял настройку значения температуры зонда  $T_1$  (рисунок 1.8) и анализировал изменение температуры зонда  $T$  на втором импульсе.

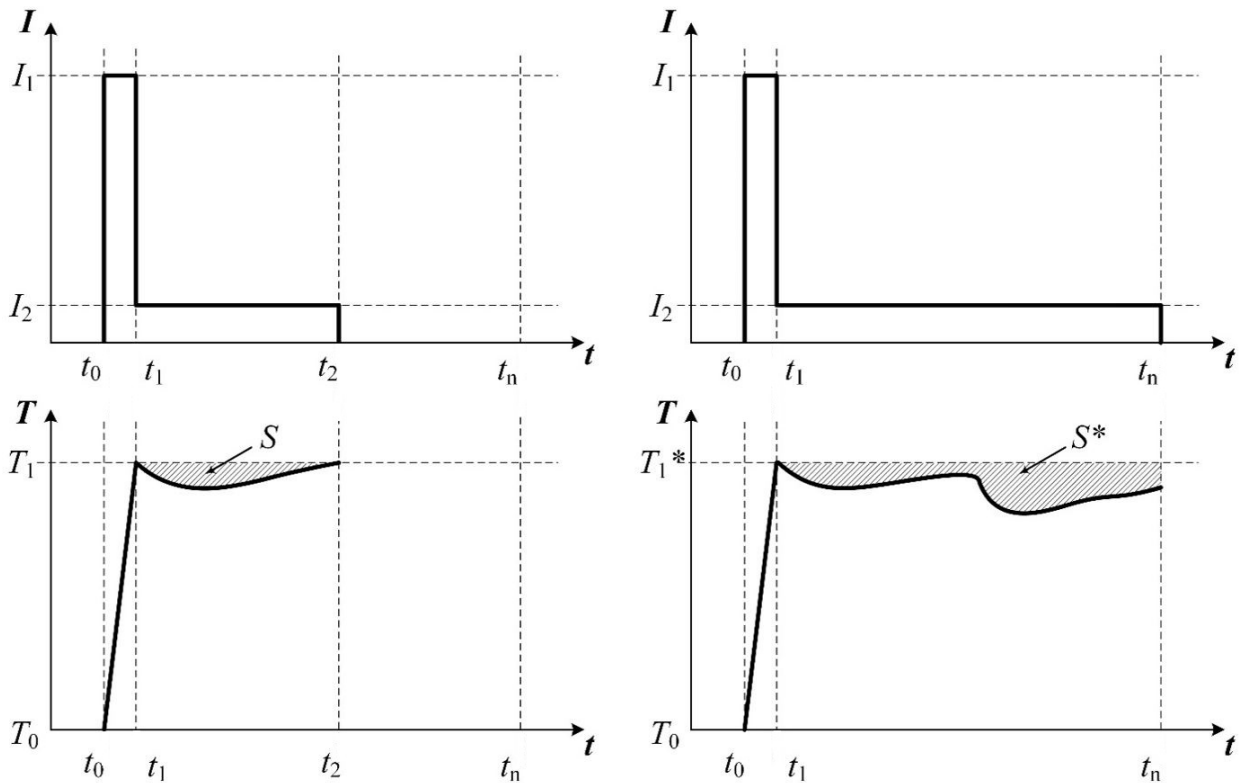


Рисунок 1.8. Схема опыта двухимпульсного нагрева зонда. Изменение температуры зонда  $T$  от времени при нагреве до значения  $T_1$  в кратковременно стабильной жидкости (слева) и при ее вскипании при значении  $T_1^*$  (справа).

Первый мощный импульс разогревает зонд до избранного значения температуры  $T_1$ . Второй импульс, на порядок меньшей мощности, удерживает зонд в разогретом состоянии вблизи заданного значения  $T_1$  на интервале времени продолжительностью несколько миллисекунд. Повторное достижение значения  $T_1$  останавливает действие второго импульса. На определенном шаге повышения значения  $T_1$ , жидкость может вскипеть. Сопутствующее резкое увеличение интенсивности теплопереноса сопровождается уменьшением температуры  $T(t)$ . На рисунке 1.8 видно, что в этом случае длительность второго импульса увеличивается вплоть до предельного значения ( $t = t_n$ ), заданного в опыте, что служило признаком вскипания при температуре зонда  $T_1^*$ . Площадь фигуры  $S$  характеризует интенсивность теплообмена зонда со средой: чем больше площадь – тем больше теплообмен зонда в жидкости.

Двухимпульсный нагрев проволочного зонда использовался в программируемом устройстве [43] экспресс-контроля летучих примесей на базе

микроконтроллера Microchip PIC16F877, которое отслеживало факт вскипания исследуемой жидкости при задаваемой температуре  $T_1$ . Таким образом можно оценить влияние влагосодержания в исследуемой жидкости на температуру спонтанного вскипания (рисунок 1.9).

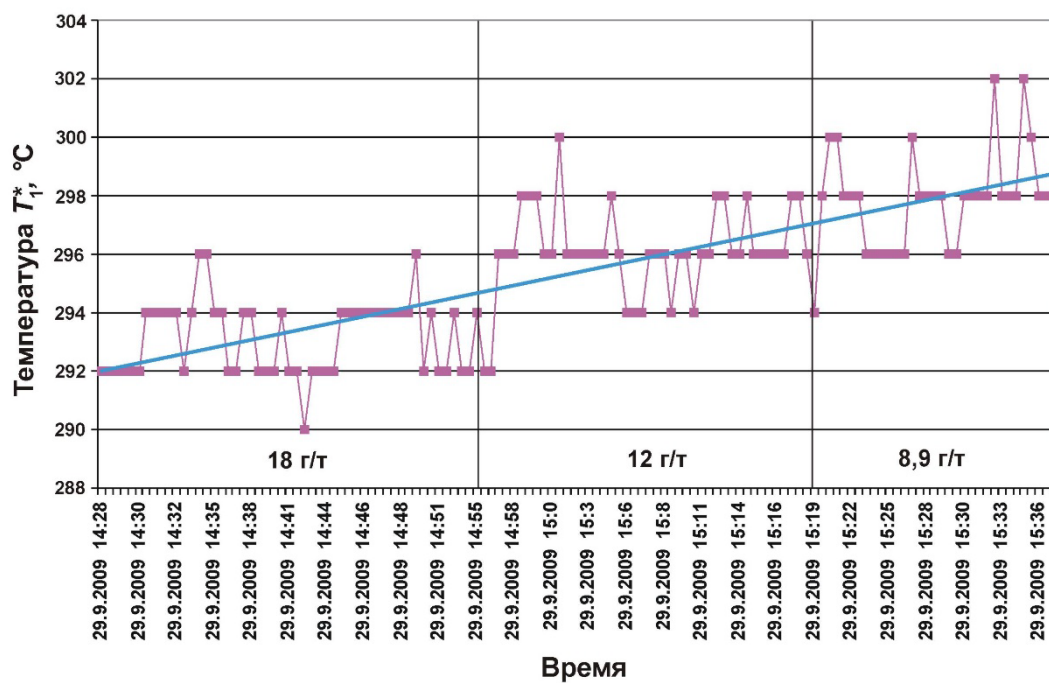


Рисунок 1.9. Внешний вид записанных данных в виде температуры вскипания трансформаторного масла во время осушки.

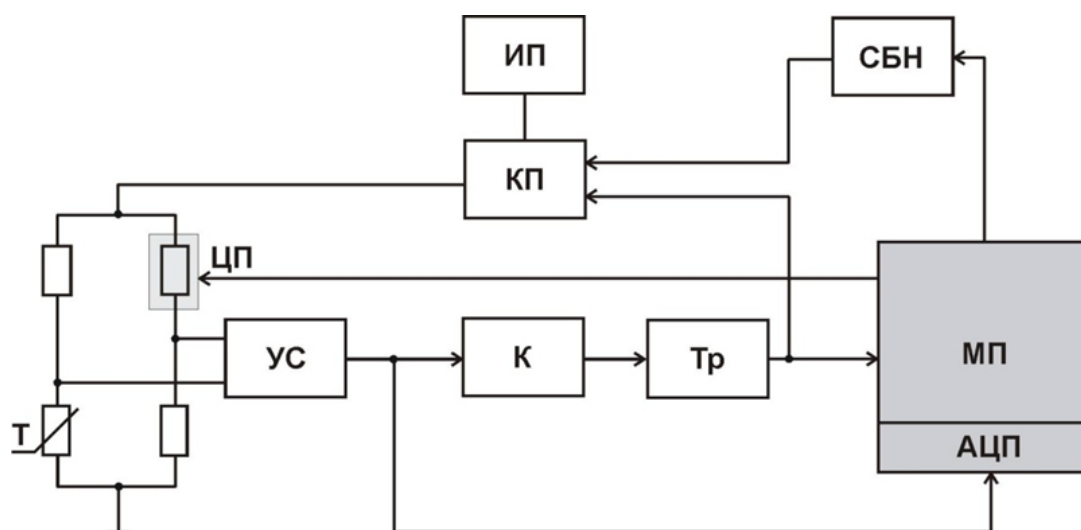


Рисунок 1.10. Функциональная схема устройства: Т – зонд; ИП – источник питания; КП – коммутатор питания; СБН – схема быстрого нагрева; УС – высокоточный дифференциальный усилитель; К – высокоточный дифференциальный компаратор; Тр – триггер; АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ЦП – цифровой потенциометр; МП – микропроцессор.

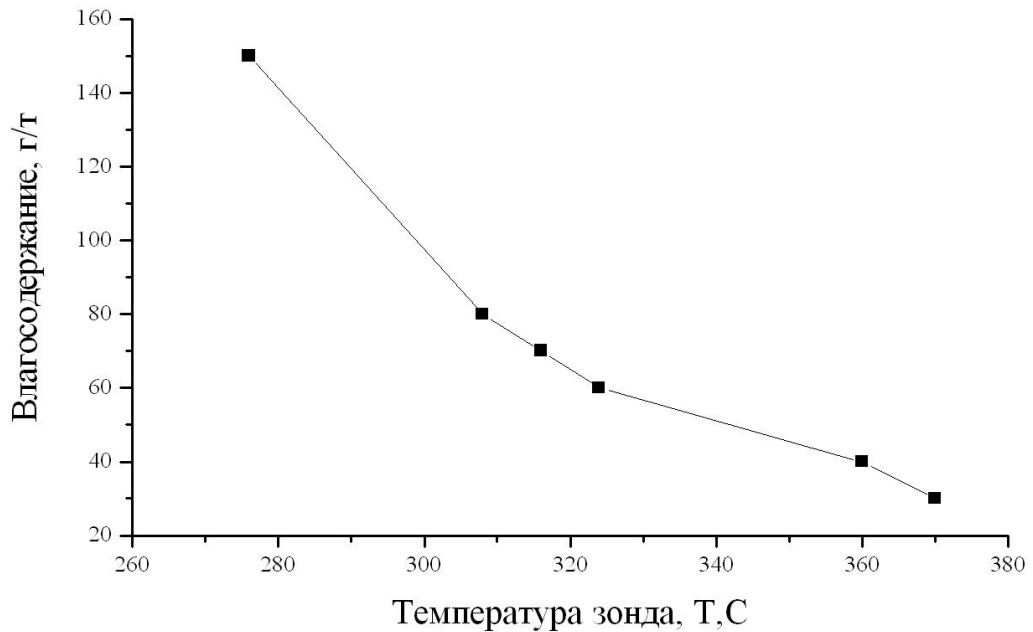


Рисунок 1.11. Зависимость влагосодержания трансформаторного масла (в граммах на тонну масла) ТП-22с от температуры вскипания.

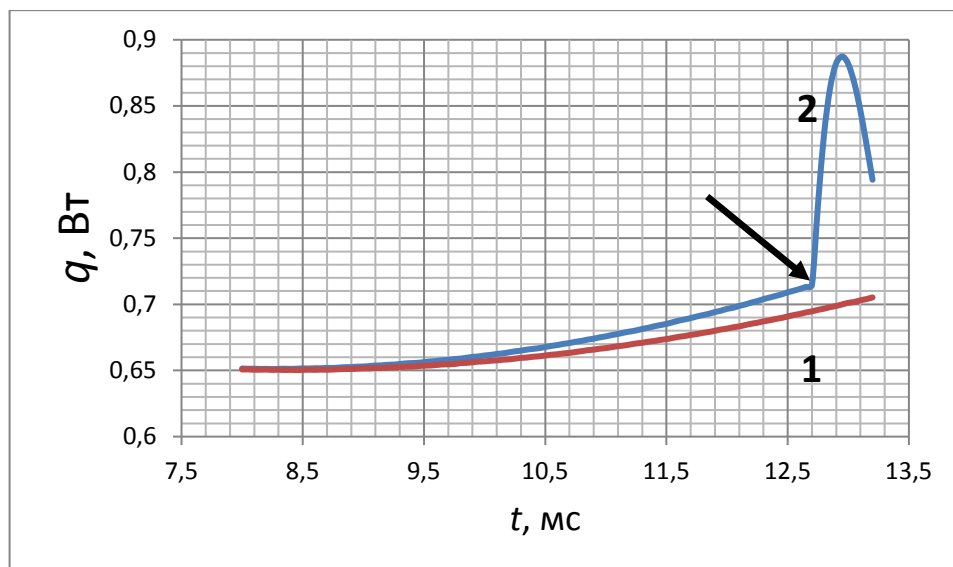


Рисунок 1.12. Фрагмент зависимости теплового потока через поверхность зонда в трансформаторное масло ГК на стадии повторного догрева до температуры 330 °С. 1 – чистое масло, 2 – масло при влагосодержании 50 ppm. Момент вскипания показан стрелкой.

Функциональная схема устройства в упрощенном виде представлена на рисунке 1.10. Микроконтроллер задает температуру, до которой будет нагрет зонд на первом и втором импульсах нагрева путем установки кода в цифровой потенциометр. Микроконтроллер посредством СБН нагревает зонд до температуры  $T_1$  первым импульсом; по сигналу с компаратора происходит переключение на

второй импульс. Данные с усилителя оцифровываются в 10-разрядном АЦП микроконтроллера.

Исследования трансформаторного масла данным методом показали высокую чувствительность к добавкам влаги. На рисунке 1.11 показано влияние влаги на температуру вскипания. При изменении влагосодержания с 150 ppm до 30 ppm, температура вскипания при использовании данного метода изменяется с 275 °С до 370 °С. Авторами [43] также был обнаружен эффект влияния влаги до момента вскипания (рисунок 1.12). При сравнении двух образцов масла видно, что обводненный образец вскипает при более низкой температуре (330 °С) и возникает дополнительный сток тепла перед моментом вскипания).

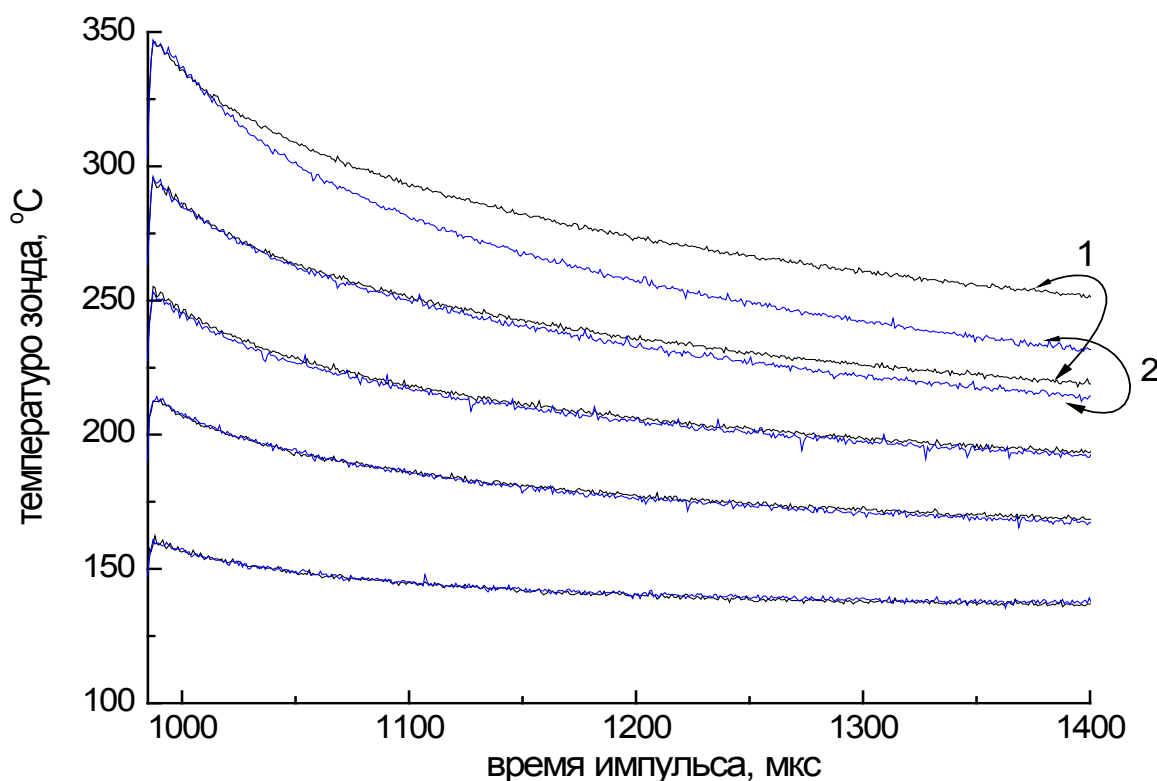


Рисунок 1.13. Влияние добавки влаги на скорость остывания зонда в веществе в методе ударного нагрева. Кривые 1 - исходное масло И-40, кривые 2 – масло с добавкой воды 75 граммов примеси на тонну масла (75 ppm).

Влияние малых добавок влаги в турбинном (Тп-22С) и промышленном (И-40) маслах в опытах по одному из вариантов двухимпульсной методики замечено А.В. Шишкиным [73]. Влагосодержание образцов оценивалось от 30 ppm до 150 ppm. Методика опытов заключалась в сопоставлении контролируемых кривых

остывания ударно нагретого зонда в исходном масле и в масле с летучими добавками при пошаговом повышении температуры в импульсе. До определенного значения максимальной температуры нагрева кривые «исходного» и «обводненного» масла практически совпадали. Начиная с некоторого шага, эти кривые расходились, причем остывание зонда происходило быстрее в обводненном масле, (рисунок 1.13). Чувствительность метода росла при повышении до некоторого оптимального уровня величины перегрева и времени пребывания вещества в перегретом состоянии.

Представленные решения по различным вариантам двухимпульсной методики нагрева имели существенные недостатки для задачи исследования особенностей теплоотдачи с поверхности проволочного зонда в близких по свойствам образцах жидкости:

- отсутствовали алгоритмы и средства определения малых изменений коэффициента теплоотдачи с поверхности проволочного зонда в жидкость при значениях температуры зонда вблизи температуры вскипания;
- оценки величины теплового потока с поверхности зонда зависели от температурно-временных изменений при нагреве зонда в разных образцах;
- отсутствовала возможность тонкой программной регулировки тока нагрева, как на первом, так и на втором импульсе;
- настройка значений максимальной температуры зонда была слишком грубой (с шагом до 4 градусов) и обладала нелинейной зависимостью температуры от значений задаваемого кода;
- записывались только значения напряжения разбаланса моста, что увеличивало неопределенность определения значений температуры зонда с уменьшением напряжения разбаланса на втором импульсе;
- отсутствовала возможность автоматического измерения начального значения сопротивления зонда для измерения температуры зонда в абсолютных значениях.

## **Выводы по обзору устройств управляемого импульсного нагрева**

Методики импульсного нагрева проволочного зонда обладают достаточной чувствительностью для качественного выявления характерных черт теплообмена в системе «проволочный зонд / углеводородная жидкость» и реагируют на присутствие примеси влаги в тысячных долях процента [11, 44]. Однако суммарная неопределенность измерений в ранее разработанных устройствах и методиках велика для проведения количественной оценки различия теплоотдачи в образцах с близкими свойствами.

Устройства со стабилизацией температуры зонда позволяют обеспечить близкие температурно-временные условия нагрева в различных по составу жидкостях только по завершении переходных процессов регулирования [69]. Устройства с одно- и двухимпульсным нагревом имеют относительно простую конструкцию и легко автоматизируются [71-73]. Методики «температурного плато» и «двухимпульсного нагрева» имеют похожие траектории нагрева зонда. Целесообразно разработать конструкцию, совмещающую достоинства разных методик путем тонкой цифровой подстройки режима нагрева зонда на втором импульсе с целью минимизации методической неопределенности задания режима нагрева.

### **Постановка задачи**

Задача исследования особенностей теплообмена импульсно нагреваемого проволочного зонда в жидкости требует разработки новой быстродействующей и чувствительной измерительной техники, позволяющей получать массивы данных для сравнительного анализа образцов с малыми различиями теплофизических свойств. Количественная относительная оценка образцов с близкими свойствами предполагает проведение измерений в близких температурно-временных условиях нагрева зонда. Поставленной задаче в целом отвечает метод «температурного плато». Однако известные устройства имеют большую субъективную



неопределенность из-за наличия переходного времени регулирования и ручных настроек электронных схем и функций нагрева [67, 69]. Сравнительные опыты [12, 14] показали перспективность применения автоматизированных устройств на основе двухимпульсной методики с цифровой регулировкой тока второго импульса.

На основе имеющегося задела [71, 73] и особенностей решаемой задачи необходимо разработать метод и автоматизированный прибор для определения относительных изменений коэффициента теплоотдачи с поверхности импульсно нагреваемого зонда. Для достижения необходимой чувствительности прибора на основании предварительных опытов определены следующие требуемые технические характеристики разрабатываемого прибора:

- тонкая программная настройка тока на первом и втором импульсе с шагом в 1 мА
- установка значения температуры нагрева зонда с шагом в 0,5 градуса и чувствительностью 0,5 градуса
- два отдельных измерительных канала для первого и второго импульса нагрева
- измерение температуры исследуемой жидкости и начального сопротивления зонда
- USB-интерфейс для связи с управляющим компьютером
- гибкая настройка режимов работы, в том числе проведение автоматических настроек
- реализация одноимпульсного и двухимпульсного метода нагрева в одном устройстве с возможностью программного выбора и настройки параметров режима нагрева.

## Глава 2. Методика компенсационного нагрева

### 2.1. Предварительные опыты с импульсным нагревом зонда

В предварительных опытах [12, 16] на образцах углеводородов с примесями были замечены аномальные изменения температуры зонда при ее приближении к температуре вскипания, которые не наблюдались в исходных осушенных образцах. Для более подробного исследования были взяты предельные углеводороды (*n*-гексан, *n*-декан, *n*-гексадекан), составляющие основу распространенных топливных смесей. Первые опыты проведены с нагревом зонда постоянным током величиной около 0,6 А.

В образцы (*n*-гексан, *n*-декан, *n*-гексадекан) был погружен платиновый зонд, диаметром 20 мкм и длиной 15 мм и подан импульс постоянного тока заданного значения. Сигнал напряжения с зонда измерялся устройством и передавался на компьютер для дальнейшей обработки. Средняя температура зонда определялась по величине его сопротивления  $T_3 = f(R_3)$ , вычисляемого по значениям тока и напряжения, регистрируемым в опыте. Были произведены несколько серий опытов с одним и тем же образцом, зондом и начальной температурой. Для первых опытов был взят химически чистый *n*-декан. Перед исследованием он был еще дополнительно осушен силикагелем. Для оценки влагосодержания использовался метод Карла Фишера. Исходное влагосодержание «сухих» образцов не превышало 5 ppm. Температура кипения чистого *n*-декана при нормальных условиях составляет 174°C, а спонтанного вскипания – 250-260°C. На рисунке 2.1 показана серия полученных кривых нагрева зонда с одинаковым значением тока. График демонстрирует хорошую повторяемость эксперимента. На графике видно, что за время порядка 25 мс зонд нагревается почти линейно до 255 °С, затем происходит процесс спонтанного вскипания с резким увеличением скорости теплообмена, отмечаемый резким уменьшением температуры зонда.

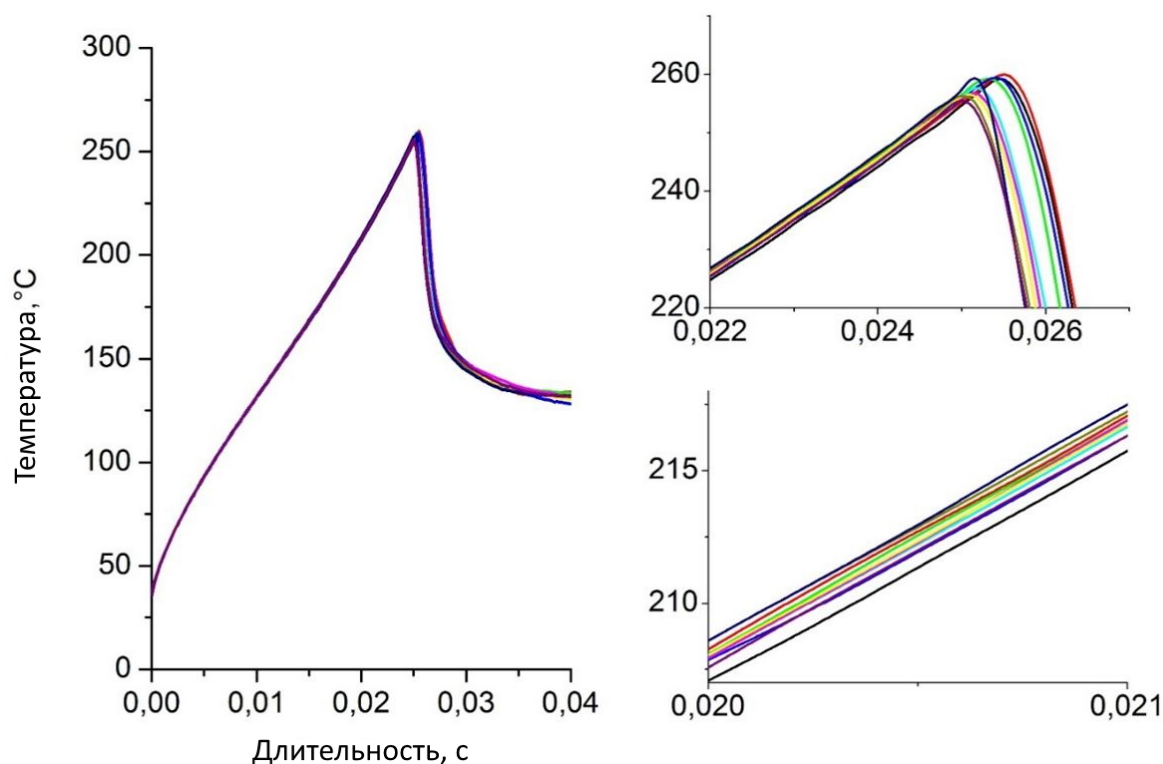


Рисунок 2.1. Повторяемость нагрева чистого *n*-декана импульсом постоянного тока 0,57 А. На вставках показан разброс результатов при повторении измерений.

Далее образец был обводнен через паровую фазу до влагосодержания 35 ppm. Серия опытов включала нагрев с разными значениями тока, чтобы обеспечить различную скорость изменения температуры зонда. На рисунке 2.2 показано изменение температуры от времени для двух веществ: осушенный (5 ppm) *n*-декан (сплошная линия) и обводненный (35 ppm) *n*-декан (прерывистая линия) при четырех различных значениях постоянного тока, который задает скорость изменения температуры. Из графика видно, что при столь малом влагосодержания температура вскипания уменьшается в среднем на 25 °C при той же скорости нагрева. Также видно влияние скорости нагрева на температуру вскипания, связанное с ограниченным временем жизни вещества в перегретом состоянии. С уменьшением скорости нагрева возрастает время нахождения вещества в перегретом состоянии, что ведет к вскипанию на более низких температурах в метастабильной области.

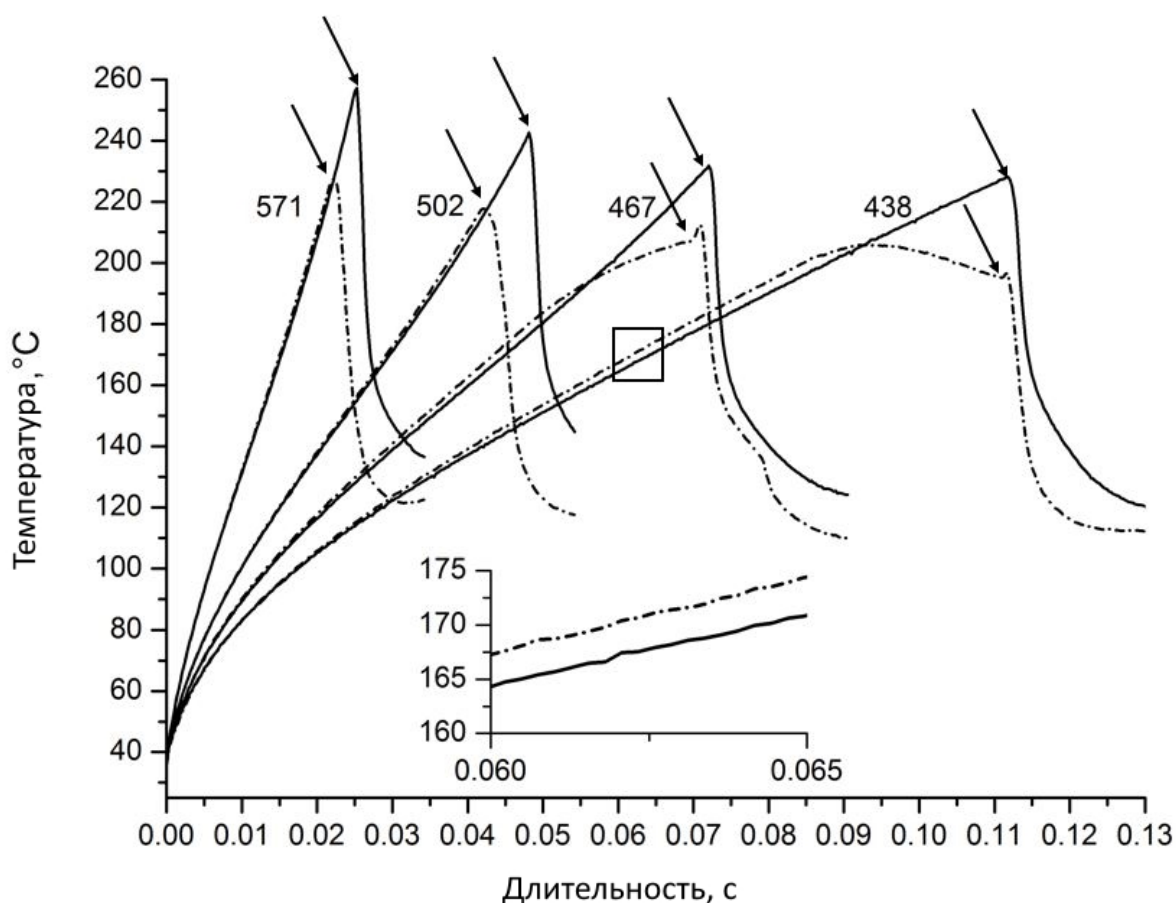


Рисунок 2.2. Одноимпульсный нагрев *n*-декана. Сплошная линия – *n*-декан с влагосодержанием 5 ppm. Пунктирная линия – *n*-декан с влагосодержанием 35 ppm. Ток нагрева слева направо 571 мА, 502 мА, 467 мА, 438 мА.

Вскипание осушенного *n*-декана на всех четырех скоростях нагрева характеризуется резким увеличением теплообмена зонда со средой, что, в свою очередь, ведет к резкому падению температуры. Скорость изменения температуры зонда для обводненного и осушенного образцов совпадает практически в течение всего процесса нагрева, и лишь при приближении к температуре вскипания существенно отличается для кривых с не слишком высокой скоростью нагрева. Это можно объяснить увеличением скорости теплообмена зонда со средой в данных условиях перед вскипанием. Характер поведения кривых не соответствует процессу вскипания, поскольку оно происходит чуть позже и выражается резким снижением температуры зонда. Также видно, что при больших скоростях нагрева влияние влаги сказывается только на уменьшение значения температуры вскипания, а вклад в изменение теплообмена перед вскипанием несущественен.

Дальнейшее развитие методики исследований было направлено на создание такого режима нагрева зонда, который бы выявлял полученные особенности в большей мере. Желательно снизить скорость нагрева зонда при температурах, близких к температуре спонтанного вскипания жидкости. Изучение особенностей отклика жидкости на ее импульсный нагрев вблизи температуры вскипания реализовано в виде методики двухимпульсного нагрева тонкого проволочного зонда, помещенного в исследуемую жидкость. Для демонстрации работы элементной базы и повторяемости данных на рисунке 2.3 показаны 10 термограмм нагрева *n*-гексадекана при одинаковых условиях нагрева. Значение средней температуры зонда в момент перехода от первого импульса ко второму принималось за значение температуры опыта.

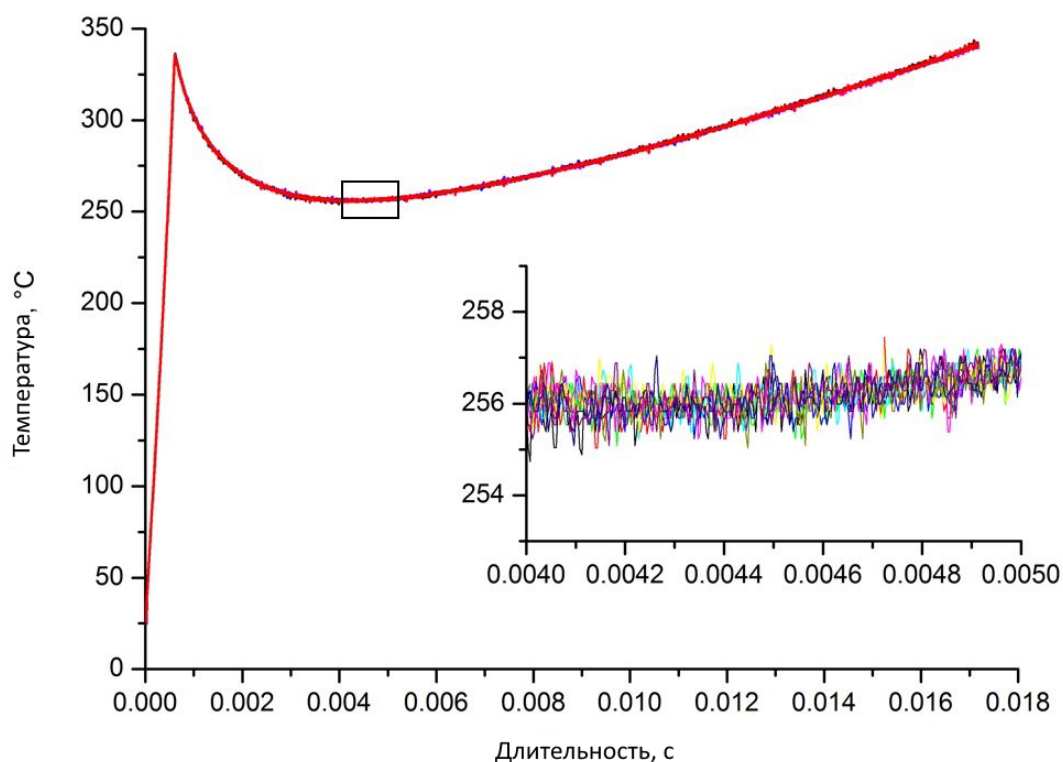


Рисунок 2.3. Повторяемость нагрева проволочного зонда двухимпульсным методом в образце сухого *n*-гексадекана. Ориентировочный разброс результатов составил менее 0,5% от значения средней температуры нагрева зонда.

Одна задача исследования заключалась в определении влияния примеси на значение температуры спонтанного вскипания основного вещества в условиях двухимпульсного нагрева. Другая задача заключалась в оценке величины

возмущения теплообмена перед вскипанием жидкости с примесью. В качестве примеси использовалась вода. Исследовались образцы предельных углеводородов с известными теплофизическими характеристиками: *n*-гексан с температурой кипения при нормальных условиях  $\sim 69$  °С (ниже температуры кипения воды); *n*-декан,  $\sim 174$  °С (выше температуры кипения воды); *n*-гексадекан,  $\sim 287$  °С (значительно выше температуры кипения воды). Только *n*-гексадекан может быть перегрет выше значения температуры достижимого перегрева воды  $\sim 300$  °С. Соответственно, вода не может считаться легкокипящей примесью для гексана и декана.

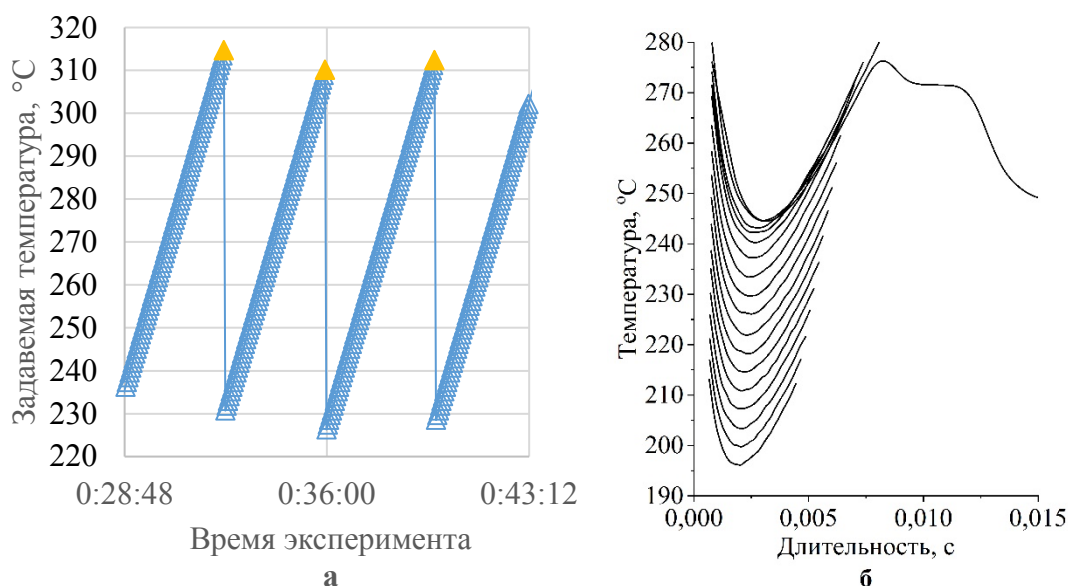


Рисунок 2.4. График эксперимента, показывающий изменения температуры опыта в сухом образце *n*-гексадекана со временем (а). Искажение термограмм при приближении к температуре вскипания в обводненном образце *n*-гексадекана (б).

Исследование углеводородов проводилось с постепенным повышением температуры опыта  $T_1$  (пояснение к рисунку 2.3) с шагом примерно 1 °С (рисунок 2.4а). Условная температура опыта является средней температурой зонда в момент переключения между первым и вторым импульсами нагрева. Желтым цветом обозначены значения температуры, при которых образец вскипал. В обводненном образце *n*-гексадекана наблюдалось характерное искажение термограмм вблизи температуры вскипания (рисунок 2.4б). Этот эффект был исследован более подробно на разных предельных углеводородах.

Каждый образец углеводородов разделили на два образца: осушенный (сухой) (влажесодержание 4-6 ppm) и искусственно обводненный (влажесодержание 30-35 ppm). На рисунках 2.5-2.7 показаны графики нагрева зонда в углеводородах на участке времени ( $t_1 - t_n$ ). Участок ( $t_0 - t_1$ ) не показан (длительность нагрева порядка 100 мкс). На рисунке 2.5 показаны термограммы обводненного и сухого *n*-гексана при нагреве первым импульсом до температуры опыта 110 °С (графики практически неразличимы, теплообмен примерно одинаков).

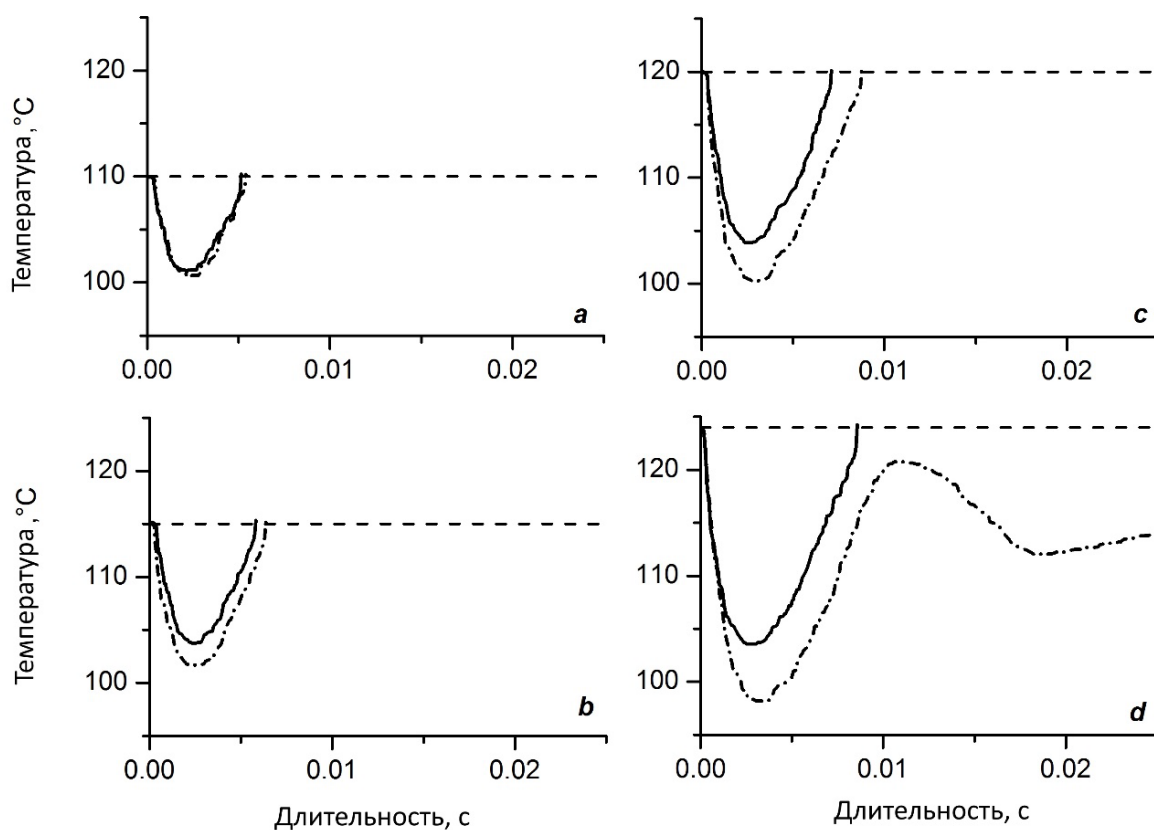


Рисунок 2.5. Термограммы нагрева сухого (сплошная линия) и обводненного *n*-гексана (прерывистая линия) при температурах  $T_1$ : 110°C, 115°C, 120°C, 124°C. При температуре опыта 115°C наблюдается некоторое снижение температуры зонда в обводненном *n*-гексане на участке второго импульса. Длительность процесса также увеличивается.

При температуре опыта 124°C (рисунок 2.5) на заданной температуре происходит вскипание обводненного *n*-гексана. Перед вскипанием наблюдается более явное уменьшение значений температуры зонда при тех же значениях тока нагрева, что может быть объяснено усилением теплообмена в системе зонд/обводненный *n*-гексан в данных условиях.

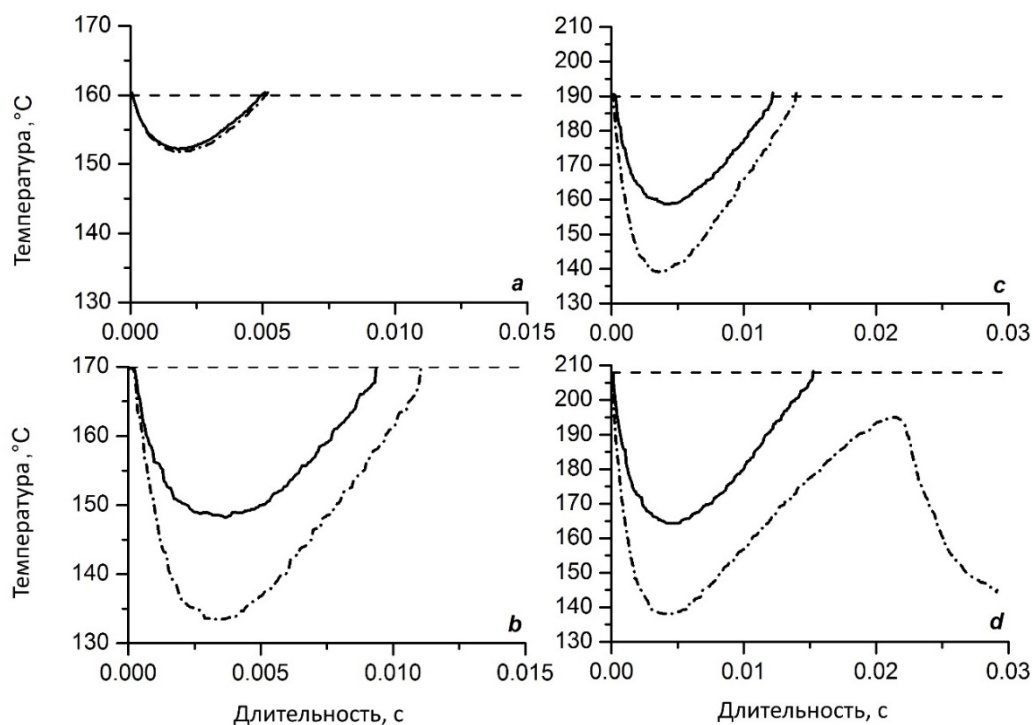


Рисунок 2.6. Термограммы нагрева зонда на участке второго импульса сухого *n*-декана (сплошная линия) и обводненного *n*-декана (прерывистая линия) двухимпульсным методом при температурах  $T_i$ :  $160^\circ\text{C}$ ,  $170^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$ ,  $208^\circ\text{C}$ .

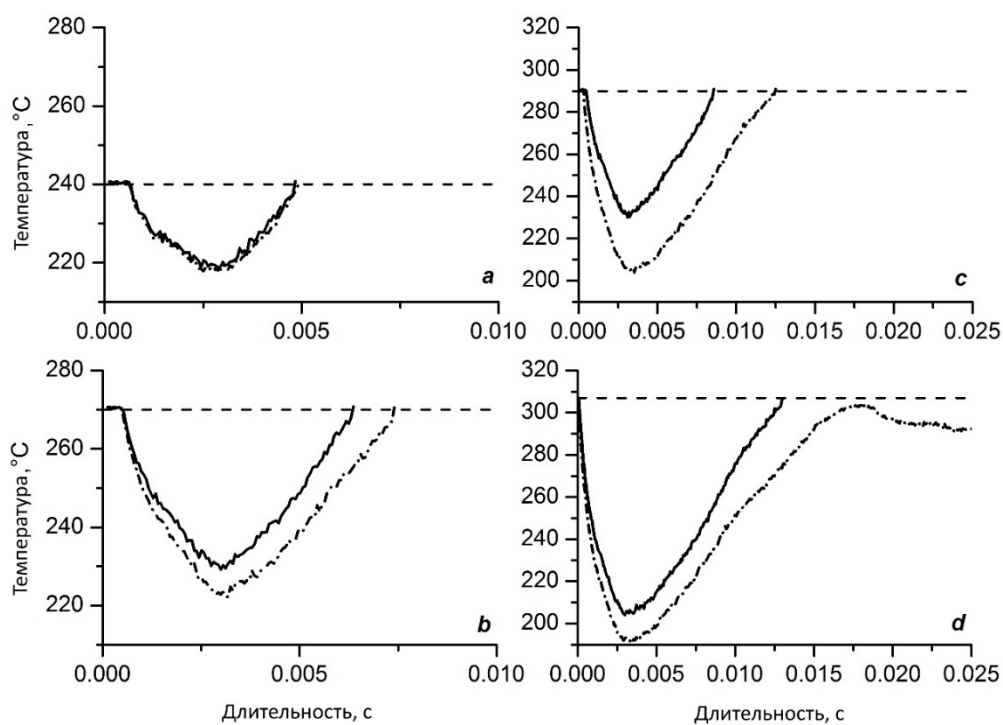


Рисунок 2.7. Термограммы нагрева зонда на участке второго импульса сухого *n*-гексадекана (сплошная линия) и обводненного *n*-гексадекана (прерывистая линия) двухимпульсным методом при температурах  $T_i$ :  $240^\circ\text{C}$ ,  $270^\circ\text{C}$ ,  $290^\circ\text{C}$ ,  $309^\circ\text{C}$ .



Подобное поведение характерно и для *n*-декана и *n*-гексадекана (рисунки 2.6 и 2.7). При температурах незначительно ниже температуры вскипания образца обводненное вещество начинает проявлять аномалии тепловых свойств на участках нестационарного теплообмена на втором импульсе нагрева.

Использование метода двухимпульсного нагрева выявило эффект повышенного влияния малых добавок влаги на теплообмен зонда в жидких углеводородах [68]. Развитие методики двухимпульсного нагрева показало, что сигнал от первого (мощного) импульса мало информативен, поскольку влияние примеси практически не проявляется. Поэтому основное исследование было направлено на анализ сигнала на втором импульсе. В опытах с добавками малых количеств влаги (5 г/т и 35 г/т) было обнаружено существенное влияние влаги (рисунки 2.5 - 2.7). Это влияние характеризуется усилением теплообмена зонда в обводненном образце в сравнении с осушенным образцом, а также уменьшением температуры вскипания.

## 2.2. Компенсационный метод

Подобие временных зависимостей на термограммах позволило предположить появление дополнительного стока тепла  $\Delta q$  по конвекционному механизму (закон Ньютона-Рихмана) с увеличением коэффициента теплоотдачи зонда к обводненному образцу. Использование методики управляемого нагрева на втором импульсе позволяет за счет подстройки задаваемого значения тока нагрева «скомпенсировать» наблюдаемые изменения термограммы нагрева зонда. Изменяя постоянный ток нагрева на долю  $\delta I^2$ , получим изменение мощности нагрева  $\Delta W(t)$  на термозависимом сопротивлении проволоки зонда  $R_3(T(t) - T_0)$ , где  $T_0$  – начальная температура,  $T(t)$  - текущее среднемассовое значение температуры проволоки. Компенсирующая часть мощности нагрева

$$\Delta W(t) = \delta I^2 R_3(T(t) - T_0) \quad (2.1)$$

для относительно малых изменений температуры на втором импульсе будет в первом приближении линейно-термозависимой, то есть будет подобна

зависимости от перепада температуры для предполагаемой конвекционной составляющей теплопереноса  $\Delta q(t)$  с приращением коэффициента теплоотдачи  $\Delta K$ :

$$\Delta q(t) = \Delta K \cdot (T(t) - T_0). \quad (2.2)$$

Следовательно, подбирая значение тока нагрева зонда можно достичь компенсации дополнительного стока тепла:

$$\Delta W(t) \approx \Delta q(t). \quad (2.3)$$

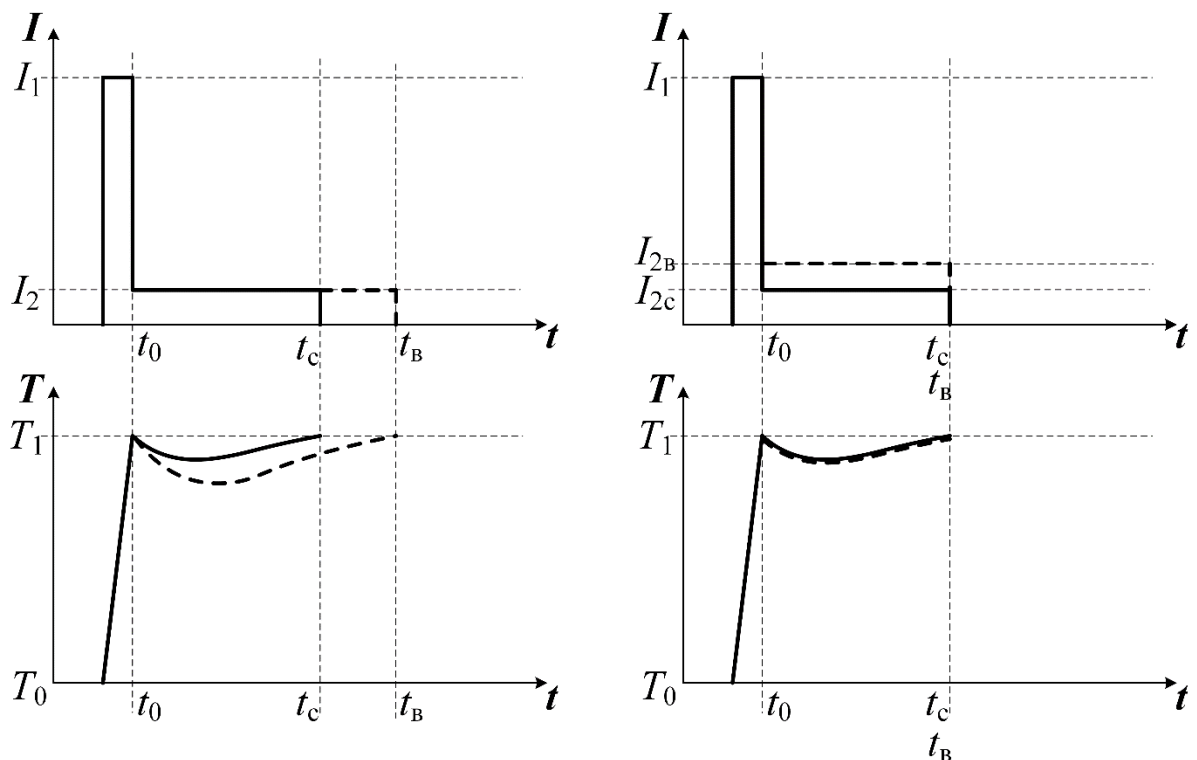


Рисунок 2.8. Методика компенсационного нагрева. Слева – без компенсации, справа – при компенсации температурных отклонений соответствующим изменением тока нагрева.

Вблизи значения температуры  $T_1$  (рисунок 2.8) будем считать линейной зависимость сопротивления зонда от температуры с термическим коэффициентом сопротивления  $\beta$ :

$$R_3(T_1 - T(t)) = R_3(T_1)(1 - \beta(T_1 - T(t))) \quad (2.4)$$

Тогда по приведенным выше соотношениям получим условие компенсации температурных изменений теплового потока с поверхности зонда в среду:

$$\Delta K \approx \delta I^2 \cdot R_3(T_1) \cdot \beta \quad (2.5)$$

По разработанной методике выполняется подбор тока на втором импульсе для одного из двух образцов, отличающихся только содержанием примеси, с целью компенсации различия в термограммах нагрева (рисунок 2.8). На втором импульсе тока  $I_2$  существует различие между образцами: осушенный образец нагревается до температуры  $T_1$  за время  $t_0 - t_c$ , обводненный – за время  $t_0 - t_b$ . При этом можно подобрать такой ток  $I_{2в}$ , при котором интервалы времени второго импульса для обводненного и сухого образцов будут близкими:

$$(t_0 - t_c) \approx (t_0 - t_b). \quad (2.6)$$

При условии близких теплофизических свойств образцов, отличающихся только добавкой теплообмена (2.2), термограммы образцов будут близкими. Схожесть термограмм позволяет сравнивать интенсивность теплоотдачи с поверхности зонда в разных образцах в близких температурно-временных условиях.

Предложенный способ позволяет ввести относительную количественную характеристику влияния малых добавок влаги при нестационарных условиях нагрева проволочного зонда. Предлагаемую методику будем далее называть «методикой компенсационного нагрева».

Методика компенсационного нагрева схожа с методикой дифференциальной сканирующей калориметрии. В основе лежит методика регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращение вещества, изменение его состояния в условиях программирования температуры нагрева. Исходная методика позволяет фиксировать кривые нестационарного остывания и нагрева исследуемых образцов, то есть, зависимости температуры образцов от времени при задаваемой мощности нагрева. Сравнение кривых нагрева позволяет выявить различие образцов по их термической реакции на заданное воздействие. В нашем случае обычный термический анализ имеет недостаточную чувствительность, поскольку очень мала концентрация влаги в исследуемых образцах. Влияние обводнения проявляется

только кратковременно в области перегретых состояний основной жидкости [66]. В дифференциальном компенсационном варианте удастся добиться более высокой чувствительности метода за счет выделения малых отклонений теплоотдачи с поверхности зонда в условиях кратковременного нестационарного нагрева.

Физические параметры, регистрируемые в эксперименте — это «мгновенные» (с точностью выборки) значения напряжений на сопротивлении зонда и на токоизмерительном сопротивлении, соединенным последовательно с зондом. Из полученных значений определяются синхронные пары ток-напряжение и рассчитываются «мгновенные» значения сопротивления зонда  $R_3(t)$  и мощности нагрева зонда  $W(t)$ .

Значения среднемассовой температуры зонда рассчитываются из полученных значений термозависимого сопротивления платинового зонда  $R_3$ :

$$R_3 = R_0(1 + AT + BT^2) \quad (2.7)$$

где  $A$  и  $B$  – коэффициенты полинома. Для платины [74]:

$$A = 3,9083 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1},$$

$$B = -5,775 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}.$$

Оценим мощность  $W_{cp}(t)$ , рассеиваемую с поверхности зонда в среду. По уравнению баланса тепла на проволочном зонде будем считать  $W_{cp}(t)$  равной разнице полной электрической мощности  $W(t)$  и мощности  $W_3(t)$ , расходуемой на нагрев материала зонда (пренебрегаем концевыми потерями менее 0,5% в нашем случае тонкого проволочного зонда с отношением длины к диаметру более 500):

$$W_{cp}(t) = W(t) - W_3(t) \quad (2.8)$$

Электрическая мощность рассчитывается через значения тока и сопротивления зонда:

$$W(t) = I^2 R_3(T(t)). \quad (2.9)$$

Часть мощности, расходуемой на нагрев материала зонда, равна произведению полной теплоемкости зонда на скорость изменения средней температуры зонда:

$$W_3(t) = C_3 \dot{T}(t) = C_{Pt}(T) m \dot{T}(t) \quad (2.10)$$

где  $m$  – масса зонда, рассчитанная по геометрии зонда,  $C_{Pt}$  – удельная теплоемкость платины,  $\dot{T}$  – скорость изменения средней температуры зонда.

Тогда [11, 59]:

$$W_{cp}(t) = I^2 R_3(t) - C_{Pt}(T) m \dot{T}(t) \quad (2.11)$$

Тепловой поток в среду определяем с учетом значения площади боковой поверхности зонда  $S$ :

$$q_{cp}(t) = W_{cp}(t)/S \quad (2.12)$$

Коэффициент теплоотдачи («мгновенный») в данном случае будет качественной характеристикой теплообмена:

$$K(t) = \frac{q_{cp}(t)}{\Delta T(t)} \quad (2.13)$$

где  $\Delta T$  – перепад значений температур между проволокой и исходной температурой среды.

Характеристику изменений теплоотдачи дадим с помощью относительного коэффициента теплоотдачи для двух образцов с разным влагосодержанием. У «сухого» образца индекс будет (С), у «обводненного» – (В). Возьмем отношение коэффициентов теплоотдачи:

$$\frac{K_B(t)}{K_C(t)} = \frac{W_{cpB}(t) \cdot S_C \Delta T_C(t)}{W_{cpC}(t) \cdot S_B \Delta T_B(t)} \quad (2.14)$$

где  $\Delta T_C$  – перепад значений температур между проволокой и исходной температурой «сухого» образца,  $\Delta T_B$  – перепад значений температур между проволокой и исходной температурой «обводненного» образца.

Поскольку оба образца находились в близких температурно-временных условиях нагрева, то  $\Delta T_B(t) \approx \Delta T_C(t)$ , а площадь зонда  $S_B = S_C$  одинакова. Отсюда получается, что отношение коэффициентов теплоотдачи, «обводненного» к «сухому» образцу, будет близко к отношению тепловых мощностей, передаваемых

в среду образцов с поверхности зонда в схожих температурно-временных условиях нагрева:

$$\frac{K_B(t)}{K_C(t)} = \frac{W_{cpB}(t)}{W_{cpC}(t)} \quad (2.15)$$

Таким образом, возможна относительная оценка теплоотдачи к растворам только по первичным данным о мощности нагрева проволочного зонда при условии схожести температурно-временных условий нагрева. При условии подобия функций  $W_{cpB}(t)$  и  $W_{cpC}(t)$ , относительный «мгновенный» коэффициент теплоотдачи (2.12) будет близок к постоянной величине и может быть определен одним численным средним значением  $K_B/K_C$ . На интервале измерений второго импульса производится  $N$  отсчетов значений тока и напряжения зонда. Целесообразно определять среднее значение  $K_B/K_C$  на интервале опыта для уменьшения неопределенности измерения. Тогда выражение (2.8) приобретает вид:

$$\sum_{i=0}^N W_{cp}(i) = \sum_{i=0}^N I^2 R_3(i) - \sum_{i=0}^N C_{Pt}(T(t)) m \dot{T}(i) \quad (2.16)$$

Последнее слагаемое показывает изменение теплосодержания проволоки за время второго импульса. Если выполнить условие равенства температуры проволоки в начале и окончании интервала измерения, как показано на рис.2.8, то это слагаемое окажется близким к нулю с учетом неопределенности эксперимента. Тогда на интервале второго импульса количество тепла, переданного с поверхности зонда в среду, будет близко к значению выделенной электрической мощности  $E_2$ :

$$\int_{t_0}^{t_c} W_{cp}(t) \approx \int_{t_0}^{t_c} I^2 R_3(t) = E_2 \quad (2.17)$$

Следовательно, **при выполнении всех перечисленных условий**, средний относительный коэффициент теплоотдачи (СОКТ)  $K_B/K_C$  может быть выражен через средние значения энергии нагрева зонда на втором импульсе  $E_2$  в «обводненном» и «сухом» образцах:

$$\frac{K_B}{K_C} = \frac{E_{2B}}{E_{2C}} \quad (2.18)$$

Для определения энергии нагрева зонда в опыте определяются мгновенные значения тока и напряжения зонда с достаточно малым шагом измерения. Полученные значения перемножаются и суммируются для каждого образца. Отношения полученных сумм дают искомое значение СОКТ зонда к образцам исследуемой жидкости.

### 2.3. Моделирование нагрева проволочного зонда по двухимпульсной методике

В опытах с нагревом проволочки известна проблема неравномерного распределения температуры по ее объему. Для оценки распределения температуры при нагреве проволочки использовался сертифицированный пакет численного моделирования ELCUT компании «ТОР» [75].

ELCUT позволяет решать задачи теплопередачи в линейной и нелинейной постановках. При решении тепловых задач используется уравнение теплопроводности. Для нелинейных задач в осесимметричном случае:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda(T)r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda(T)r \frac{\partial T}{\partial z} \right) = -q(T) - c(T)\rho \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.19)$$

где:  $T$  – температура;  $t$  – время;  $\lambda_{x(y,r,z)}$  – компоненты тензора теплопроводности (в линейной постановке);  $\lambda(T)$  – теплопроводность как функция температуры, представленная кубическим сплайном;  $q(T)$  – удельная мощность тепловыделения; в линейной постановке – константа, в нелинейной постановке задаваемая кубическим сплайном функция температуры;  $c(T)$  – удельная теплоемкость, в нелинейном случае это функция температуры, аппроксимированная кубическими сплайнами;  $\rho$  – плотность.

Все параметры уравнений в линейной постановке постоянны в пределах каждого блока модели.

Следующие виды граничных условий могут быть заданы на внешних и внутренних границах расчетной области (ребрах).

**Условие заданного теплового потока** описывается следующими соотношениями на внешних границах:

$$F_n = -q_s \quad (2.20)$$

и на внутренних границах:

$$F_n^+ - F_n^- = -q_s \quad (2.21)$$

где  $F_n$  – нормальная компонента вектора плотности теплового потока, индексы "+" and "-" означают "слева от границы" и "справа от границы" соответственно, для внутренней границы  $q_s$  означает поверхностную мощность источника, для внешней – означает известное значение теплового потока через границу.

Граничное условие (2.14) и (2.15) иногда называют граничным условием второго рода.

**Граничное условие конвекции** может быть задано на внешней границе модели. Оно описывает конвективный теплообмен и определяется следующим образом:

$$F_n = \alpha(T - T_0) \quad (2.22)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, и  $T_0$  – температура окружающей среды. Параметры  $\alpha$  и  $T_0$  могут меняться от ребра к ребру.

Граничное условие (2.16) иногда называют граничным условием третьего рода.

**Граничное условие радиации** может быть задано на внешней границе модели. Оно описывает радиационный теплообмен и определяется следующим образом:

$$F_n = \beta\sigma(T^4 - T_0^4) \quad (2.23)$$



где  $\sigma$  – константа Стефана-Больцмана ( $5.670400(40) \cdot 10^{-8}$  Вт·м<sup>-2</sup>·К<sup>-4</sup>) [74],  $\beta$  – коэффициент поглощения поверхности, и  $T_0$  – температура поглощающей среды. Параметры  $\beta$  и  $T_0$  могут меняться от ребра к ребру.

В качестве начальных данных было взято значение мощности, которое идет на нагрев зонда и прилегающего слоя из реального эксперимента (рисунок 2.9). Принимая, что радиус зонда 10 мкм, а его длина 3 мм, можно рассчитать и использовать в модели значения электрической мощности, которая идет на нагрев зонда и нагрев среды.

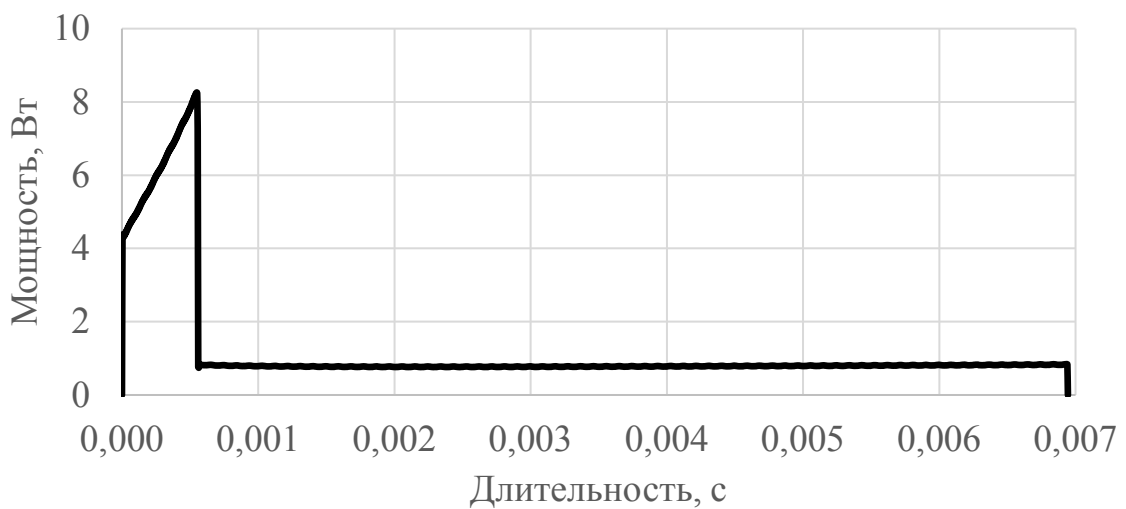


Рисунок 2.9. Мощность, расходуемая на нагрев зонда и прилегающей к нему жидкости, используемая при моделировании.

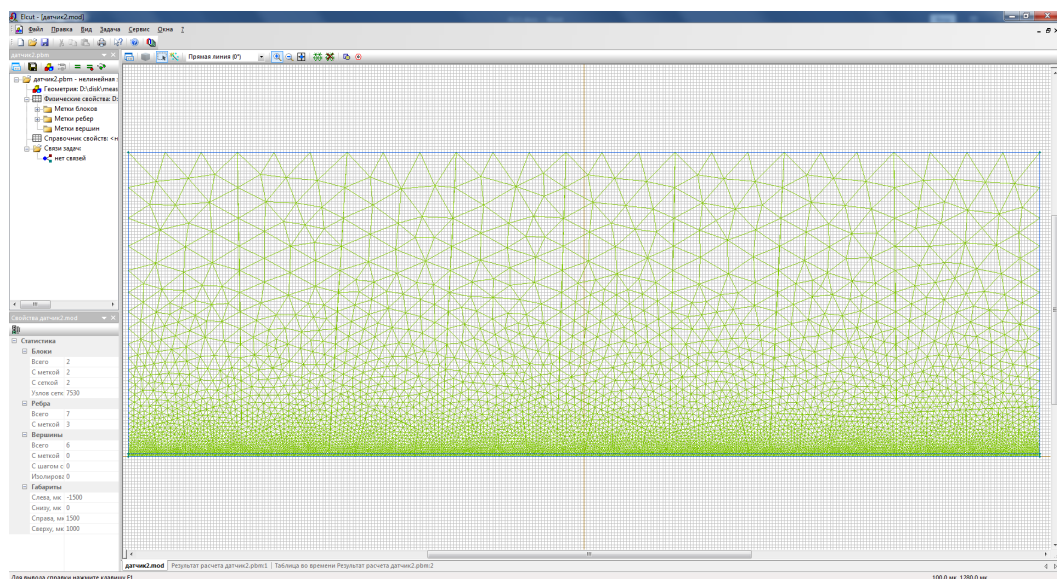


Рисунок 2.10. Внешний вид программы ELCUT. Модель в продольном виде.

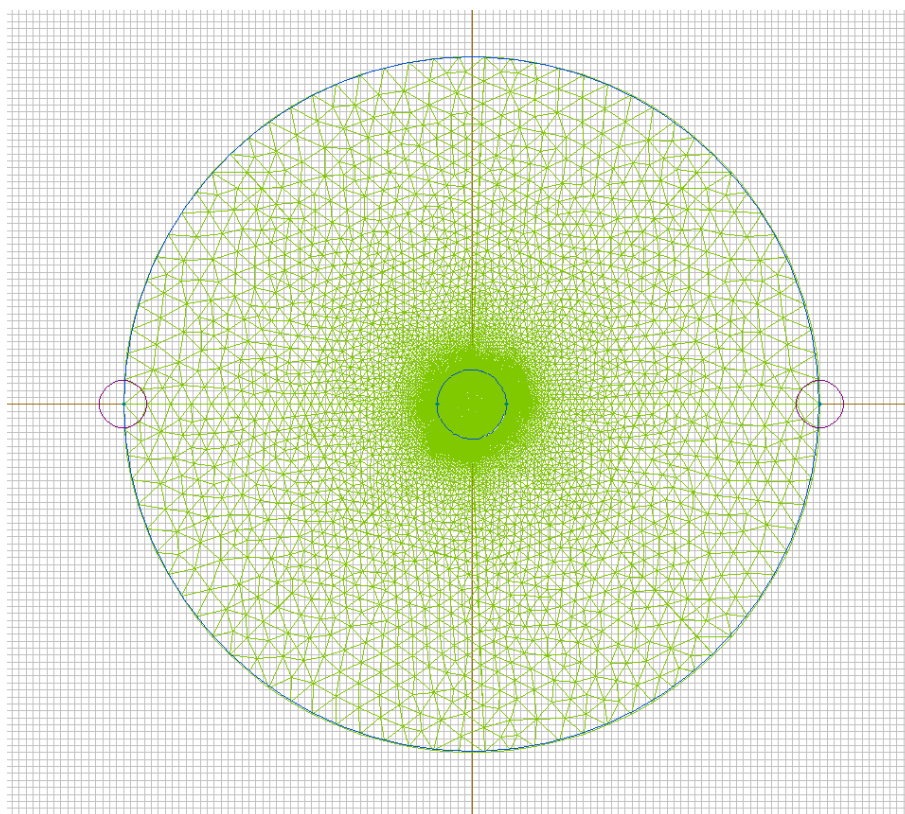


Рисунок 2.11. Модель в поперечном виде.

Для расчета были предварительно построены геометрические модели проволоки в продольном и поперечном виде. Был выбран крайний случай, где длина проволоки была равна 3 мм. Данная длина обычно используется для исследования малых образцов. В продольной модели проволока находится снизу, разбиение сетки более мелкое на проволоке и вблизи проволоки (рисунок 2.10). В поперечной модели проволока находится в центре, и разбиение сетки также более мелкое в центре проволоки и увеличивается к краю модели (рисунок 2.11). В расчете использовались свойства углеводородов из справочника Н.Б. Варгафитика [77] и платины – из справочника Зиновьева [78].

Используя в модели данные электрической мощности, затраченной на нагрев зонда, можно смоделировать двухимпульсное воздействие на проволочный зонд и построить распределение температур вдоль проволоки (рисунки 2.12, 2.13). Можно подробно рассмотреть распределение температур в любой момент времени нагрева. Из данного моделирования видно, что прогреваемый слой составляет не более 100 мкм по радиусу от края проволоки (рисунок 2.15). На рисунке 2.14 видно

охлаждающее влияние токоподводов на распределение температуры по длине проволоки.

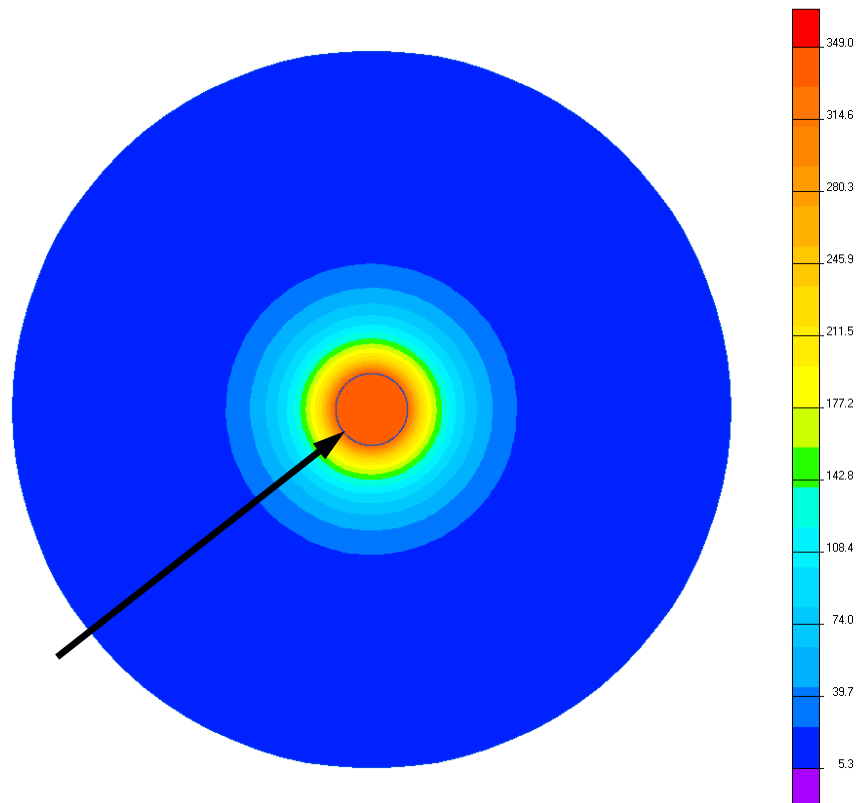


Рисунок 2.13. Расчетное распределение значений температуры в °С по радиусу в поперечном сечении в центре проволоки; момент окончания нагрева проволоки диаметром 20 мкм на втором импульсе. Границы проволоки показаны стрелкой



Рисунок 2.14. Расчетное распределение значений температуры в °С вдоль проволоки длиной 3 мм и диаметром 20 мкм в конце второго импульса нагрева.

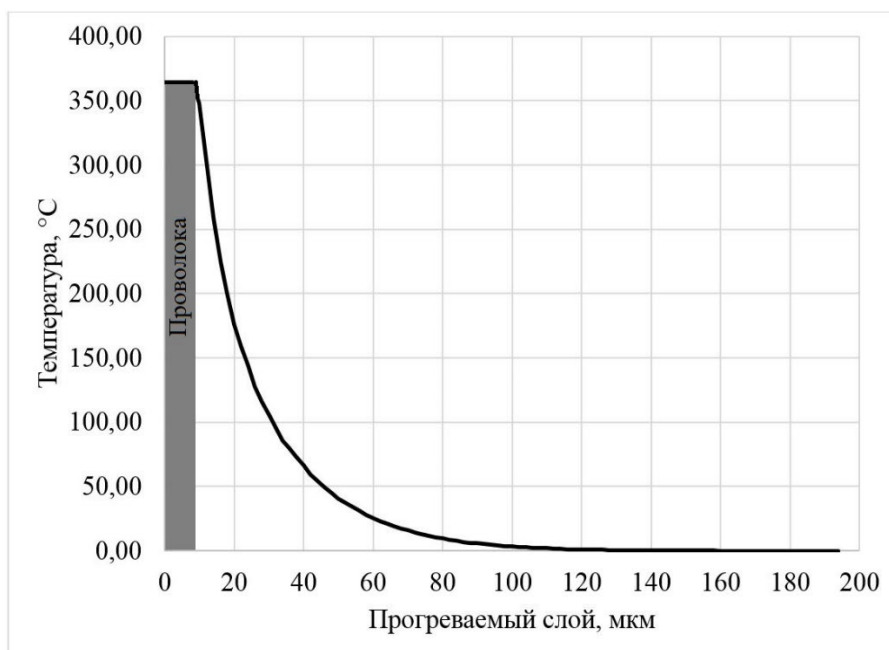


Рисунок 2.15. Расчетное распределение значений температуры от центра проволоки по радиусу в среде для момента окончания второго импульса в образце *n*-гексакдекана.

Поскольку метод позволяет определять среднемассовую температуру проволоки, необходимо знать изменение температуры вдоль проволоки. Для этого на модели было рассчитано распределение температур во время нагрева двухимпульсным методом. Для наглядности, распределение температур представлено на трех графиках: рисунок 2.16 – рост температуры во время первого импульса, рисунок 2.17 – участок остывания на втором импульсе, связанный с нестационарным теплообменом, рисунок 2.18 – участок нагрева на втором импульсе.

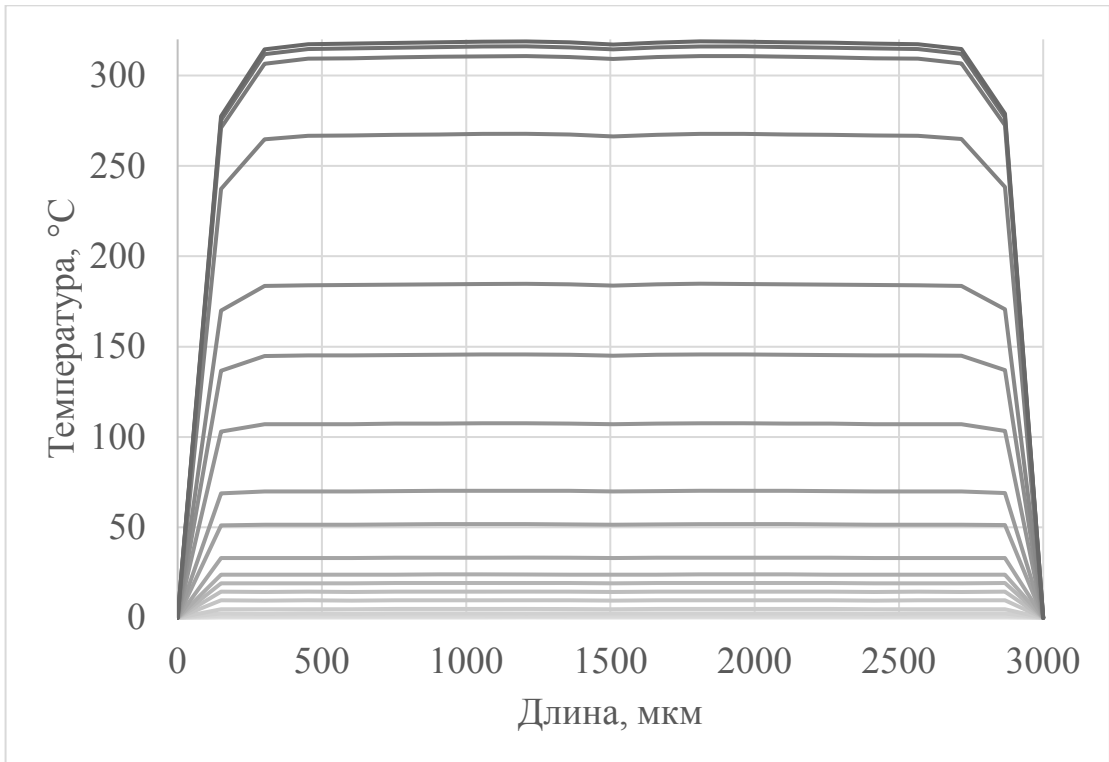


Рисунок 2.16. Распределение температур по длине проволоки при нагреве на первом импульсе в определенные моменты времени от 0,25 до 520 мкс.

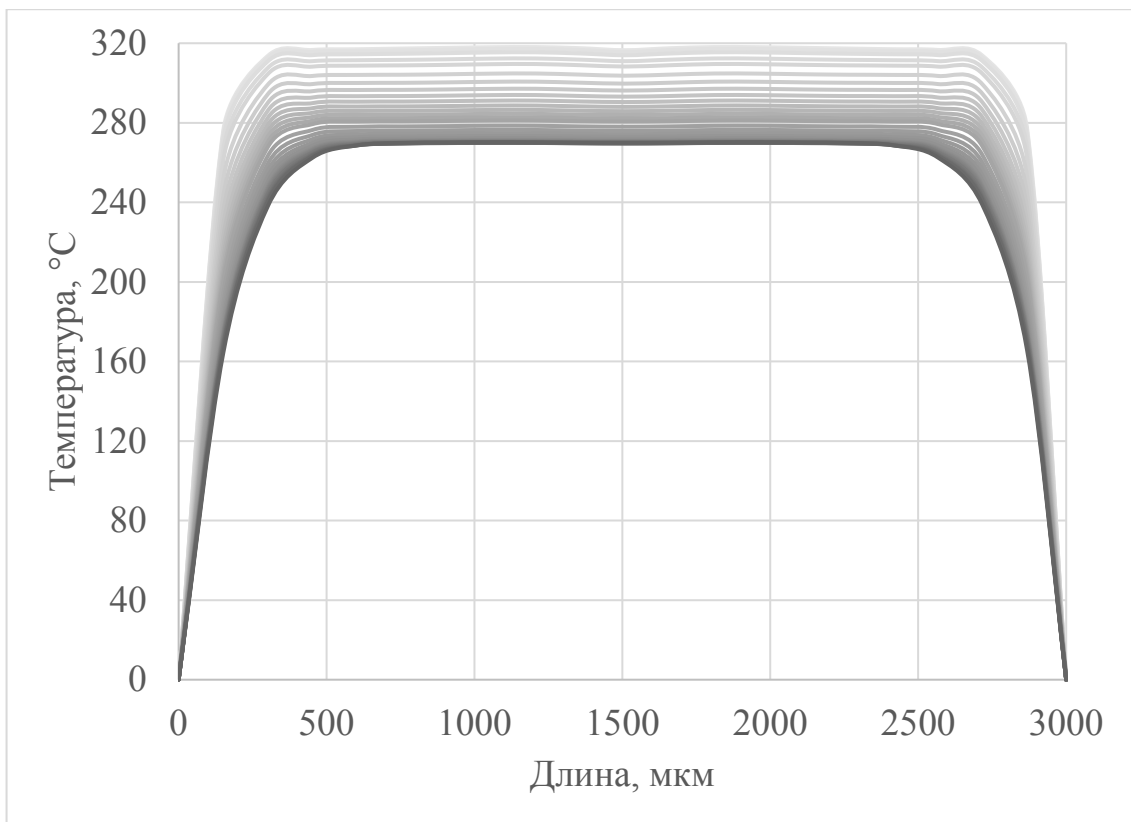


Рисунок 2.17. Распределение температур по длине проволоки на участке остывания на втором импульсе в определенные моменты времени от 0,52 до 1,73 мс.

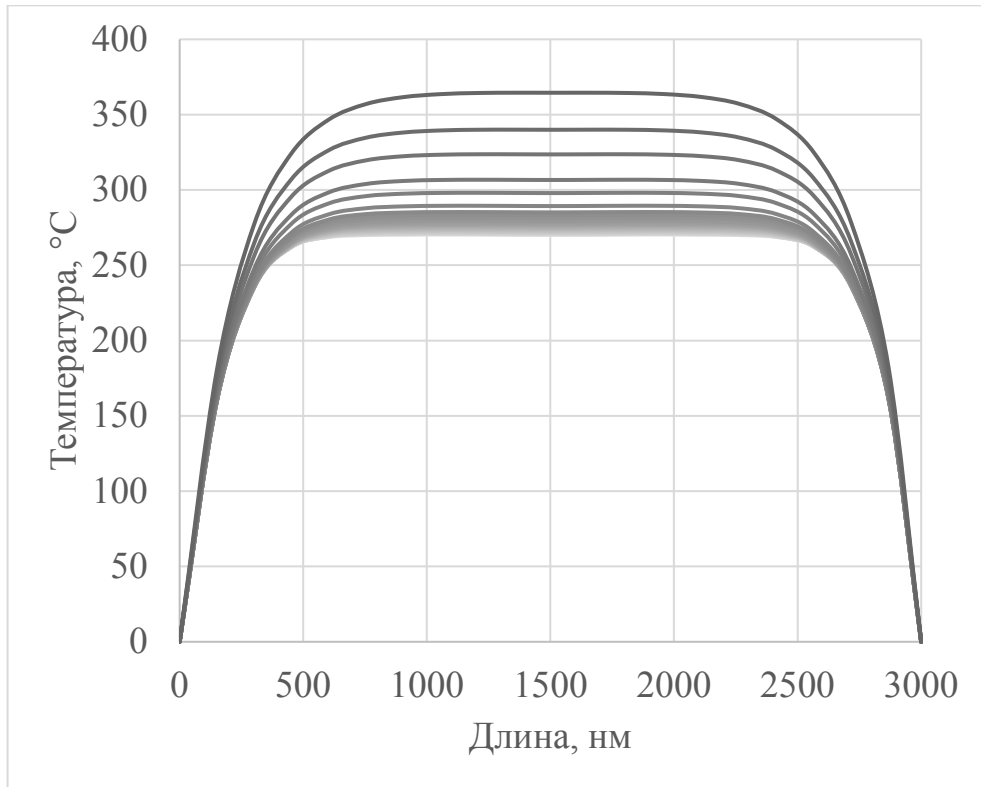


Рисунок 2.18. Распределение температуры по длине проволоки на участке нагрева на втором импульсе в определенный момент времени от 1,76 до 8,0 мс.

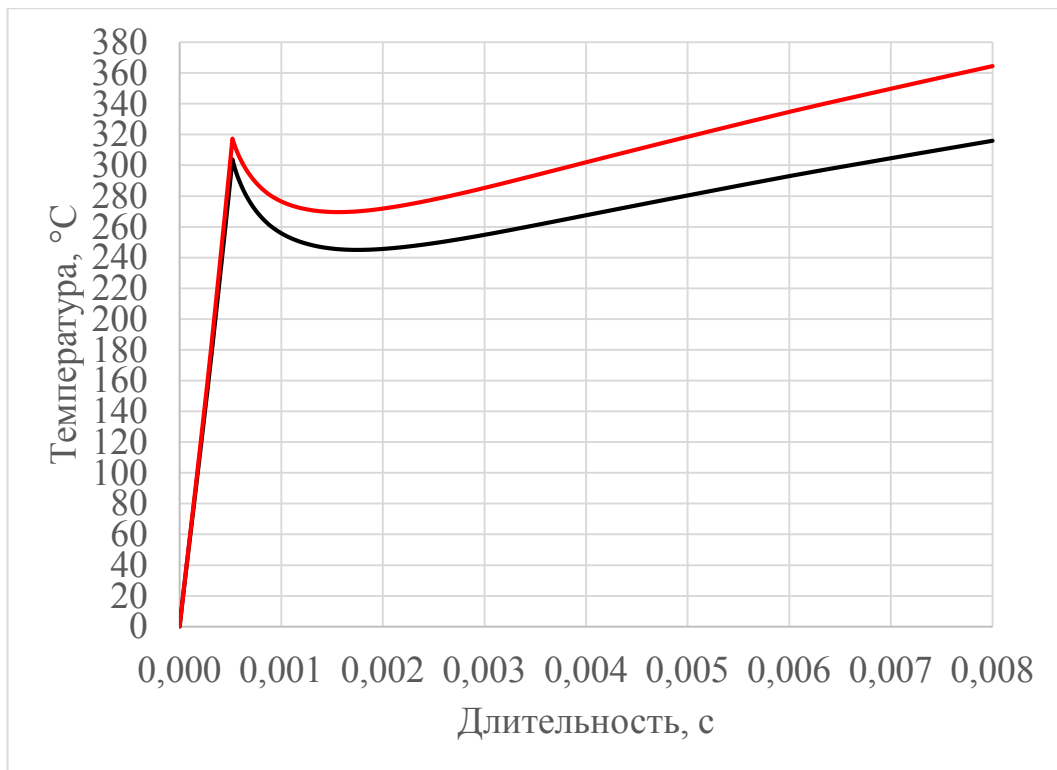


Рисунок 2.19. Рассчитанная средняя температура проволоки (черная линия) и рассчитанная температура проволоки в самой горячей точке (красная линия) во время двухимпульсного нагрева зонда в *n*-гексадекане.

На основе этих распределений можно получить в программе моделирования различие температуры в самом горячем месте проволоки от средней температуры всей проволоки (рисунок 2.19).

Смоделированы условия нагрева проволоки в режиме, близком к режиму нагрева проволоки в реальном эксперименте, до температуры вскипания жидкости. Для этого в модели был подобран ток и время нагрева таким образом, чтобы среднemasсовая температура проволоки в эксперименте и в модели были максимально близки. Результаты моделирования показали, что температура в самой горячей точке ниже температуры достижимого перегрева для исследуемых веществ, что соответствует условиям опытов.

Поскольку методика компенсационного нагрева предполагает изменение тока на втором импульсе, было смоделировано изменение длительности нагрева с изменением его величины на втором импульсе. Модель показала влияние тока нагрева на длительность второго импульса. Например, изменение тока на втором импульсе с 600 мА до 630 мА уменьшает длительность нагрева с 7 мс до 5 мс (рисунок 2.20), что близко к экспериментальным данным.

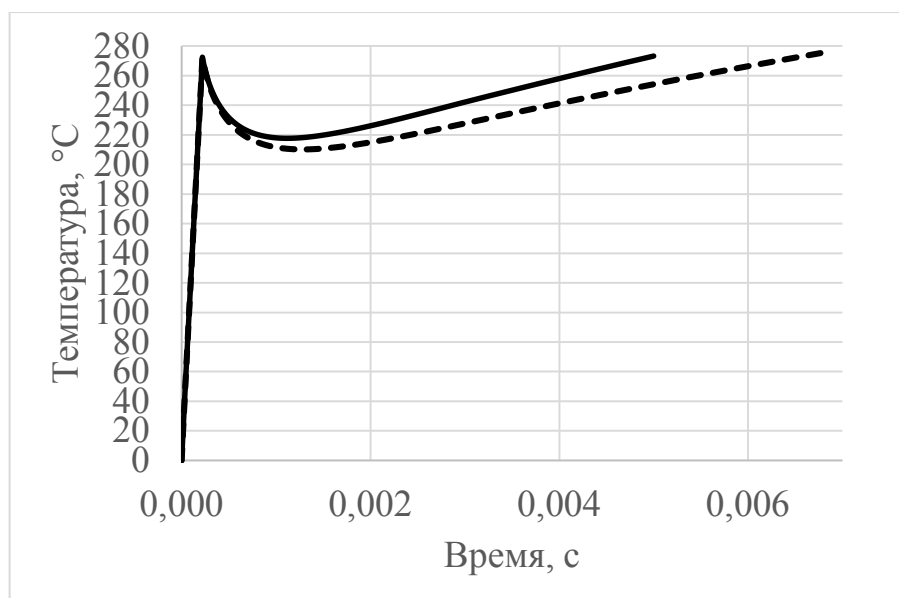


Рисунок 2.20. Термограммы нагрева зонда от времени током в 600 мА (пунктирная линия) и 630 мА (сплошная линия), смоделированные в программе Elcut.

## 2.4. Моделирование компенсационной методики

Для исследования влияния влаги были получены экспериментальные данные нагрева (рисунок 2.21) обводненного и осушенного *n*-гексадекана двухимпульсным методом. Токи нагрева как на первом, так и на втором импульсе были одинаковы для обоих образцов. Температура в конце второго импульса для обводненного образца оказалась ниже, чем для осушенного образца, примерно на 30 °С.

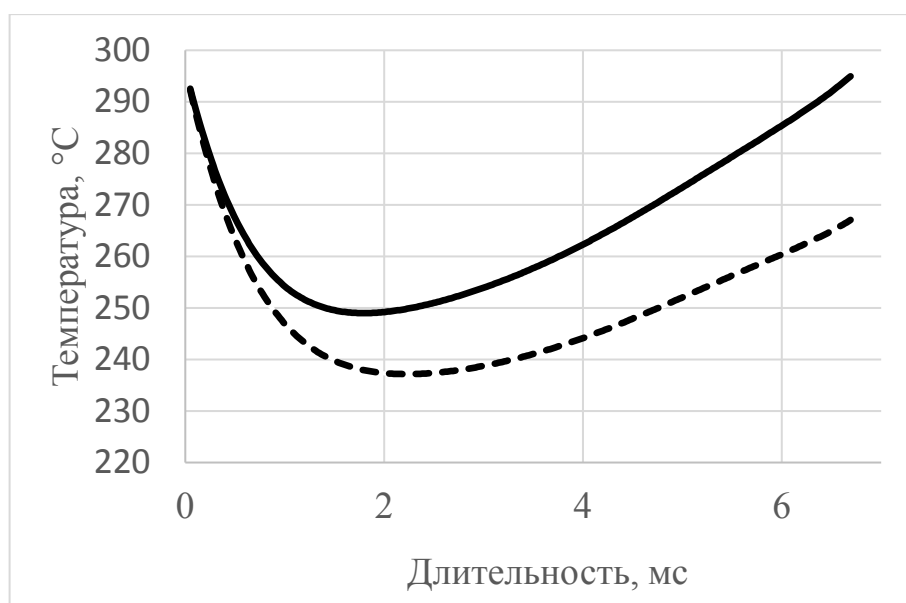


Рисунок 2.21. Экспериментальные данные по температуре зонда во времени для обводненного (пунктирная линия) и сухого (сплошная линия) *n*-гексадекана на втором импульсе нагрева.

Для оценки влияния влаги был проведен подбор теплофизических параметров в модели. На рисунке 2.22 показан расчет средней температуры проволоки для модельной жидкости со свойствами *n*-гексадекана и модельной жидкостью со свойствами *n*-гексадекана и дополнительно увеличенной теплоемкостью. Данный рисунок показывает возможность компенсации током, однако увеличение теплоемкости *n*-гексадекана в 2 раза при моделировании привело лишь к разнице в 20 °С в конце второго импульса. Увеличение теплопроводности *n*-гексадекана в модели на 15% позволило приблизиться к экспериментальным значениям температуры зонда (рисунок 2.23).



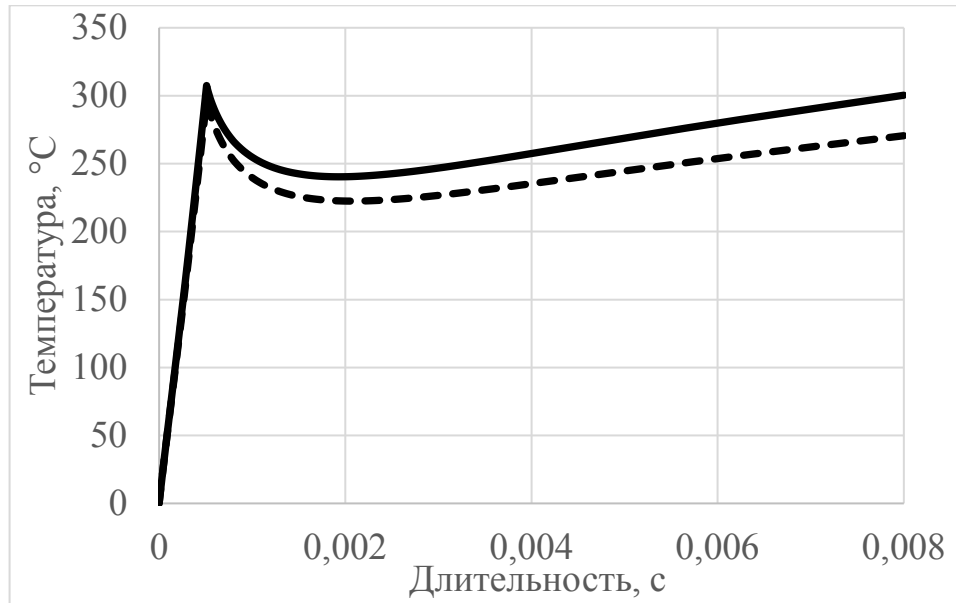


Рисунок 2.22. Полученные в результате моделирования термограммы двухимпульсного нагрева зонда в жидкости со свойствами *n*-гексадекана и с изменением теплопроводности (сплошная линия – теплопроводность *n*-гексадекана, пунктирная линия – увеличенная теплопроводность относительно теплопроводности *n*-гексадекана на 15%).

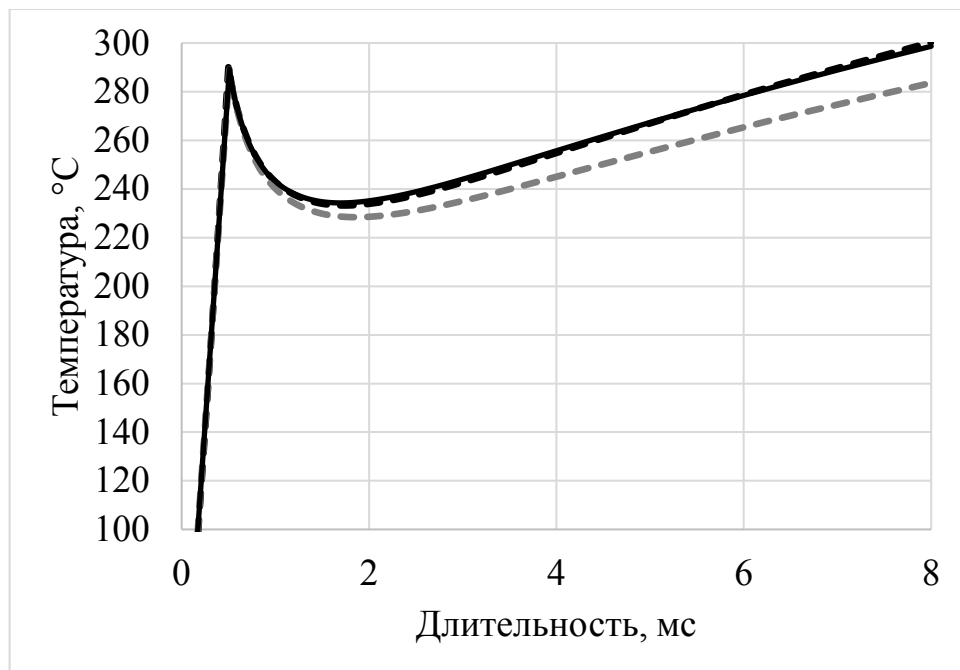


Рисунок 2.23. Полученные в результате моделирования термограммы двухимпульсного нагрева зонда в жидкости со свойствами *n*-гексадекана (сплошная линия), жидкости с дополнительно увеличенной теплоемкостью (пунктирная серая линия), и жидкости со свойствами *n*-гексадекана и дополнительно увеличенной теплоемкостью, скомпенсированного током (пунктирная черная линия).

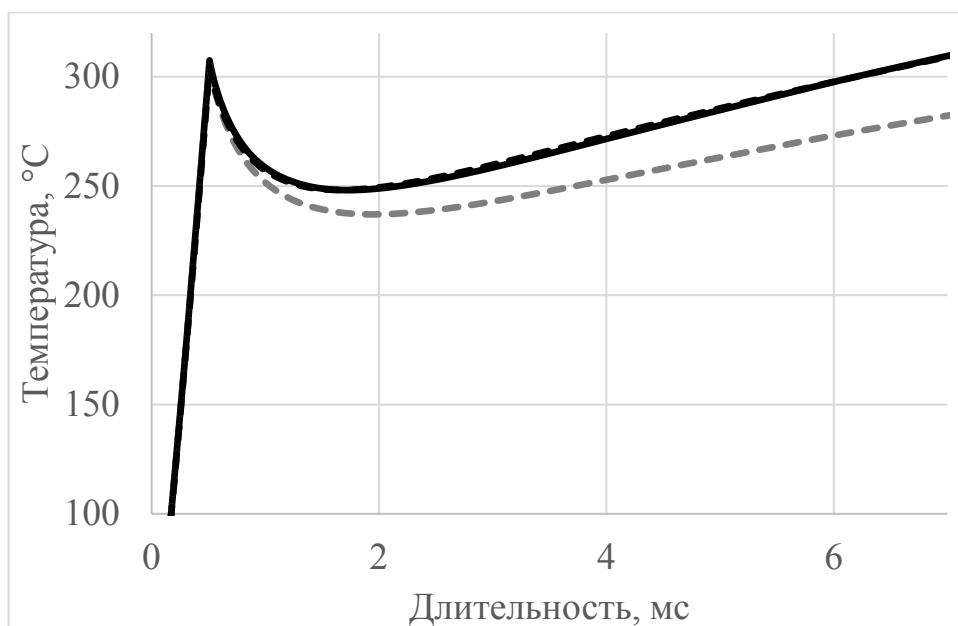


Рисунок 2.24. Расчетные термограммы для жидкости со свойствами *n*-гексадекана (сплошная линия), с дополнительным стоком тепла в  $1 \text{ кВт}/(\text{К}\cdot\text{м}^2)$  (серая пунктирная линия) и с компенсацией этого стока тепла дополнительной электрической мощностью (черная пунктирная линия).

Моделирование с попыткой увеличения теплофизических параметров для обводненных образцов не согласуется с теорией аддитивности для растворов. Поэтому было предположено, что наличие влаги в перегретом состоянии инициирует повышенный сток тепла с проволоки. Данное предположение удалось промоделировать и результат моделирования представлен на рисунке 2.24. На графике представлены термограммы для сухого образца *n*-гексадекана, с дополнительным стоком тепла в 10% и с компенсацией этого стока тепла дополнительной электрической мощностью. При пересчете на площадь поверхности проволоки, которая равна  $1.8 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$ , получаем сток тепла на уровне  $1.8 \cdot 10^{-4} \text{ Вт}/\text{К}$  для всей проволоки. Скомпенсированная кривая для образца с увеличенным стоком тепла совпадает с кривой нагрева сухого *n*-гексадекана с погрешностью по температуре в 0,2%.

## Выводы по главе 2.

Из полученных с помощью моделирования данных можно сделать вывод, что методика компенсации согласуется с методом двухимпульсного нагрева

проволочного зонда. Добавки воды практически не должны оказывать влияние (не более 0,01% по аддитивному закону) на теплофизические свойства (теплоемкость, теплопроводность, плотность). Моделирование показало, что влияние воды в перегретой области значительно больше и не может быть объяснено увеличением теплоемкости и теплопроводности в используемой модели. Также влияние на теплофизические свойства должно происходить на всех температурах, что не наблюдается в эксперименте. Более вероятно, в данном случае, возникновение в перегретой области конвекционного стока тепла вблизи зонда. Если предположить, что примесь воды инициирует дополнительный конвективный теплообмен в перегретой области, то, следуя (2.2), этот теплообмен зависит от температуры ( $T - T_0$ ). При компенсации током мы добавляем дополнительную мощность согласно формуле (2.1), при той же разности температур ( $T - T_0$ ). Таким образом, появляется возможность сравнения образцов в схожих температурно-временных условиях нагрева зонда.

Для реализации данной методики по результатам моделирования определяются следующие требования к аппаратуре:

- чувствительность к измерению и заданию значения тока нагрева составляет 1 мА;
- чувствительность к измерению и заданию значений температуры зонда составляет 0,5 °С;
- чувствительность к измерению напряжений на зонде и токозадающем резисторе составляет 1 мВ;
- интервал измерительных отсчетов составляет не более 10 мкс;

Описанные выше аппаратурные подходы не позволяют достичь необходимой чувствительности, поэтому необходима разработка новой экспериментальной установки и аппаратуры для проведения данных опытов.

## Глава 3. Экспериментальная установка

Для применения метода относительной оценки теплоотдачи с поверхности проволочного зонда в заданных температурно-временных условиях нестационарного теплообмена на образцах жидких углеводородов разработана новая экспериментальная установка. Установка включает измерительную ячейку и устройство программирования и контроля нагрева зонда. Для создания давления на исследуемую жидкость (до 6 МПа) используется поршневой пресс с винтовым приводом.

### 3.1. Основные функции экспериментальной установки.

*Задание условий эксперимента.* До проведения эксперимента в программной оболочке пользователя задаются значения максимальной температуры нагрева зонда на первом и втором импульсах в одиночном опыте или в серии опытов с заданным приращением температуры зонда. Значение температуры ограничено сверху температурой достижимого перегрева основного вещества. Давление в измерительной ячейке задается механическим устройством давления от 50 кПа до 6 МПа. В данной работе жидкости исследовались при давлении до 1 МПа. Контроль начального значения температуры в измерительной ячейке производится по показаниям датчика температуры металлической стенки ячейки с учетом начального сопротивления зонда.

*Калибровка зонда.* Оператор с помощью ПО пользователя запускает на устройстве нагрева процесс определения начального сопротивления зонда. Устройство нагрева подает ток малой величины на проволочный зонд и регистрирует напряжение в течение настраиваемого короткого промежутка времени (до 100 мс). На основе записанных значений тока и напряжения зонда рассчитывается кривая изменения сопротивления, которая далее аппроксимируется. На основе этой аппроксимации определяется значение начального сопротивления в начальный момент времени.

**Импульсный нагрев.** Экспериментатор задает различные режимы нагрева проволочного зонда. Устройство нагрева регистрирует изменение сопротивления проволочного зонда от времени и передает эти данные на ПК. По полученным значениям программа ПК определяет зависимость температуры зонда от времени по известной зависимости термосопротивления зонда от температуры.

**Определение изменений теплоотдачи зонда.** Тонкая настройка режимов нагрева позволяет провести последовательные эксперименты на одном зонде в разных образцах при близких температурно-временных условиях. Выполнение этих условий позволяет характеризовать нестационарный теплообмен в системе проволочный зонд/исследуемая среда в виде отношения коэффициентов теплоотдачи зонда для различных образцов. Данное отношение определяется как среднее по массиву данных отношение «мгновенных» значений мощности нагрева зонда в разных образцах.

**Отображение результатов.** В программной оболочке пользователя на ПК отображаются результаты проводимых опытов в виде термограмм по регистрируемым массивам данных и предупреждения при сбоях в работе оборудования.

### **3.2. Устройство программирования и контроля нагрева зонда**

Для исследований малых изменений теплоотдачи с проволочного зонда в нестационарных процессах теплообмена с двухимпульсным нагревом необходимо обеспечить повторяемость задаваемых режимов нагрева.

По сравнению с ранее применявшимися решениями, введены следующие изменения:

- программный задатчик величины импульсного тока нагрева. Для установки значения тока нагрева в ходе первого и второго импульса применен генератор тока с цифровой установкой посредством двух ЦАП с возможностью быстрого (меньше 1 мкс) переключения между импульсами;

- отдельные измерительные каналы для регистрации сигналов на первом и втором импульсе нагрева зонда. Существенное различие (до 15 раз) между уровнями тока нагрева на первом и втором импульсе приводит к соответствующему различию в уровне измеряемых напряжений на сопротивлении проволочного зонда. Для обеспечения необходимой точности измерений напряжения (оценка 0,1%) целесообразна отдельная обработка сигналов на первом и втором импульсах. Применение двухканальной системы, состоящей из двух ОУ и двух АЦП, коэффициент передачи которых подобран под соответствующий режим нагрева (первая связка ОУ и АЦП для первого импульса, вторая связка ОУ и АЦП для второго импульса), позволяет иметь высокую чувствительность измерения напряжения на обоих импульсах нагрева. Данное решение защищено патентом [20].

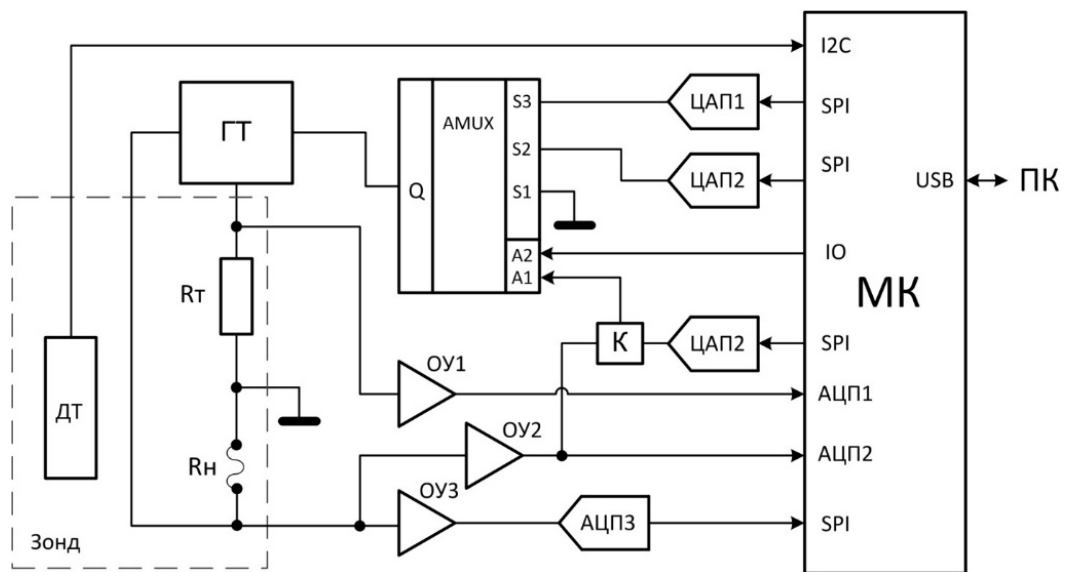


Рисунок 3.1. Микропроцессорное устройство нагрева зонда. МК – микроконтроллер, АЦП – аналого-цифровой преобразователь, ЦАП – цифро-аналоговый преобразователь, AMUX – аналоговый мультиплексор, ГТ – генератор тока,  $R_T$  – токоизмерительное сопротивление,  $R_H$  – термозависимое сопротивление проволочного нагревателя, ОУ – операционный усилитель, К – компаратор, ДТ – датчик температуры, ПК – персональный компьютер.

Для реализации данного подхода было разработано устройство, структурная схема которого показана на рисунке 3.1.

Основные блоки устройства нагрева:

- блок обработки и передачи информации;
- блок управляемого генератора тока;
- настраиваемый измерительный блок;
- измерительная ячейка и зонд.

Устройство нагрева, подключённое к ПК, работает в режиме *slave* (ведомый), а ПК выступает в роли *master* (ведущий). ПК посылает запрос, устройство отвечает на этот запрос в зависимости от текущего состояния. Размер пакета запроса и пакета ответа равен 64 байта. Таким образом, происходит загрузка данных на устройство и их выгрузка. Для считывания массива данных и графиков нагрева запускается цикл последовательного считывания из памяти устройства этих данных. Блоки устройства нагрева реализуются в виде компонентов электрической схемы и располагаются на двух печатных платах, связанных между собой. Блок обработки и передачи информации полностью расположен на первой печатной плате, все остальные блоки располагаются на второй печатной плате (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2. Внешний вид монтажа устройства управления нагревом проволочного зонда.

### 3.2.1. Блок обработки и передачи информации

В основе данного блока применен современный 32-разрядный микроконтроллер (МК) фирмы STMicroelectronics. В его функции входит управление остальными блоками, диагностика режимов работы, сохранение и

предварительная обработка исходных экспериментальных данных, обмен данными с ПК.

Взаимодействие с ПК осуществляется по интерфейсу USB. Данный МК имеет аппаратный стек USB, позволяющий реализовать взаимодействие с ПК по стандартному протоколу USB HID, удовлетворяющему логическим спецификациям HID Consumer Control. Данное решение упрощает работу с устройством и позволяет использовать драйверы, имеющиеся в составе популярных операционных систем (например: Windows, Linux).

Управление настройками для блоков измерений и генератора тока осуществляется путем загрузки кодов по цифровой последовательной шине SPI из МК согласно полученным командам с ПК.

### **3.2.2. Блок управляемого генератора тока**

Данный блок построен по схеме линейной регулировки тока с обратной связью на базе операционного усилителя (ОУ) и мощного полевого транзистора. Генератор тока обеспечивает протекание постоянного тока в цепи проволочного зонда и измерительного сопротивления  $R_T$ . Величина тока пропорциональна напряжению управления генератора тока, формируемого выходом блока AMUX (рисунок 3.1). Для задания уровней тока в цифровом виде для первого импульса используется ЦАП1, для второго импульса – ЦАП2. Выходы ЦАП1 и ЦАП2 подключаются к аналоговым входам AMUX. AMUX также имеет два дискретных сигнала управления: A1 и A2. A1 используется для включения нагрева путем подключения аналогового выхода ЦАП1 к входу генератора тока. Сигнал управления A2 обеспечивает переключение между аналоговыми выходами ЦАП1 и ЦАП2 к входу генератора тока. Данное решение позволило, используя медленные и точные ЦАП1 и ЦАП2, обеспечить быстрое переключение между двумя уровнями тока нагрева, меняя логическое состояние входа управления A2 блока AMUX.

Предварительно, перед включением нагрева, уровни напряжений выходов ЦАП1 и ЦАП2 задаются в цифровом виде путем загрузки кодов через последовательный интерфейс SPI с помощью МК.



### **3.2.3. Настраиваемый измерительный блок**

В функции настраиваемого измерительного блока входят регистрация изменений напряжения на первом и втором импульсе независимо друг от друга, а также установка и определение момента переключения между импульсами нагрева. Для регистрации изменения сопротивления проволочного зонда во времени производится запись сигналов тока и напряжения зонда. Измерение напряжения на токоизмерительном сопротивлении ГТ с помощью ОУ1 и АЦП1 позволяет контролировать величину тока нагрева зонда. Падение напряжения на проволочном зонде на первом импульсе регистрируется с помощью ОУ2 и АЦП2, на втором импульсе – ОУ3 и АЦП3. По массивам записанных данных производится расчет сопротивления по закону Ома. В ЦАП3 загружается в цифровом виде значение напряжения, соответствующее заданным значениям тока нагрева и сопротивления (температуре) зонда в момент переключения между первым и вторым импульсами нагрева. Момент переключения между импульсами нагрева определяется уровнем напряжения на выходе ОУ2 во время первого импульса и аналоговым выходом ЦАП3 с помощью компаратора К, выход которого подключен к А2 блока АМУХ. Данное решение определено требованием быстрого переключения тока нагрева в момент перехода от первого импульса ко второму.

### **3.2.4. Измерительная ячейка и зонд.**

Конструкция измерительной ячейки представлена на рисунке 3.3. Измерительная ячейка изготовлена из инертного материала – фторопласта. Стенки ячейки тонкие и легко деформируемые, с внешней стороны они контактируют с гидравлической жидкостью, а с внутренней стороны - с исследуемой жидкостью. Проверка разности давлений производилась с помощью второго манометра, установленного вместо токоподводов. Этот манометр измерял давление непосредственно внутри ячейки с исследуемой жидкостью. Проверка разности давлений снаружи и внутри ячейки показала погрешность передачи давления не более 0,2%.

Внутри ячейки, помимо исследуемой жидкости, находится зонд с тонкой платиновой провололочкой и датчик средней температуры объема жидкости. Сверху ячейку закрывает герметичная крышка с крепежными болтами и выводами токоподводов. Токоподводы установлены в текстолите толщиной 5 мм и залиты изолирующим герметиком. Эта конструкция прижимается двумя фторопластовыми прокладками с обеих сторон от текстолита и стягивается болтами. Данная конструкция позволяет прикладывать давление до 10 МПа.

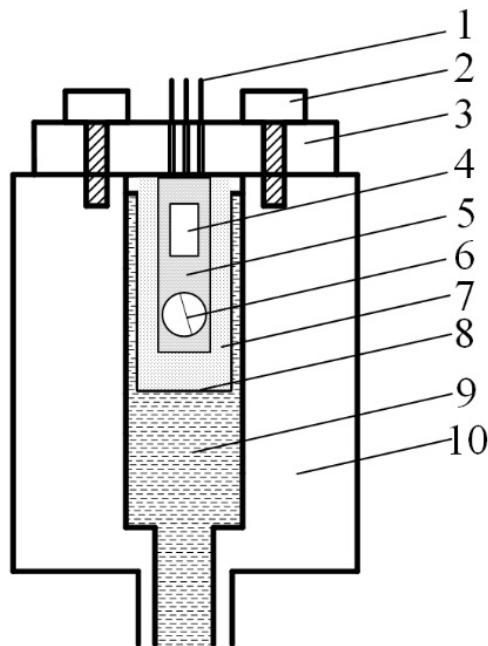


Рисунок 3.3. Измерительная ячейка. Обозначения: 1 - токоподводы, 2 - крепежные болты, 3 - крышка камеры давления, 4 - датчик температуры объема жидкости, 5 - текстолитовая плата зонда, 6 - проволочный платиновый зонд, 7 - исследуемая жидкость, 8 - фторопластовый стакан, 9 - гидравлическая жидкость, 10 - корпус камеры давления.

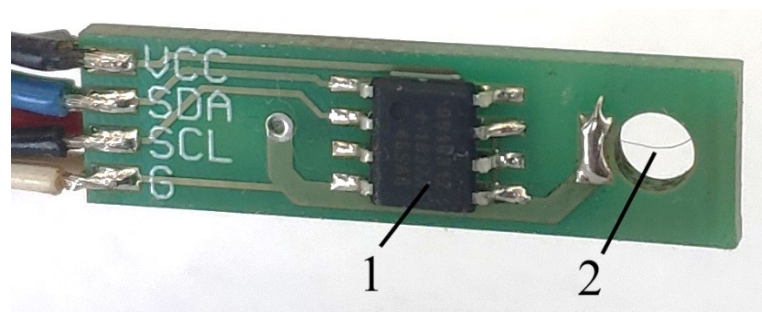


Рисунок 3.4. Внешний вид измерительной платы с зондом. 1 - датчик температуры жидкости, 2 - проволочный платиновый зонд.

Измерительный зонд установлен в текстолитовой плате, которая находится внутри фторопластового стакана и погружена в исследуемую жидкость (рисунок 3.3). На этой плате также находится датчик температуры, который измеряет температуру объема исследуемой жидкости (рисунок 3.4).

### 3.3. Камера давления

Камера давления была разработана специально для данных исследований. Позволяет создавать давление до 10 МПа и разряжение до 50 кПа. Камера состоит из цилиндра, поршня, манометра, устройства установки давления. Принцип создания высокого давления заключается в перемещении поршня внутри камеры. Перемещение поршня обеспечивается ручным механическим приводом с понижающим червячным редуктором. Применение такого типа редуктора позволяет удерживать давление в камере за счет силы трения в механической системе при прекращении внешних усилий со стороны экспериментатора.

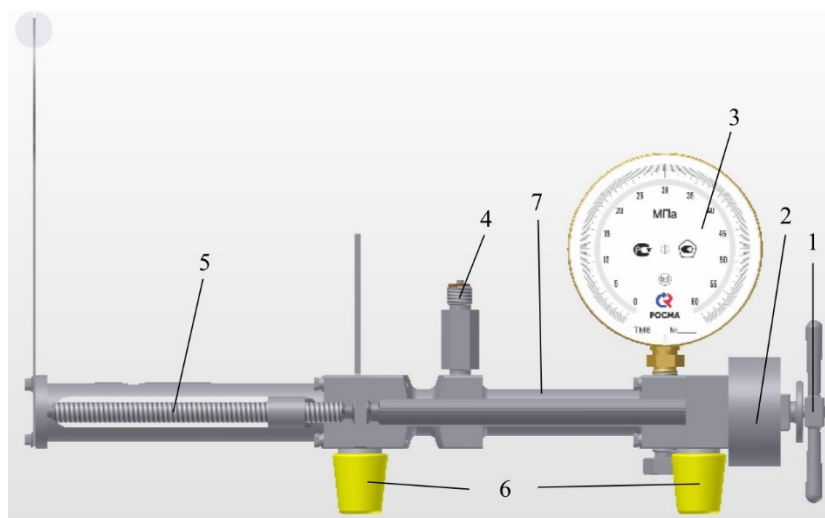


Рисунок 3.5. Модель камеры давления. 1- ручка установки давления, 2 – редуктор, 3 – манометр, 4 – втулка подключения измерительной ячейки, 5 – винтовая передача поршня, 6 – ножки, 7 – цилиндр с гидравлической жидкостью и поршнем.

Камера имеет 4 стандартных отверстия (штуцер М20х1,5), одно из которых используется для подключения манометра, второе - для подключения измерительной ячейки. Можно подключить дополнительные ячейки и манометры или другие датчики. В данном исполнении используется один манометр и одна

измерительная ячейка (рисунок 3.5). Данная камера давления позволила устанавливать давление в большом диапазоне до 10 МПа с шагом в 0,001 МПа.

На рисунке 3.6 представлен внешний вид экспериментальной установки, включающей устройство нагрева проволочного зонда (а), камеру создания давления (б), манометр (в) и измерительную ячейку (г).

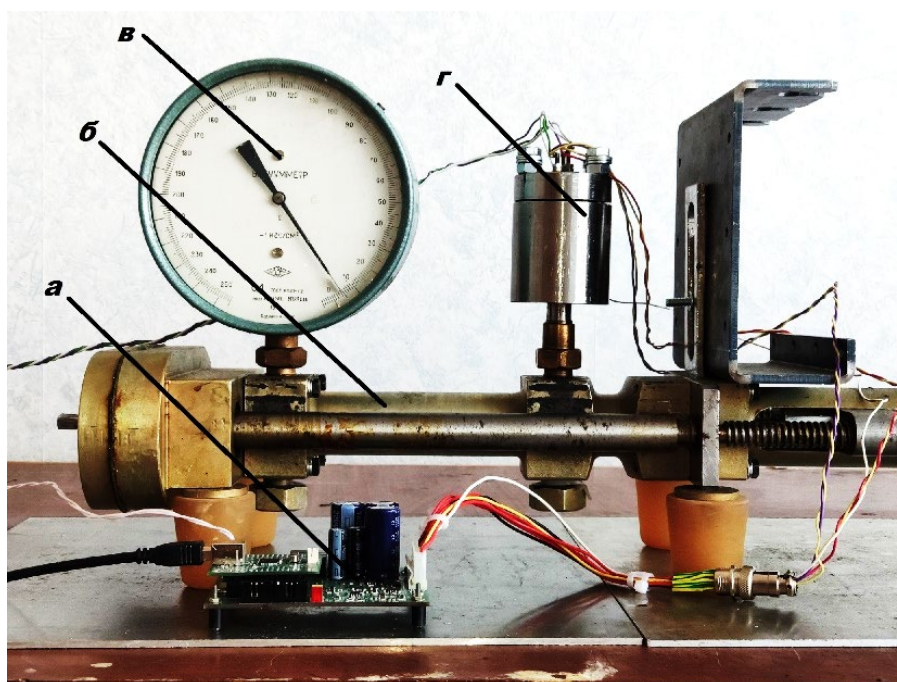


Рисунок 3.6. Внешний вид установки: а – устройство нагрева, б – устройство создания давления, в – манометр-вакуумметр, г – измерительная ячейка;

### 3.4. Разработанное программное обеспечение

Программное обеспечение установки имеет два уровня: уровень пользователя и аппаратный уровень (рисунок 3.7).

Созданная структура упрощает написание программной оболочки и применения устройства в будущем, поскольку на уровне пользователя (верхний уровень) присутствуют только физические величины (ток, сопротивление, время), которые передаются ПК в устройство в виде переменных формата *float*. Команды управления устройством и задание режимов измерения также поступают от ПК. Коды установки ЦАП и считывания из АЦП присутствуют только на аппаратном уровне и от экспериментатора они скрыты. МК пересчитывает значения, полученные от ПК в цифровые коды, управляя ЦАП и другими логическими

компонентами. Данная процедура происходит и в обратном направлении в сторону ПК: коды с логических компонентов и АЦП пересчитываются в физические величины и передаются от МК к ПК в виде массивов формата *float*. Числа формата *float* с плавающей запятой обеспечивают относительную точность 7-8 десятичных цифр в диапазоне от  $10^{-38}$  до примерно  $10^{38}$ .



Рисунок 3.7. Блок-схема уровней программного обеспечения устройства.

Для управления процессом нагрева, сбора и обработки данных, полученных с устройства, на уровне пользователя была разработана программная оболочка, которая выполняет следующие функции:

- управление режимами нагрева проволочного зонда;
- расчет температурных кривых нагрева по полученным данным сопротивления проволочного зонда в зависимости от времени, расчет теплофизических параметров нагрева (скорость изменения температуры зонда, тепловой поток с поверхности зонда, коэффициент теплоотдачи от поверхности зонда в среду);

- представления параметров нагрева зонда в виде графиков кривых нагревов зонда, значений рассчитанных теплофизических параметров, результатов предварительных экспериментов;

- сохранение данных эксперимента в файл, для последующей обработки в других математических пакетах (MATlab, Origin, Excel).

Последовательность действий при проведении эксперимента следующая:

Создание или открытие файла эксперимента. Производится путем нажатия соответствующей кнопки в окне программы (рисунок 3.8).

Калибровка зонда: экспериментатор путем нажатия кнопки «Измерить начальное сопротивление» запускает на устройстве нагрева процесс определения начального сопротивления зонда при текущей температуре исследуемой жидкости. На основе начального сопротивления производится расчет геометрии зонда [14]. Эти параметры сохраняются в файл эксперимента.

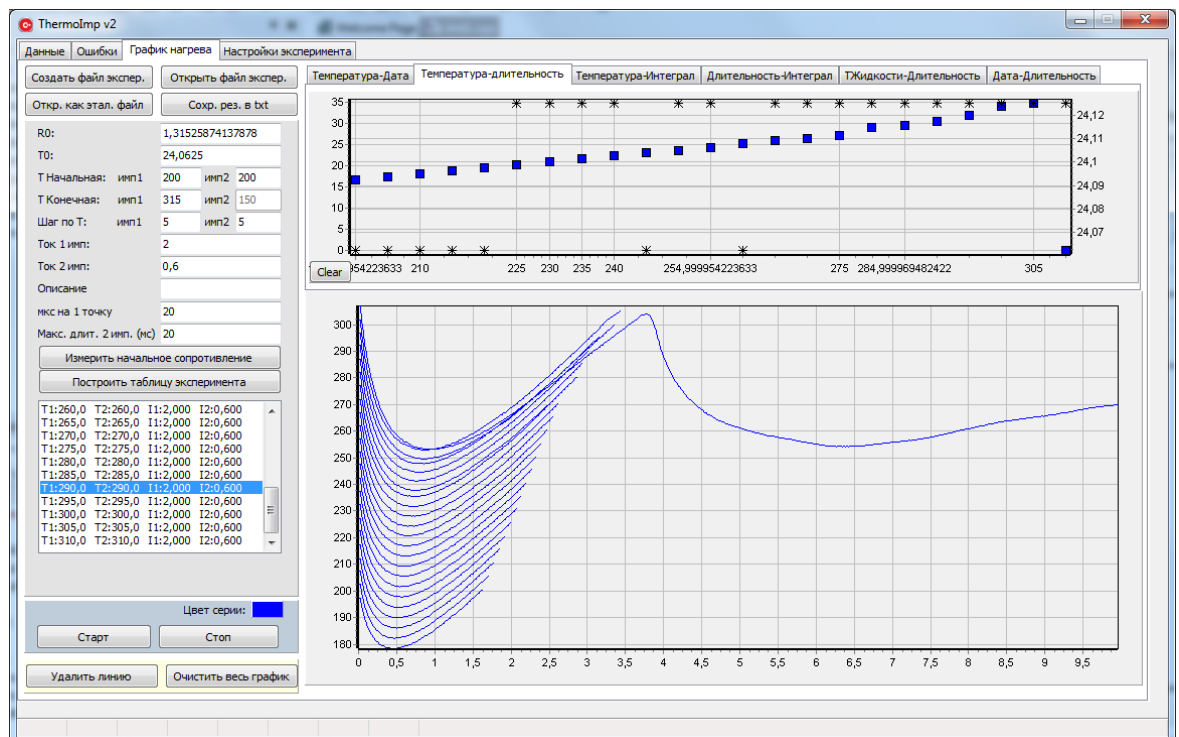


Рисунок 3.8. Общий вид программы в процессе измерения.

Установка параметров нагрева: экспериментатор задает начальные параметры эксперимента:

$R_0$  – начальное сопротивление зонда, погруженного в исследуемую жидкость с температурой  $T_0$  (устанавливается, если необходимо ввести иное от автоматически измеренного значения сопротивления и начальной температуры).

«Т Начальная имп1» и «имп2» и «Т Конечная имп1» устанавливает диапазон температур, до которых будет нагреваться зонд на первом и втором импульсе, соответственно. Этими параметрами устанавливается диапазон температур, в пределах которых будет происходить эксперимент. Можно выбирать разные диапазоны температур для первого и второго импульса.

«Шаг по Т» устанавливает, с каким шагом будет увеличиваться или уменьшаться температура от начального до конечного значения для каждого импульса. Данные параметры позволяют построить последовательность изменения температур, до которых нагреется зонд в ходе эксперимента.

Ячейка «Ток 1 имп» задает ток на первом импульсе, ячейка «Ток 2 имп» задает ток на втором импульсе.

Ячейка «Описание» позволяет ввести краткое описание эксперимента.

Ячейка «мкс на 1 точку» задает количество микросекунд между опросами АЦП на втором импульсе.

Ячейка «Макс. Длит. 2 имп.» устанавливает максимальную длительность нагрева на втором импульсе измерения.

Эти настройки позволяют построить план эксперимента:

1. Зонд будет нагреваться двумя импульсами тока, заданными в ячейках «Ток 1 имп» и «Ток 2 имп», соответственно.
2. Диапазон температур, до которых будет нагреваться зонд на первом импульсе от «Т Начальная имп1» до «Т Конечная имп1» с шагом «Шаг по Т».
3. Температура на втором импульсе будет изменяться от значения «имп2» и увеличиваться с шагом «Шаг по Т» для «имп2».
4. Эксперимент закончится на значении температуры «Т Конечная имп1».

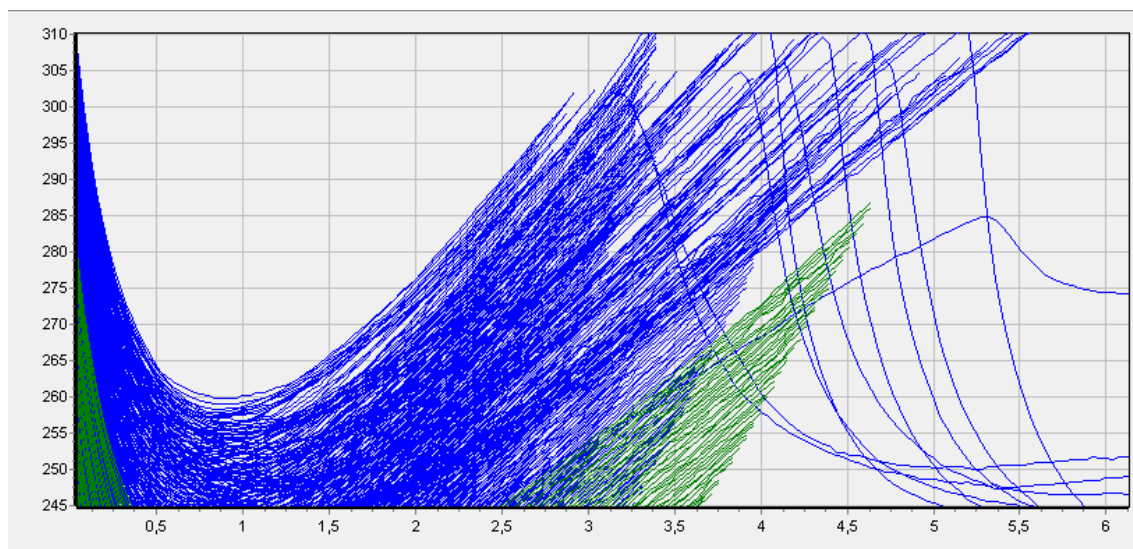


Рисунок 3.9. Кривые нагрева зонда на втором импульсе. По оси ординат – значения температуры в градусах Цельсия, по оси абсцисс – время в миллисекундах.

После установки всех параметров, экспериментатор нажимает на кнопку «Построить таблицу эксперимента», под этой кнопкой строится список всех температур, до которых будет нагрет зонд в ходе эксперимента. В ходе эксперимента текущее значение температуры, до которой происходит нагрев на первом и втором импульсе, подсвечивается синим цветом. Кнопка «Старт» запускает эксперимент. После прохождения всего списка эксперимент заканчивается, это действие оповещается уведомлением на экране об успешном завершении эксперимента. Эксперимент можно остановить кнопкой «Стоп». Для наглядности можно изменить цвет серии графиков для одного эксперимента. На рисунке 3.9 показан эксперимент с синим цветом серии графиков и с зеленым цветом серии графиков.

Правая часть программной оболочки содержит графическое отображение полученных данных с устройства нагрева. В нижней части (рисунок 3.9) содержатся непосредственно кривые нагрева зонда, полученные с прибора. Здесь показан нагрев только на втором импульсе нагрева, поскольку он более информативен и сильнее зависит от условий теплообмена. Эти данные проходят первичную обработку и в верхней части программы выводится результат этой обработки.



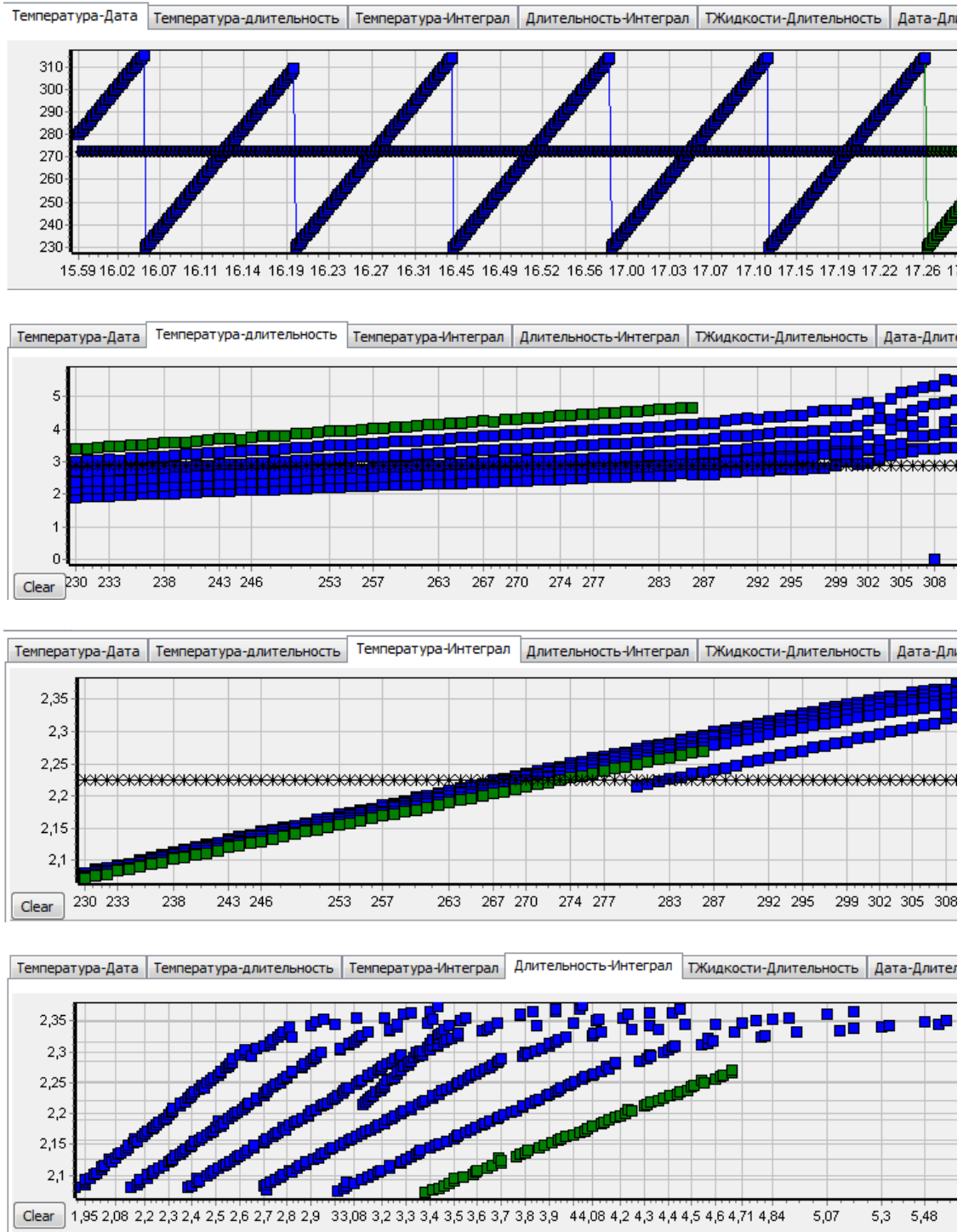


Рисунок 3.10. Примеры первичной обработки полученных кривых нагрева: а – ход эксперимента, набор температуры по шагам; б – зависимость длительности от температуры  $T_1$  на втором импульсе; в – зависимость площади над кривой на втором импульсе от температуры  $T_1$ ; г – зависимость площади над кривой на втором импульсе от длительности второго импульса.

В качестве примера показаны графики с разным током на втором импульсе. На рисунке 3.10а отображается ход изменения температуры от даты и времени

эксперимента, что упрощает ведение журнала эксперимента. На рисунке 3.10б – длительность нагрева от температуры, до которой нагревался зонд. На рисунке 3.10в – интегральная площадь под кривой нагрева на втором импульсе от температуры. На рисунке 3.10г – интегральная площадь под кривой нагрева на втором импульсе от длительности нагрева.

Данная программная оболочка позволяет производить расчет таких характеристик опыта, как тепловой поток с поверхности зонда в среду и тепловая проводимость между поверхностью зонда и средой. Для этого внутри алгоритма расчета свойств заложены функции расчета геометрии зонда (площадь сечения проволоки и ее длина) и функции аппроксимации полученных температурных кривых нагрева.

Функция аппроксимации, применяемая в программе, основана на методе наименьших квадратов. В простых измерениях, например, измерении начального сопротивления или расчете геометрии зонда, кривая нагрева аппроксимируется целиком. В случае двухимпульсного нагрева кривая нагрева на втором импульсе разбивается на два участка и каждый из участков аппроксимируется отдельно. Результатом аппроксимации является полином 5-й степени. Согласно формулам, описанным в разделе 2.2, происходит расчет тепловой проводимости исследуемой среды и относительное приращение значения коэффициента теплоотдачи. Экспериментатор может выбрать различные кривые нагрева при различных режимах нагрева и получить относительное приращение коэффициента теплоотдачи. Данные записываются в текстовый файл для последующей обработки.

В программном обеспечении присутствует обработчик ошибок как со стороны аппаратной части, так и со стороны пользователя. Программное обеспечение не позволит ввести неправильные параметры эксперимента (например, отрицательный ток нагрева или слишком высокую температуру) и уведомит об этом пользователя. В случае неисправности аппаратуры программное обеспечение уведомит пользователя следующими сообщениями:

- отсутствует связь с прибором по USB или прибор не отвечает;
- отсутствует питание прибора;
- неисправен проволочный зонд;
- неисправен датчик температуры.

В программном обеспечении заложен алгоритм на основе метода компенсационного нагрева зонда. Сначала создается файл эксперимента и производится сам эксперимент с определенными параметрами. Далее, этот файл открывается как эталонный (кнопка «Откр. как этал. файл») и запускается эксперимент. Программа автоматически подбирает ток для каждой кривой температуры во времени для второго импульса таким образом, чтобы они были максимально приблизились друг к другу.

Результаты автоматически записываются в файл, в котором уже присутствуют все данные эксперимента: время, мгновенная температура, мгновенный ток, мгновенная мощность; а также рассчитанные параметры эксперимента: мгновенная скорость изменения температуры, мгновенный тепловой поток, мгновенный коэффициент теплоотдачи, мгновенное отношение коэффициентов теплоотдачи.

Эти функции программного обеспечения позволяют автоматизировать сбор данных с экспериментальной установки.

### **3.5. Алгоритм работы программы управления экспериментом**

Алгоритм работы программы построен на циклической загрузке параметров эксперимента из таблицы параметров эксперимента в устройство (рисунок 3.11). Эта таблица формируется автоматически перед экспериментом на основе данных, загруженных экспериментатором. Данные из этой таблицы циклично загружаются в устройство. Таким образом меняются параметры каждого нагрева. После загрузки параметров устройство производит нагрев и измерение. Программа непрерывно опрашивает устройство частотой 1 мс. Как только данные будут готовы, устройство выставляет «флаг» готовности данных эксперимента в

передаваемом пакете, после чего начинается прием измеренных устройством данных нагрева зонда. Если никаких ошибок и прерываний во время этого процесса не произошло, цикл повторяется, начиная с загрузки новых данных эксперимента.



Рисунок 3.11. Блок-схема алгоритма работы программы.

В зависимости от режима работы, иногда необходимо скомпенсировать кривые нагрева, для чего перед загрузкой новых параметров нагрева они корректируются. Для этого программа итеративно подбирает ток нагрева и производит нагрев с новым током (рисунок 3.12). Первоначально экспериментатор подгружает в программу данные эксперимента, для которых надо скомпенсировать данные по исследуемому веществу. Программа сначала производит нагрев исследуемого вещества при «эталонных» условиях нагрева и сравнивает

полученные данные нагрева с «эталонными». Если длительность нагрева больше, чем «эталонная», то ток нагрева на следующей итерации нагрева будет уменьшен на коэффициент  $K$ , в противном случае, будет увеличен на коэффициент  $K$ . Если произошло перерегулирование, то коэффициент  $K$  уменьшается. Данный процесс компенсации производится либо определенное число итераций, либо до тех пор, пока длительности «эталонная» ( $t_{\text{э}}$ ) и скомпенсированная ( $t_{\text{к}}$ ) не будут равны друг другу с определенной ошибкой. Обычно эта ошибка не более 0,5%.

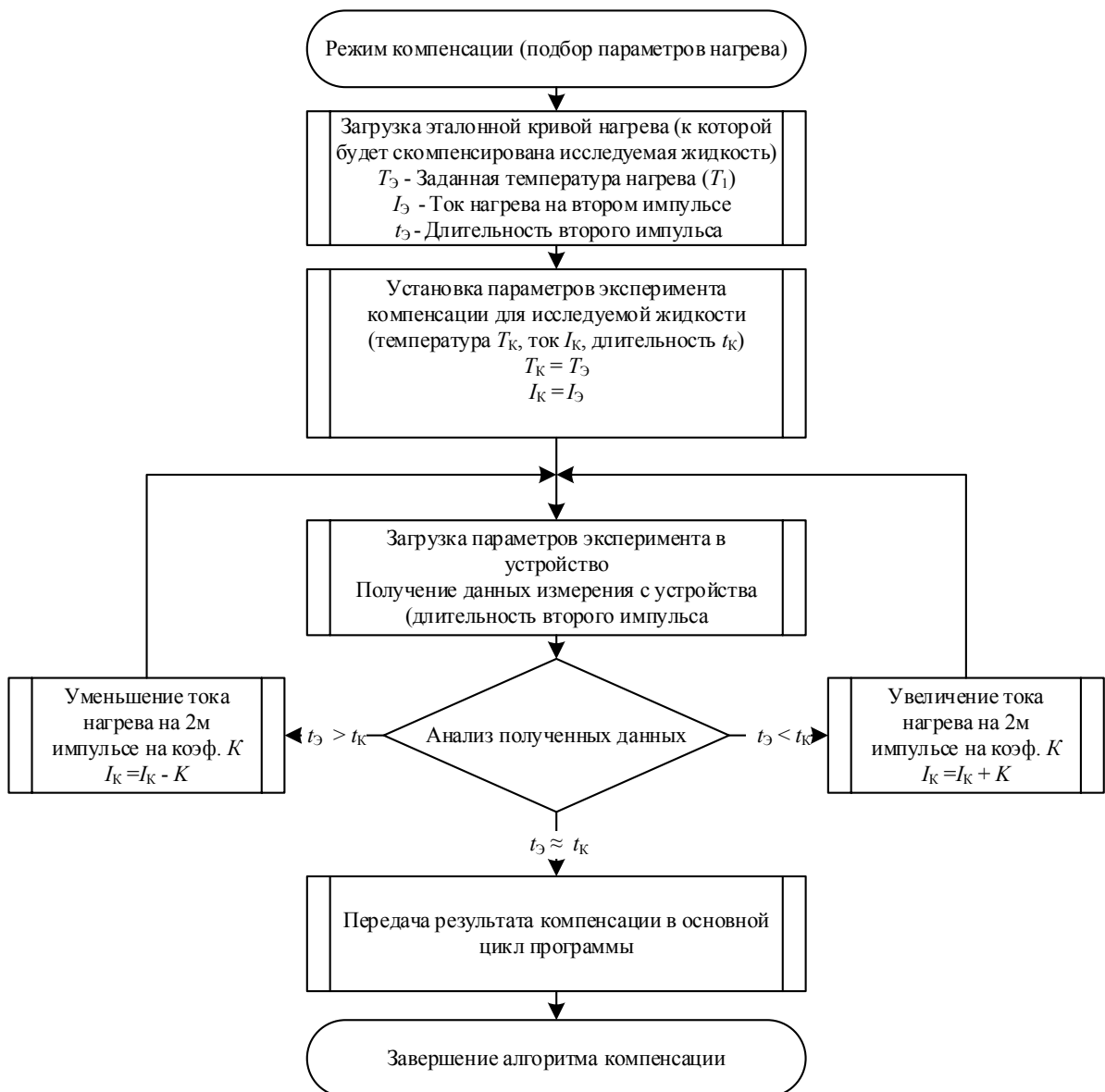


Рисунок 3.12. Блок-схема алгоритма компенсации.

После успешной компенсации алгоритм продолжает действовать согласно таблице эксперимента. При обнаружении ошибок компенсации экспериментатор будет проинформирован соответствующим уведомлением.

По завершению эксперимента программа выводит результат эксперимента на экран, и позволяет сохранить полученные данные в файл.

### 3.6. Оценка неопределенностей измерений

Для оценки неопределенностей измерений температуры необходимо построить модель измерительного тракта устройства, от чувствительного элемента до преобразователя сигнала в цифровой вид.

Измерительный тракт устройства может быть представлен в виде структурной схемы как цепь преобразователей физических величин, включенных последовательно и параллельно. Все каналы могут работать синхронно, поэтому их можно изобразить в виде параллельных цепей, состоящих из блоков, каждый из которых имеет свою передаточную функцию. Внешний вид структурной схемы модели измерительного канала показан на рисунке 3.13.

В качестве чувствительного элемента выступает платиновый зонд (П1), который является преобразователем температуры в сопротивление. Функция преобразования - нелинейная зависимость сопротивления от температуры  $R(T)$  с нормированными коэффициентами [74].

Для измерения сопротивления зонда, в устройстве используются три независимых канала: один канал измерения тока, два канала измерения напряжения.

Блок П2 представляет собой токоизмерительное сопротивление, которое преобразует ток, протекающий по платиновому зонду, в напряжение. Описывается линейной функцией  $y = ax$ , где  $a = 1/R$ ,  $R$  – величина сопротивления в Ом.

Блоки П3-П5 являются преобразователями напряжения, построенными на базе операционных усилителей, с функциями преобразований вида  $y = ax + b$ , где  $a$  – коэффициент передачи усилителя,  $b$  – уровень постоянного смещения.

Блоки П6-П8 – преобразователи напряжения в цифровой вид. Они также могут быть представлены как функции вида  $y = ax + b$ . Значения коэффициентов определяются исходя из характеристик АЦП [79].

Общая передаточная функция измерительной цепи будет состоять из произведения функций составляющих ее блоков. Для канала измерения тока:

$$I_3 = f_{\text{П2}}(U_R, R) * f_{\text{П3}}(U_{\text{вх}}, a, b) * f_{\text{П6}}(U_{\text{вх}}, a, b) \quad (3.1)$$

Для первого и второго каналов измерения напряжения зонда соответственно:

$$U1_3 = f_{\text{П4}}(U_{\text{вх}}, a, b) * f_{\text{П7}}(U_{\text{вх}}, a, b) \quad (3.2)$$

$$U2_3 = f_{\text{П5}}(U_{\text{вх}}, a, b) * f_{\text{П8}}(U_{\text{вх}}, a, b) \quad (3.3)$$

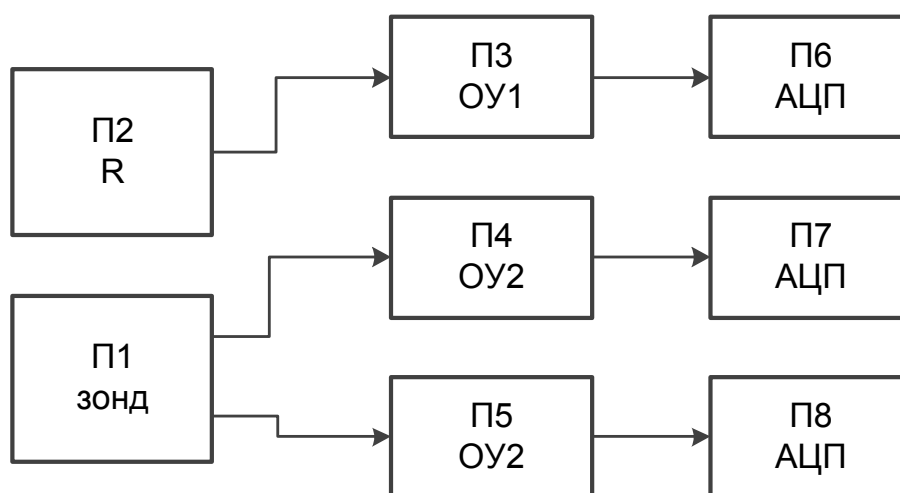


Рисунок 3.13. Структурная схема модели измерительного тракта.

Оценим относительную стандартную неопределенность преобразовательных блоков. Для блоков усилителей напряжения П3, П4, П5 относительные отклонения коэффициента передачи и уровня смещения можно определить исходя из справочных данных, приведенных в характеристиках микросхем ОУ и дополнительных элементов электрической схемы. Для коэффициента передачи  $a$  стандартная неопределенность  $\pm 1,2\%$ , для уровня постоянного смещения  $b$  –  $\pm 0,01\%$ . Для аналого-цифровых преобразователей П6, П7, П8  $a$  –  $\pm 0,25\%$ ,  $b$  –  $\pm 0,005\%$ .

Таким образом, основной вклад в суммарную неопределенность расчета сопротивления для блоков П3-П8 будет, в основном, вносить неопределенность коэффициентов  $a$ , для блоков П3-П5 –  $\pm 1,2\%$ , для блоков П6-П8 –  $\pm 0,25\%$ . Для блока П2 стандартная неопределенность будет определяться допуском токоизмерительного сопротивления  $R$  –  $0,5\%$ .

Для расчета стандартной относительной неопределенности измерения сопротивления зонда воспользуемся формулой сложения стандартных относительных неопределенностей для некоррелированных величин:

$$\frac{u(y)}{y} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2} \quad (3.4)$$

Для величины сопротивления стандартная относительная неопределенность будет составлять  $\pm 1,52\%$ .

Для снижения уровня неопределенности измерения сопротивления, можно провести сквозную калибровку каналов напряжения. В таком случае, последовательно включенные блоки П3-П6, П4-П7, П5-П8 объединяются, образуя каналы К1, К2, К3, которые описываются линейными функциями вида  $y=ax+b$ . Коэффициенты  $a$  и  $b$  определяются в результате процедуры калибровки. Модель откалиброванного измерительного тракта устройства показана на рисунке 3.14.

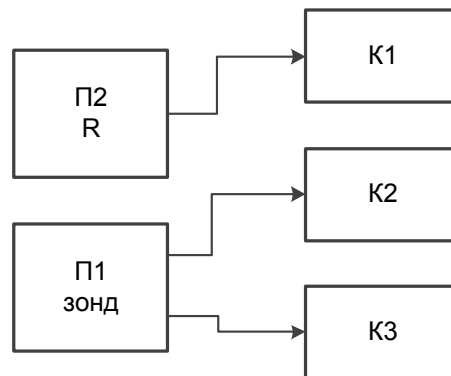


Рисунок 3.14. Структурная схема модели откалиброванного измерительного тракта.

Для организации процедуры калибровки собирается стенд, включающий устройство нагрева зонда, прецизионный вольтметр AGILENT 34401A, ПК и источник напряжения. Разработанное программное обеспечение производит автоматические многократные измерения напряжения, регистрируя показания устройства нагрева и вольтметра 34401A. Затем производится расчет коэффициентов функций передачи измерительных каналов, которые заносятся в память устройства.



Стандартная неопределенность каналов измерительного тракта рассчитывается согласно уравнению:

$$u(x_i) = u_A(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{g=1}^N (x_{ig} - \bar{x}_i)^2} \quad (3.5)$$

и составляет  $\pm 0,36\%$ .

Для оценки неопределенностей измерений определим типы измеряемых параметров, поскольку неопределенность измерения коэффициента теплоотдачи  $Y_K$  не является прямо измеряемой величиной, а зависит от других измеряемых и справочных величин  $X_1, X_2, \dots, X_N$  через функциональную зависимость  $f$ :

$$Y_K = f(X_1, X_2, \dots, X_N). \quad (3.6)$$

Все входные величины  $X_1, X_2, \dots, X_N$  можно разделить на следующие категории:

- величины, чьи значения *и неопределенности* определяются непосредственно в текущем измерении;

- величины, чьи значения *и неопределенности* вносятся в измерение из внешних источников, такие, как величины, связанные с аттестованными эталонами, стандартными образцами веществ и материалов или стандартными справочными данными.

В соответствии с [80] неопределенности разделяют на две категории в соответствии с методами их оценки: «А» и «В». Оцененную дисперсию  $u^2$ , характеризующую составляющую неопределенности, полученную в результате оценивания по типу «А», вычисляют из рядов повторных наблюдений, и она является статистической оценкой дисперсии  $s$ . Оцененное стандартное отклонение  $u$ , положительный квадратный корень из  $u^2$ , является, таким образом,  $u = s$  и называют стандартной неопределенностью типа А.

Для составляющей неопределенности, полученной из оценки по типу В, оценка дисперсия  $u^2$  вычисляется по имеющимся данным и оцененное стандартное отклонение  $u$  называют стандартной неопределенностью типа В.

Измерения проводились при начальной температуре  $(23,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .

Ток и напряжение считываются синхронно, со сдвигом фазы между каналами АЦП величиной не более  $\frac{1}{2}$  периода. Неопределенность задания частоты преобразования АЦП и сдвиг фазы каналов вносят дополнительную неопределенность измерения температуры и мощности на зонде. Учитывая, что время выборки на три порядка меньше длительности процесса нагрева зонда величина неопределенности, обусловленная источниками, имеющими случайный характер, составляет не более  $\pm 0,01\%$ .

По типу В вычисляем стандартные неопределенности, обусловленные источниками неопределенности, имеющими систематический характер. Закон распределения величин внутри границ считаем гауссовским.

Согласно [74], стандартная неопределенность измерения температуры с учетом неопределенности измерения сопротивления, указанного выше, соответствует классу допуска В для платинового проволочного термометра сопротивления. Она составляет  $0,7\%$  в диапазоне от 0 до  $400^\circ\text{C}$  или  $\pm (0,3 + 0,005|t|)^\circ\text{C}$ , где  $t$  – абсолютное значение температуры.

Согласно справочным данным, стандартная неопределенность теплоемкости платины  $C_p$  равна  $\pm 1\%$ , удельной электрической проводимости  $\sigma$  –  $\pm 0,4\%$ , плотности  $\rho$  –  $\pm 0,4\%$ .

Длина зонда рассчитывается по следующей формуле:

$$l = f_l(Q, R_0, \sigma, \Delta T, C_p, \rho) = \sqrt{\frac{Q \cdot R_0 \cdot \sigma}{\Delta T \cdot C_p \cdot \rho}} \quad (3.7)$$

Суммарную стандартную неопределенность, вычисленную по типу В, для длины зонда определяем по формуле:

$$u_l = \sqrt{\frac{\partial f_l}{\partial Q} u_Q^2 + \frac{\partial f_l}{\partial R_0} u_{R_0}^2 + \frac{\partial f_l}{\partial \sigma} u_\sigma^2 + \frac{\partial f_l}{\partial \Delta T} u_{\Delta T}^2 + \frac{\partial f_l}{\partial C_p} u_{C_p}^2 + \frac{\partial f_l}{\partial \rho} u_\rho^2} \quad (3.8)$$

Полученная стандартную неопределенность, вычисленная по типу В, для длины равна  **$\pm 1,5\%$** .

Диаметр зонда рассчитывается по формуле:

$$d = f_d(l, \pi, \sigma, R_0) = \sqrt{\frac{4l}{\pi \sigma R_0}} \quad (3.9)$$

Суммарную стандартную неопределенность, вычисленную по типу В, для длины зонда определяем по формуле:

$$u_d = \sqrt{\frac{\partial f_d}{\partial l} u_l^2 + \frac{\partial f_d}{\partial R_0} u_{R_0}^2 + \frac{\partial f_d}{\partial \sigma} u_\sigma^2 + \frac{\partial f_d}{\partial \pi} u_\pi^2} \quad (3.10)$$

Полученная стандартная неопределенность, вычисленная по типу В, для диаметра зонда равна  **$\pm 2,6\%$** .

Для оценки ошибки расчета относительного коэффициента теплоотдачи  $K$  в соответствие с методикой компенсационного нагрева, описанного в главе 2, необходимо учитывать ошибку подбора тока при создании одинаковых температурно-временных условий нагрева зонда. Максимальное среднеквадратичное отклонение мгновенной температуры для скомпенсированного вещества от мгновенной температуры опорного вещества в экспериментах было не более  **$\pm 0,7\%$** .

Суммарная стандартная неопределенность средних значений относительного коэффициента теплоотдачи (СОКТ) при сравнении обводненного и сухого образцов углеводородных жидкостей по компенсационному методу составила  **$\pm 0,9\%$** .

Отдельное внимание было уделено вопросу возможного искажения результатов измерений вследствие движения проволоки в жидкости при прохождении импульса тока. Возможно возникновение электромагнитной силы

Ампера при протекании тока через проводник в магнитном поле и возникновение деформации нагревающейся проволоки за счет ее температурного расширения. Поскольку на втором импульсе температура проволоки меняется относительно мало, то основные температурные деформации проволоки происходят на первом импульсе и не будут искажать результаты измерений на втором импульсе. Влияние силы Ампера в нашем случае может проявляться для двух параллельных участков проволоки и токоподводящих проводников. Для оценки возможных изменений термограммы нагрева проволоки от ее движения под влиянием электромагнитной силы был поставлен оценочный опыт с двумя близко расположенными проволоками (рисунок 3.15). Параллельно рабочей платиновой проволоке диаметром 20 мкм и длиной 15 мм на расстоянии 2 мм установлен проводник диаметром 2 мм с регулируемым током до 6 А, генерирующий соответствующее магнитное поле.

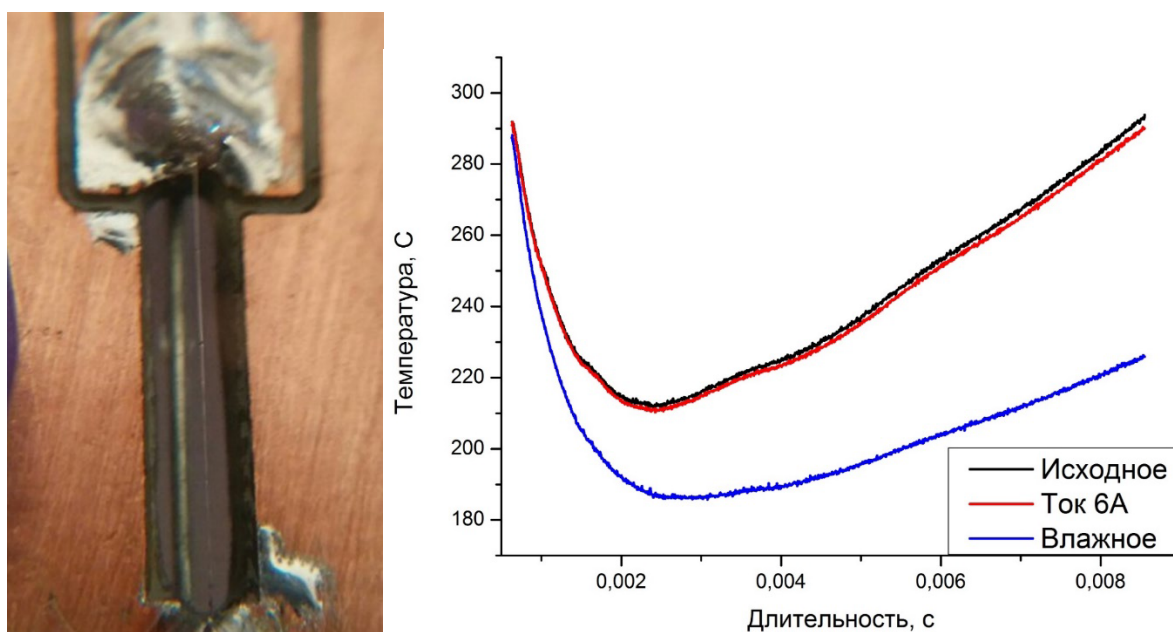


Рисунок 3.15. Проверка влияния магнитного поля от параллельного проводника с током на искажение термограммы нагрева проволоки на втором импульсе в сухом образце *n*-гексадекане. При значении тока 6 А (нормальное значение  $\sim 0,5$  А) влияние на термограмму составляет менее 0,5%. Для сравнения приведена термограмма для обводненного образца.

В рабочем проводнике проводился обычный двухимпульсный нагрев и измерялась термограмма на втором импульсе. Обычное значение тока на втором импульсе составляет около 0,5 А. Характерное расстояние между проводниками на

плате зонда составляет 3 мм. Таким образом, в опыте были созданы условия взаимодействия проводников с силой, значительно (на порядок) превышающей такую силу в обычном опыте. Тестовые опыты проводились многократно и с различными значениями тестового тока разного направления. В опытах не было обнаружено значительного влияния магнитного поля от параллельного проводника вплоть до максимальных значений задаваемого тока, см. рисунок 3.15. Исследовано влияния воды на электрическую проводимость жидкости и возможность компенсации. Для этого был изготовлен зонд с подключенным параллельно проволоке шунтирующим резистором номиналом 30 Ом. Сопротивление резистора было выбрано таким образом, чтобы создать кривые нагрева, подобные кривым на обводненном образце. Зонд был опущен в чистый осушенный *n*-гексадекан, и была получена кривая нагрева при одинаковых условиях без шунтирующего резистора ( $T_1 = 250$  °С, ток 650 мА, рисунок 3.16, кривая 1). Далее был подключен шунтирующий резистор и были получены кривые при разных токах (рисунок 3.16, кривые 2,3,4). Оказалось, что при попытке скомпенсировать влияние шунтирующего резистора на нагрев зонда повышенным током, не удалось избежать больших ошибок компенсации: среднеквадратичное отклонение порядка 10% для кривой 3 рисунок 3.16 и 8,5% для кривой 4 рисунок 3.16. Таким образом эффект добавки влаги в количествах 30-40 ppm не связан с увеличением электрической проводимости основного вещества.

Важное свойство метода связано с низкой чувствительностью относительных измерений отношения коэффициентов теплоотдачи зонда к действию различных внешних факторов, одинаково проявляющих себя в опытах с различными образцами. Например, влияние смещения начальной температуры или долговременного дрейфа элементов электроники значительно ослабляются при проведении быстрых последовательных измерений на заранее приготовленных образцах. Представленный метод автоматизированных измерений обладает высоким быстродействием. Даже для проведения серии из 10 измерений на одном образце достаточно 1 минуты. Важно, что чувствительный элемент имеет малые

размеры и допускает применение малогабаритных измерительных ячеек, например, в опытах с изменяемым внешним давлением.

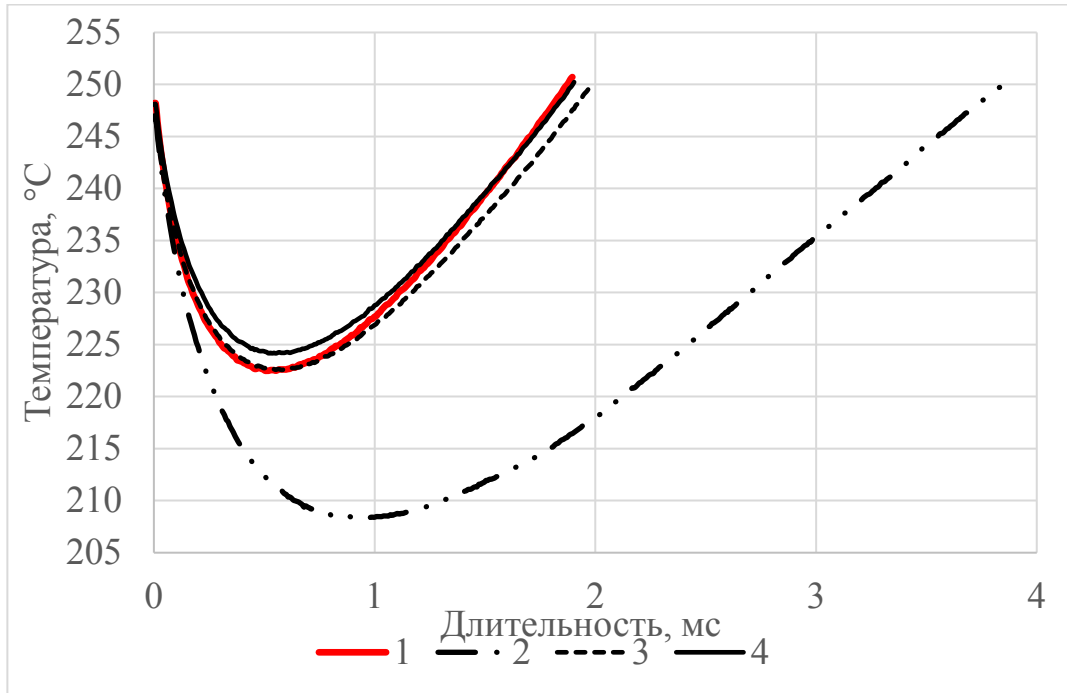


Рисунок 3.16. Термограммы нагрева проволочного зонда и влияние шунтирующего резистора сопротивления, подключенного параллельно проволочному зонду при разных токах на втором импульсе. 1 – без резистора сопротивления при токе 650 мА, 2 – с резистором сопротивления при токе 650 мА, 3 – с резистором сопротивления при токе 710 мА, 4 – с резистором сопротивления при токе 714 мА.

## Глава 4. Экспериментальные результаты

### 4.1. Подготовка образцов

Для исследования влияния влаги на теплообмен с помощью компенсационной методики были выбраны особо чистые жидкие предельные углеводороды: *n*-гексан, *n*-декан и *n*-гексадекан. Выбор жидкостей обусловлен шириной интервала изменения температуры их кипения в нормальных условиях. Свойства образцов углеводородов указаны в таблице 4.1.

Таблица 4.1

	<i>n</i> -гексан	<i>n</i> -декан	<i>n</i> -гексадекан
Температура кипения [81]	68 °С	174,1 °С	286,8 °С
Температура достижимого перегрева [81]	184 °С	283 °С	377 °С
Концентрация воды в осушенном образце	4,9 ppm	5,2 ppm	5,1 ppm
Концентрация воды в обводненном образце	34,4 ppm	36,2 ppm	35,7 ppm

Перед исследованием каждое вещество было предварительно осушено силикагелем до влагосодержания около 5 г/т; таким образом получены осушенные («сухие») образцы *n*-гексана, *n*-декана, *n*-гексадекана.

Обводненные образцы были искусственно обводнены до концентрации около 35 г/т через паровую фазу при относительной влажности равной 100% при температуре 22°С.

Содержание влаги контролировалось лабораторным методом титрования по Карлу Фишеру.

Далее образцы по отдельности были загружены в экспериментальную установку и было проведено их исследование. После исследования ячейка с образцом очищалась сначала растворителем, затем механическим способом, и высушивалась в течении 3 часов при температуре 300 °С.

## 4.2. Расчет теплофизических величин

В эксперименте использовалась платиновая проволока диаметром 20 мкм. Начальное сопротивление зонда при температуре 25 °С составляло  $R_0 = 6,62$  Ом. Длина проволоочки измерялась по сопротивлению и штангенциркулем, и составила 19,2 мм и 19 мм соответственно. Значение тока на первом импульсе было неизменным и равнялось 2,5 А. Значение тока на втором импульсе варьировалось от 0,3 А до 0,7 А в зависимости от исследуемого образца и режима компенсации. Образцы исследовались при давлении от 100 кПа до 1 МПа.

Для расчета полного теплового потока с поверхности зонда в среду были взяты данные из эксперимента с образцами сухого и обводненного *n*-гексадекана для температуры 275 °С (рисунок 4.1).

Значения температуры получены из значения сопротивления зонда  $R_3$  по уравнению (2.7).

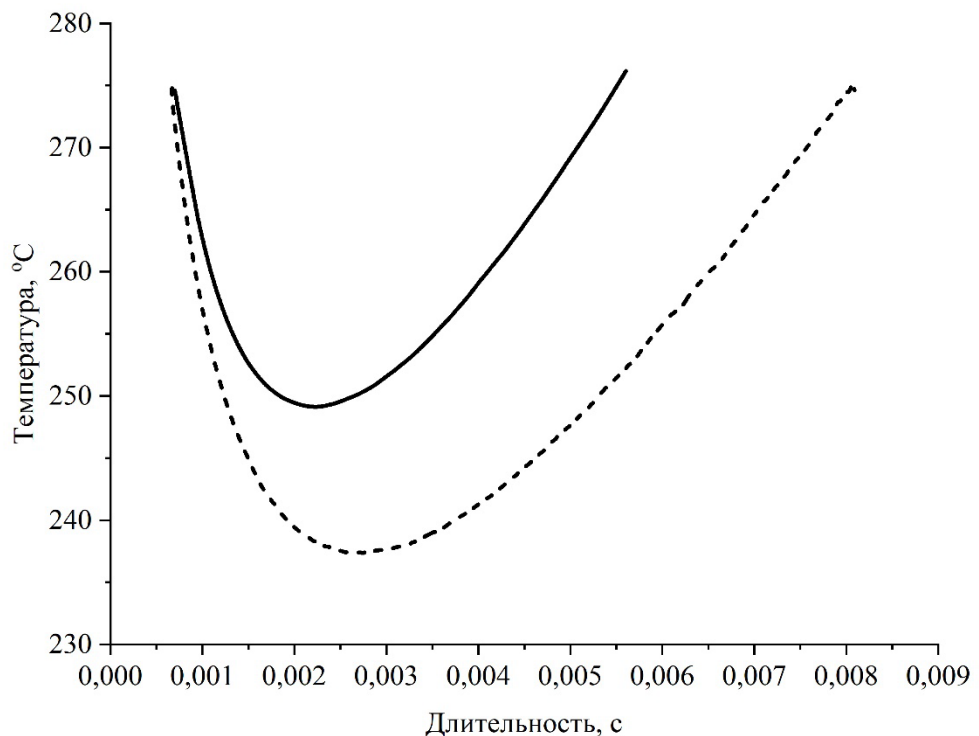


Рисунок 4.1. Термограммы нагрева зонда в сухом (сплошная линия) и обводненном (прерывистая линия) образцах *n*-гексадекана при заданной температуре  $T_1 = 275$  °С на втором импульсе тока.



Для наглядности и упрощения расчетов первый импульс учитывать не будем, поскольку на нем процессы происходят достаточно быстро и не видны отличия в росте температуры для двух разных образцов. Все значительные изменения температуры видны на втором импульсе нагрева с меньшим током. Для оценки рассчитаем изменение теплового потока с поверхности зонда в среду и тепловой проводимости с изменением влагосодержания. Также оценим разницу среднего теплового потока для сухого и обводненного образцов с изменением температуры нагрева.

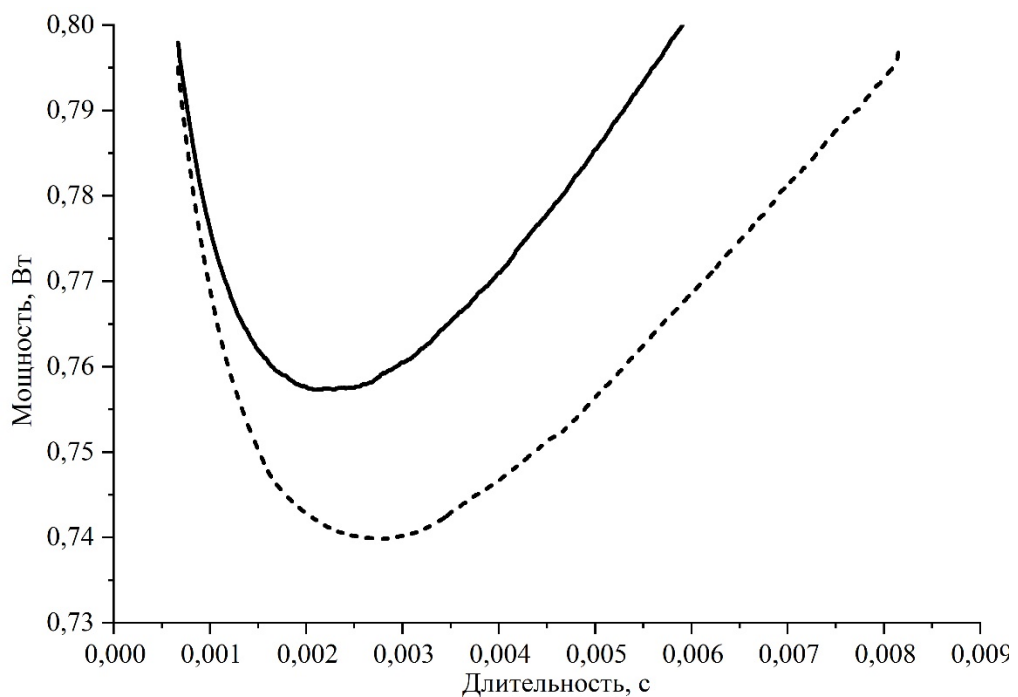


Рисунок 4.2. Зависимость от времени для значений мощности, затрачиваемой на нагрев зонда и среды на втором импульсе тока для сухого и обводненного образцов *n*-гексадекана.

Мощность  $W_{\text{ср}}$ , рассеиваемую с поверхности зонда в среду, будем считать равной разнице полной электрической мощности  $W$  и мощности  $W_3$ , расходуемой на нагрев самого зонда.

$$W_{\text{ср}}(i) = W(i) - W_3(i) \quad (4.1)$$

Электрическую мощность нагрева определим через измеренные значения тока и сопротивления зонда:

$$W(i) = I^2 R_3(i) \quad (4.2)$$

График электрической мощности показан на рисунке 4.2.

Определим часть мощности, расходуемой на нагрев зонда, равную произведению полной теплоемкости зонда на скорость изменения средней температуры зонда:

$$W_3(i) = C_{Pt}(T(i))m\dot{T}(i), \quad (4.3)$$

где  $m$  – масса зонда, рассчитанная по геометрии зонда,  $C_{Pt}$  – удельная теплоемкость платины.

В свою очередь, удельная теплоемкость платины, а, следовательно, и полная теплоемкость зонда также зависит от температуры:

$$C_{Pt}(T) = -7 \cdot 10^{-6}T^2 + 3.1 \cdot 10^{-2}T + 131.82 \text{ Дж/кг} \quad (4.4)$$

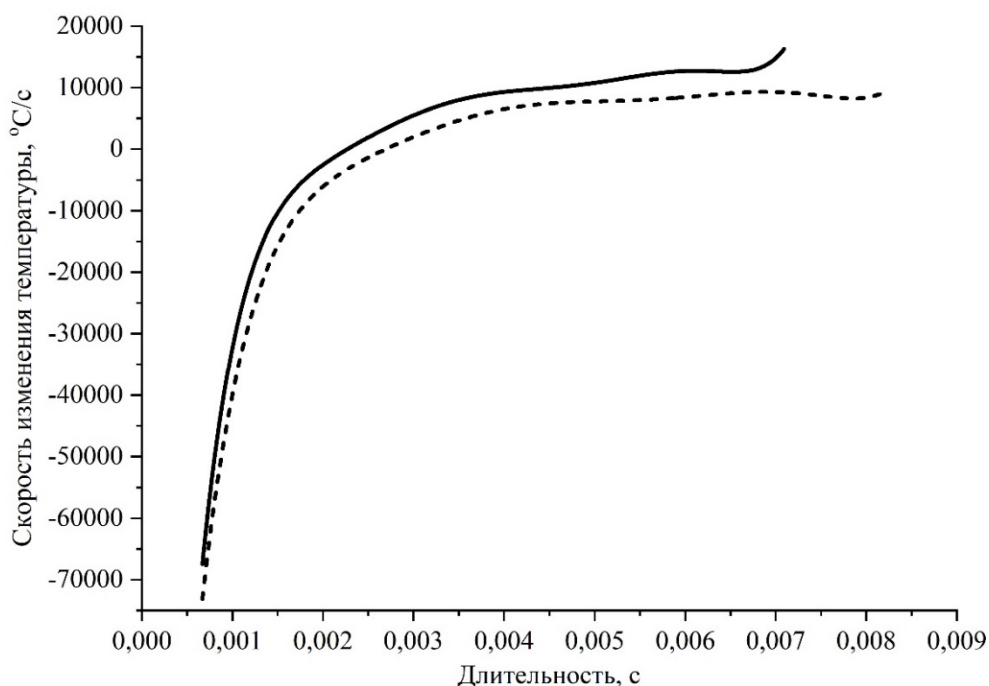


Рисунок 4.3. Зависимость скорости изменения температуры от времени нагрева для сухого (сплошная линия) и обводненного (пунктирная линия) образцов *n*-гексадекана из рисунка 4.1.

Полином получен на основе справочных данных В.Е. Зиновьева [79]. Данные для полной теплоемкости согласуются с расчётными с погрешностью в 5%, при этом не учитывались концевые эффекты. Для определения скорости изменения температуры была произведена аппроксимация термограмм нагрева двух образцов

и получены полиномы 5-й степени при помощи метода наименьших квадратов для каждой линии нагрева.

По этим полиномам можно определить скорость изменения температуры (рисунок 4.3). Полученные данные подставлены в формулу для расчета тепловой мощности, рассеиваемой с поверхности зонда в среду (рисунок 4.4):

$$W_{cp}(i) = I^2 R_3(i) - C_{Pt}(T) m \dot{T}(i) \quad (4.5)$$

Из рисунка 4.3 видно, что обводненный образец остывает значительно быстрее. Следствием этого является увеличение длительности нагрева для обводненного образца. Также наблюдается уменьшение скорости нагрева вблизи заданной температуры для обводненного образца относительно сухого образца.

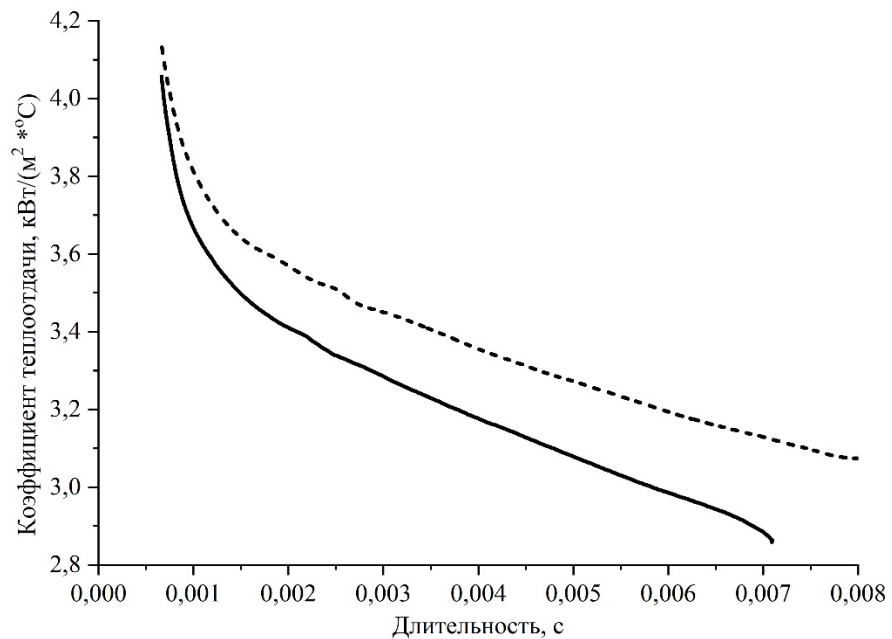


Рисунок 4.4. Зависимость коэффициента теплоотдачи от времени нагрева зонда на втором импульсе для сухого  $K_C(t)$  (сплошная линия) и обводненного  $K_B(t)$  (пунктирная линия) образцов без компенсации.

Тепловой поток в среду определяется с учетом значения площади поверхности зонда  $S$ :

$$q_{cp}(i) = W_{cp}(i)/S \quad (4.6)$$

Коэффициент теплоотдачи рассчитывается по формуле:

$$K(i) = \frac{q_{cp}(i)}{\Delta T(i)} \quad (4.7)$$

$K_B$  – коэффициент теплоотдачи для обводненного образца,  $K_C$  – коэффициент теплоотдачи, для сухого образца.

Из рисунка 4.4 видно, что коэффициент теплоотдачи зависит от времени и для обводненного образца больше, чем для сухого на всем участке нагрева, также видно, что кривые ведут себя подобным образом.

### 4.3. Компенсационный метод

Исследование образцов с одинаковым током в цепи зонда на первом импульсе и разными токами на втором импульсе показало, что можно подобрать такой ток для сухого образца, при котором кривая нагрева на втором импульсе будет близка к кривой нагрева для обводненного образца [13, 17, 19].

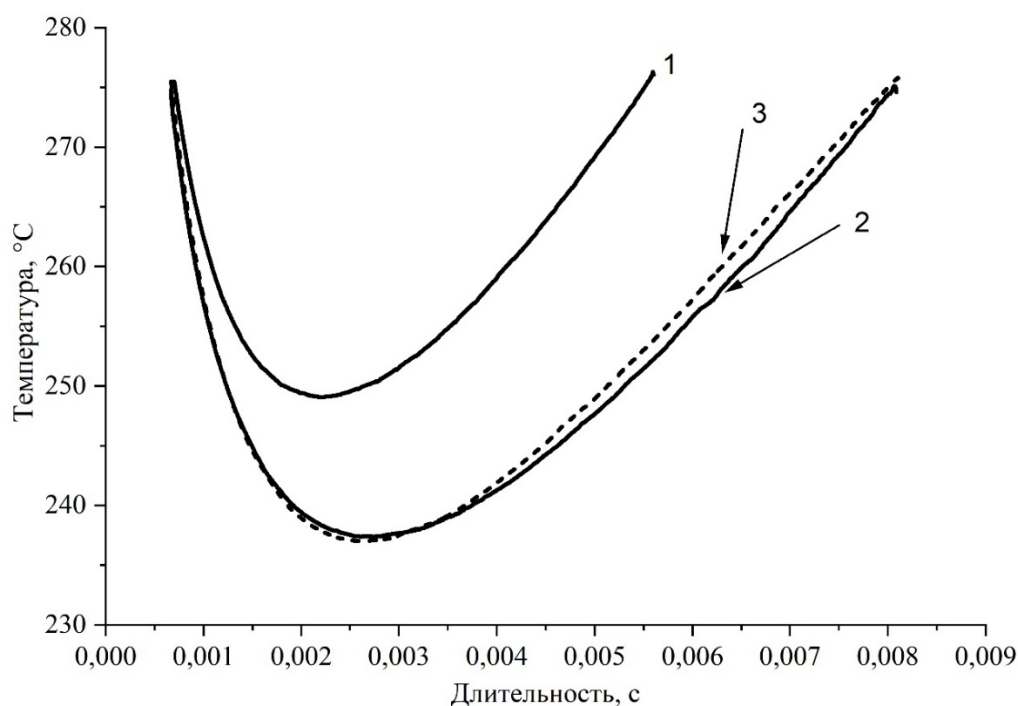


Рисунок 4.5. Термограммы нагрева зонда с разным током для сухого (1, 2) и обводненного (3) образцов *n*-гексадекана при компенсации температурных различий снижением тока нагрева для сухого образца (1 – 0,619 А, 2 – 0,589 А, 3 – 0,619 А).

Компенсационная методика проводилась в автоматическом режиме с помощью специально написанного программного обеспечения. Автоподбор тока

позволил осуществить выбор достаточно близких температурно-временных условий нагрева.

Таким образом получен рисунок 4.5, где линия 1 – сухой образец при токе 0,619 А, кривая 2 – сухой образец при токе 0,589 А, кривая 3 – обводненный образец при токе 0,619 А.

Результаты расчетов коэффициента теплоотдачи, соответствующие термограммам рисунка 4.5, показаны на рисунке 4.6, где видно, что кривые 2 и 3 подобны. Обозначение кривых по номерам аналогично рисунку 4.5.

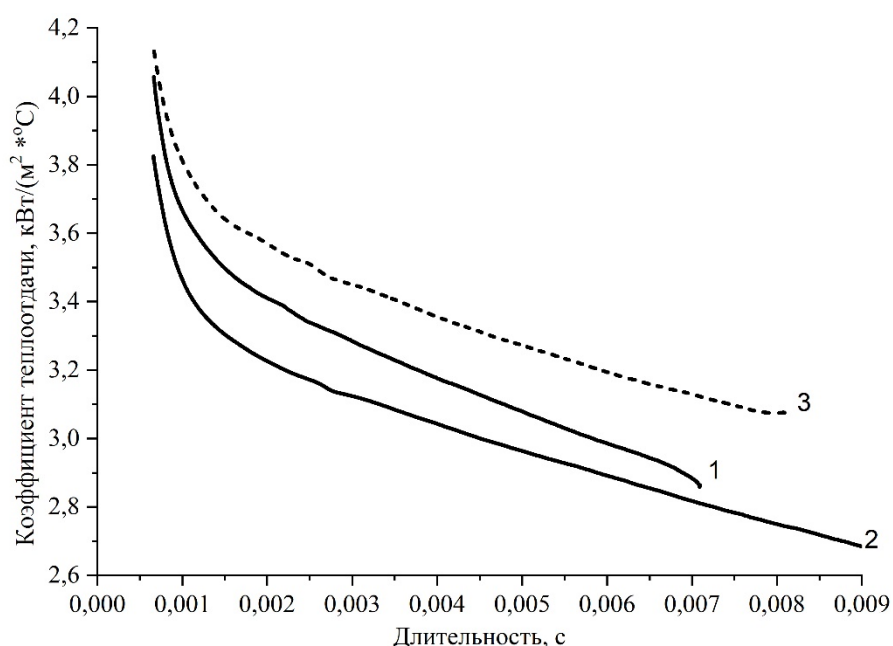


Рисунок 4.6. Изменение во времени коэффициента теплоотдачи для обводненного (3) и сухого (1, 2) образцов *n*-гексадекана до (1) и после (2) компенсации температурно-временных условий нагрева. Видно подобие кривых 2 и 3 после процедуры компенсации.

Отношение «мгновенных» коэффициентов теплоотдачи зонда к обводненному и сухому образцам после процедуры компенсации практически не зависит от времени (рисунок 4.7). Таким образом, экспериментально выявлена характеристика нестационарного процесса теплообмена на втором импульсе нагрева зонда, практически не зависящая от времени. Для средних значений относительного коэффициента теплоотдачи (СОКТ) обводненного *n*-гексадекана к сухому существует значение температуры начала увеличения теплоотдачи (260°С на рисунке 4.8).

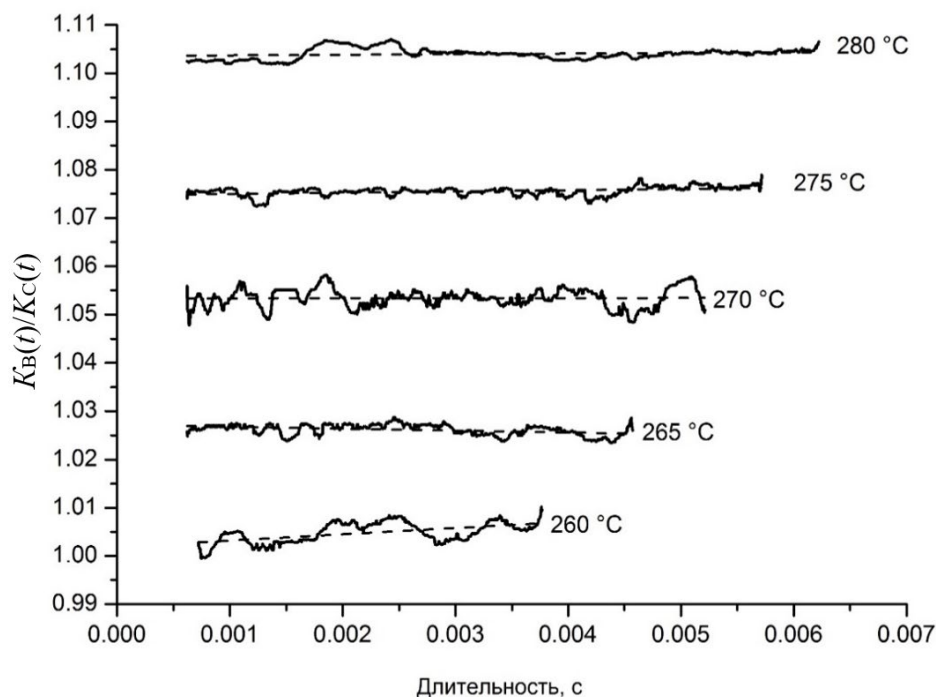


Рисунок 4.7. Зависимость отношения коэффициентов «мгновенной» теплоотдачи  $K_B(t)/K_C(t)$  зонда к обводненному и сухому образцам *n*-гексадекана от времени при разных температурах нагрева зонда. Пунктирной линией обозначено среднее значение отношения коэффициентов теплоотдачи. Слабая зависимость от времени для значения температуры 260 °C объясняется ошибками компенсации.

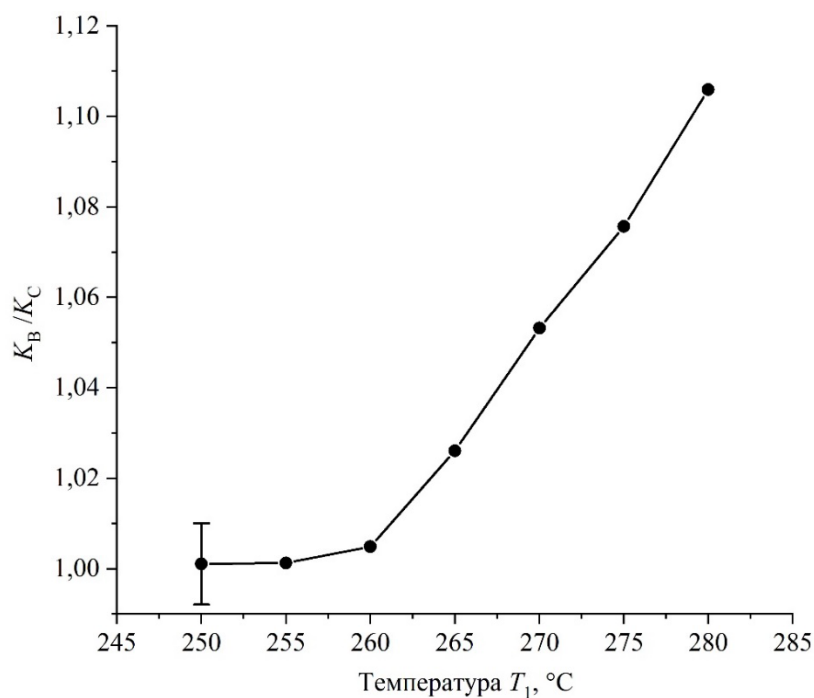


Рисунок 4.8. Температурная зависимость СОКТ  $K_B/K_C$  зонда к образцам обводненного и сухого *n*-гексадекана

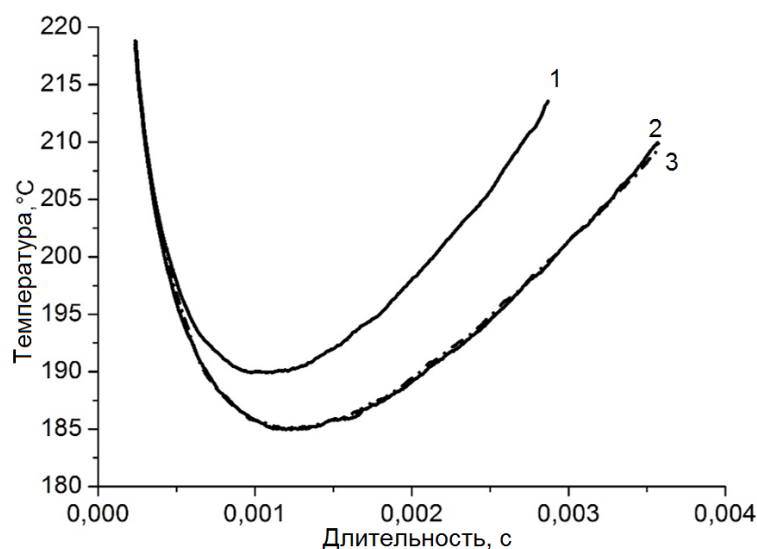


Рисунок 4.9. Термограммы нагрева зонда для сухого (1,2) и обводненного (3) образцов *n*-декана при разном значении тока (1 – 0,53 А, 2 – 0,51 А, 3 – 0,53 А).

Для подтверждения этого утверждения были проведены эксперименты с другими углеводородами: *n*-гексан и *n*-декан. Эффект влияния влаги проявляет себя схожим образом (рисунки 4.9, 4.10). Для всех исследуемых углеводородов можно подобрать такой ток, чтобы мгновенная температура для обводненного образца при большем токе на втором импульсе нагрева была близка к мгновенной температуре для сухого образца при меньшем токе на втором импульсе нагрева.

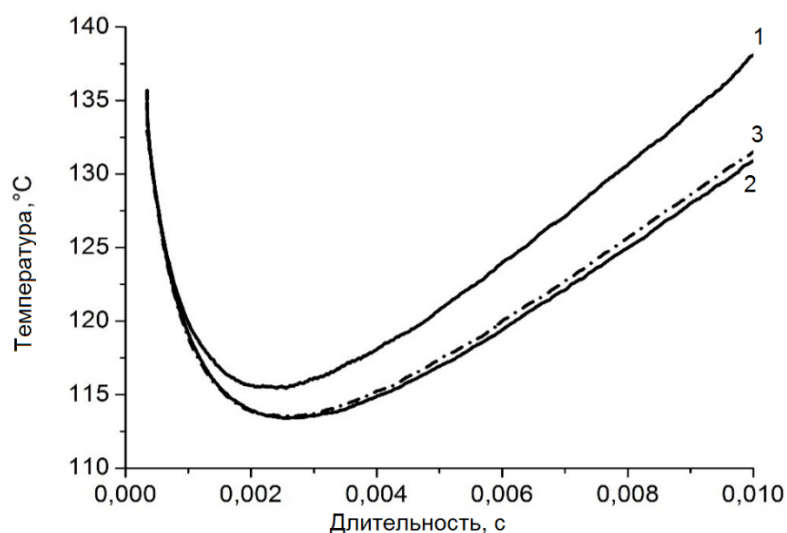


Рисунок 4.10. Термограммы нагрева зонда для сухого (1, 2) и обводненного (3) образцов *n*-гексана при разном значении тока (1 – 0,46 А, 2 – 0,43 А, 3 – 0,46 А).

Поведение кривых коэффициента теплоотдачи на *n*-гексане и *n*-декане схоже с его поведением на *n*-гексадекане (рисунки 4.11, 4.12). Отношение коэффициентов теплоотдачи для *n*-декана и *n*-гексана также имеют сходства с отношением для *n*-гексадекана (рисунки 4.13, 4.14).

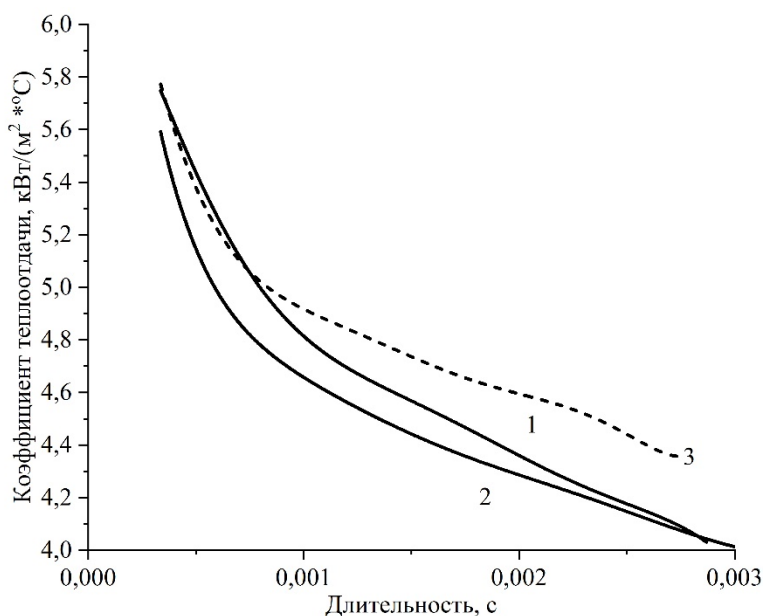


Рисунок 4.11. Изменение во времени коэффициентов теплоотдачи для обводненного (3) и сухого (1, 2) образцов *n*-декана до (1) и после (2) компенсации температурно-временных условий нагрева зонда.

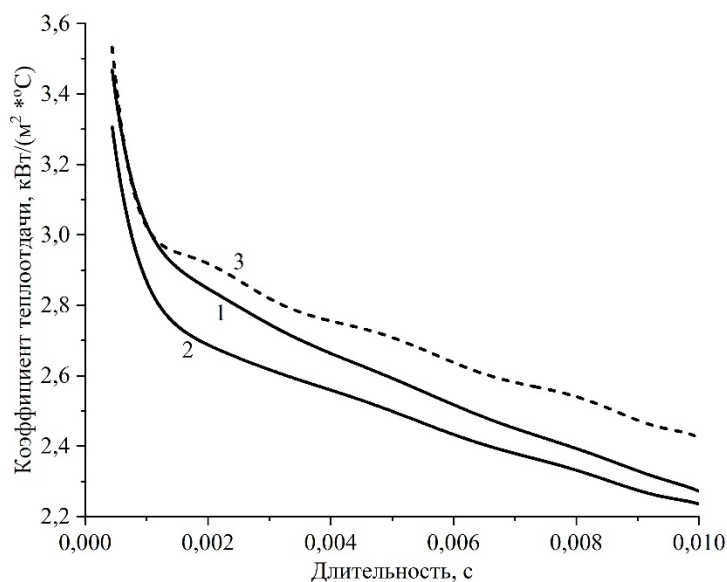


Рисунок 4.12. Изменение во времени коэффициентов теплоотдачи обводненного (3) и сухого (1, 2) образцов *n*-гексана до (1) и после (2) компенсации температурно-временных условий нагрева зонда.



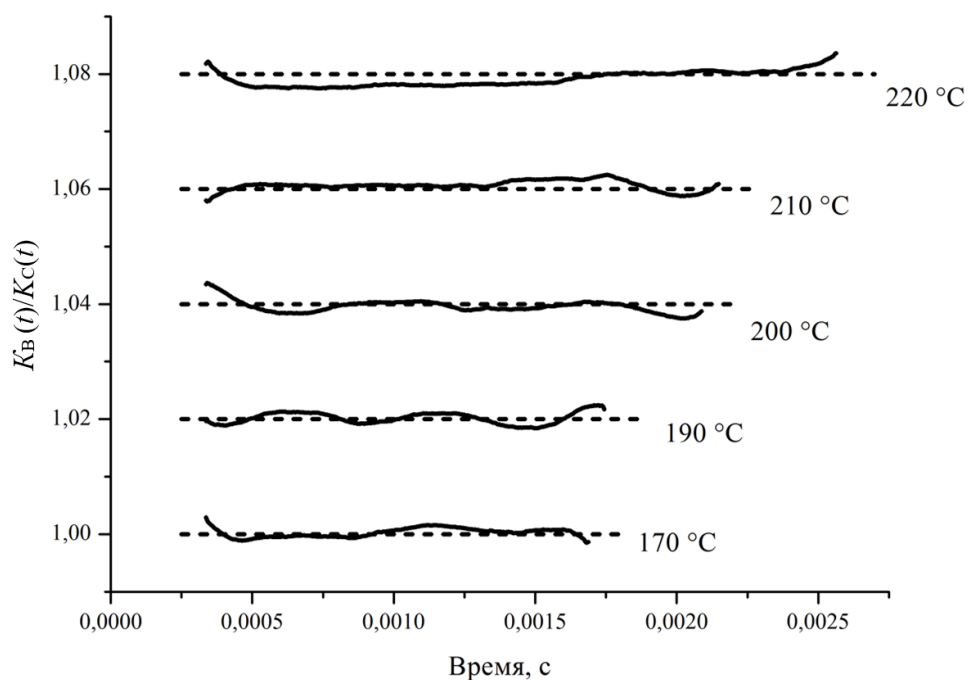


Рисунок 4.13. Зависимость отношения «мгновенных» значений коэффициентов теплоотдачи  $K_B(t)/K_C(t)$  для *n*-декана от времени. Пунктирной линией обозначено среднее значение отношения коэффициентов теплоотдачи.

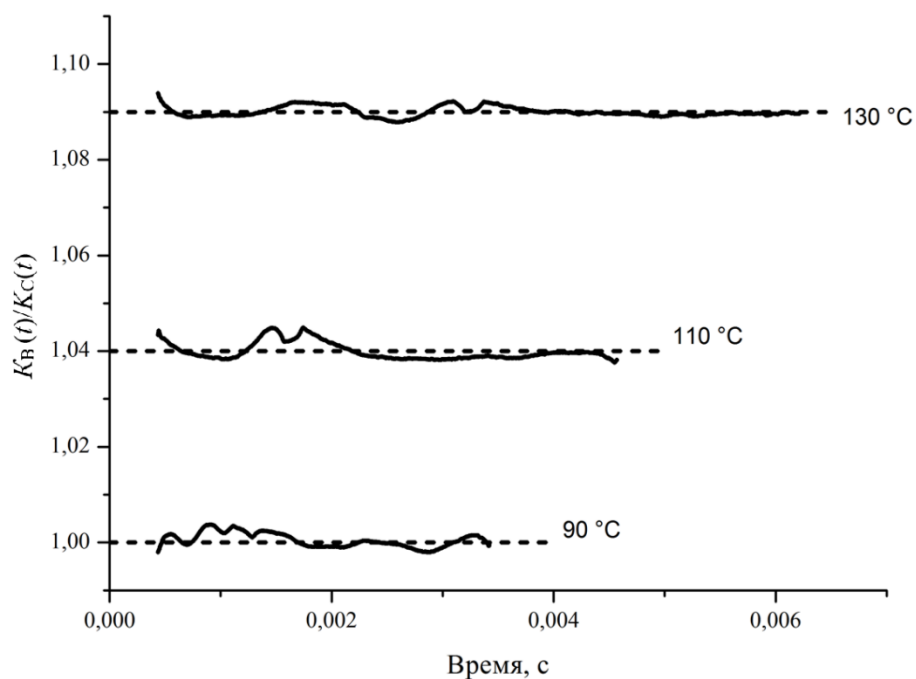


Рисунок 4.14. Зависимость отношения мгновенных значений коэффициента теплоотдачи  $K_B(t)/K_C(t)$  для *n*-гексана от времени. Пунктирной линией обозначено среднее значение отношения коэффициентов теплоотдачи.

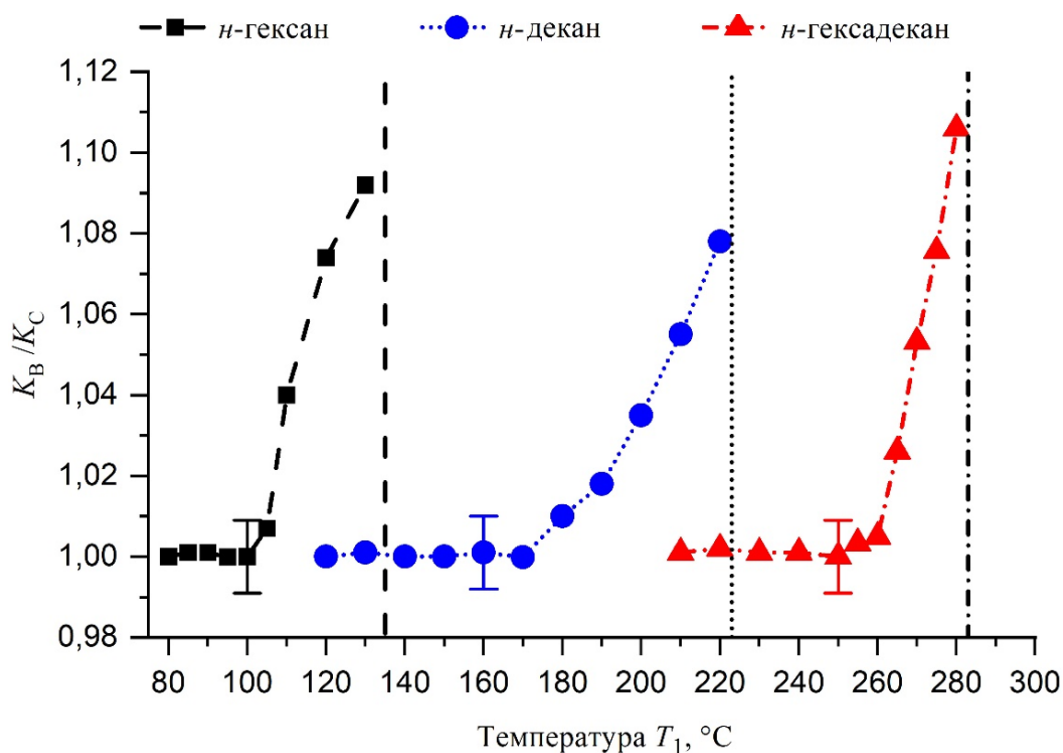


Рисунок 4.15. Температурные зависимости СОКТ  $K_B/K_C$  обводненных и сухих образцов *n*-гексана, *n*-декана, *n*-гексадекана в заданных температурно-временных условиях.

Вертикальными линиями обозначены значения температуры вскипания обводненного образца.

Из рисунка 4.15 следует, что вода влияет схожим образом на теплоотдачу зонда к различным углеводородным жидкостям, а увеличение теплоотдачи начинает проявляться с определенного значения температуры: *n*-гексан – 110 °C, *n*-декан – 180 °C, *n*-гексадекан – 260 °C.

#### 4.4. Влияние давления

Исследовано влияние давления в диапазоне от 81 кПа до 1 МПа. На рисунках 4.16-4.18 представлены графики влияния давления на термограммы обводненного и сухого *n*-гексадекана, *n*-декана и *n*-гексана. Незначительное увеличение давления сильно сказывается на характере нестационарного теплообмена нагретого зонда с жидкостью. Увеличение давления выше 200 кПа нивелирует влияние влаги в данных температурных условиях у всех трех углеводородов.

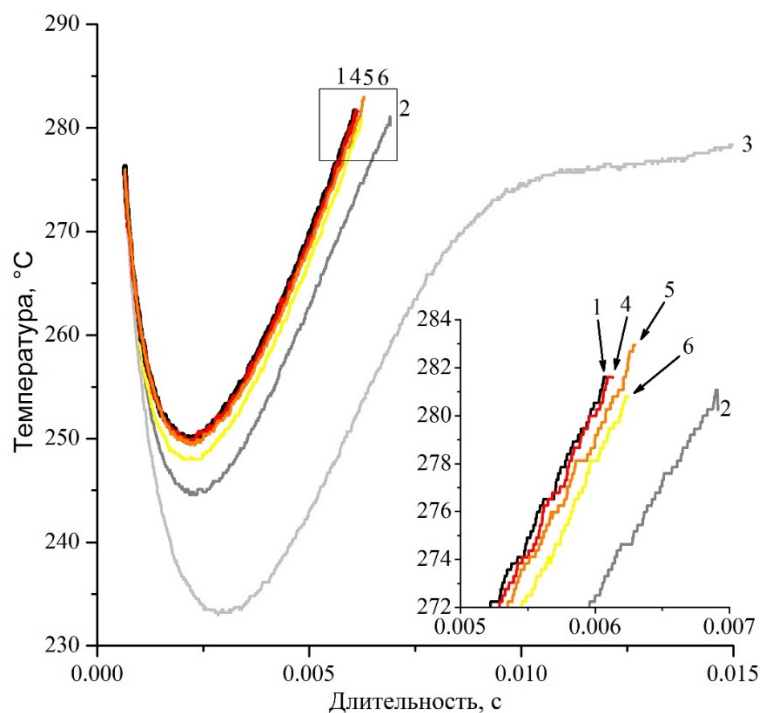


Рисунок 4.16. Влияние давления на термограммы обводненного и сухого *n*-гексадекана при одинаковых условиях нагрева (1, 2, 3 – обводненные образцы, 4, 5, 6 – сухие образцы. 1, 4 – при 117 кПа, 2, 5 – при 134 кПа, 3, 6 – при 212 кПа)

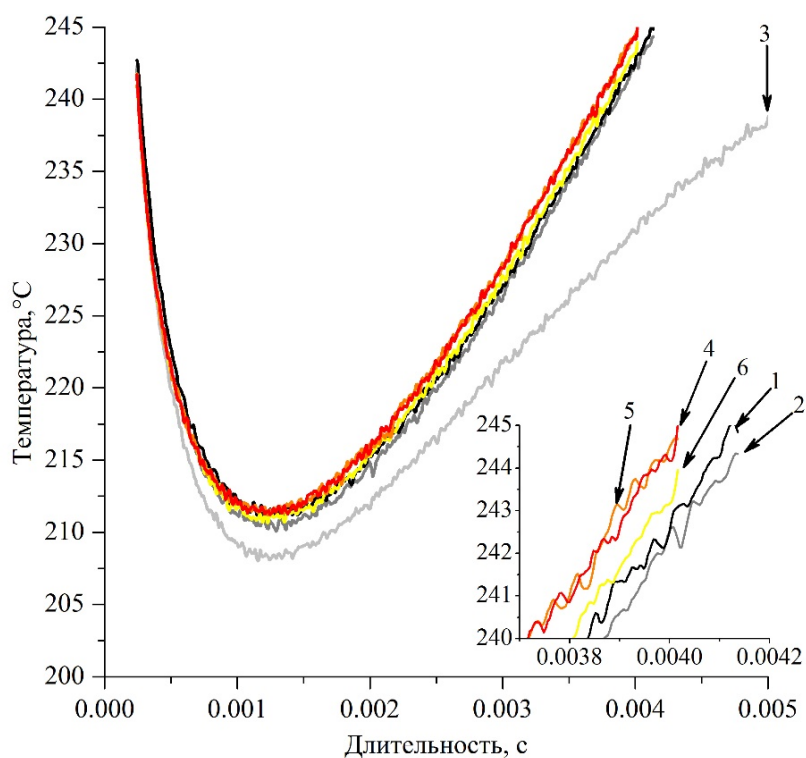


Рисунок 4.17. Влияние давления на термограммы нагрева зонда в образцах обводненного и сухого *n*-декана при одинаковых условиях нагрева (1, 2, 3 – обводненные образцы, 4, 5, 6 – сухие образцы. 1, 4 – при 202 кПа, 2, 5 – при 304 кПа, 3, 6 – при 405 кПа)

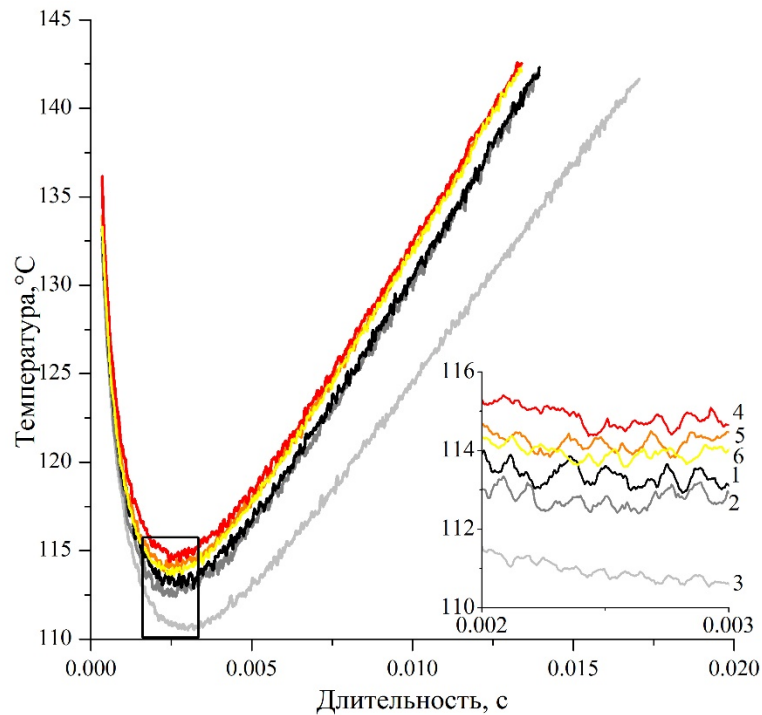


Рисунок 4.18. Влияние давления на термограммы нагрева зонда в образцах обводненного и сухого *n*-гексана при одинаковых условиях нагрева (1, 2, 3 – обводненные образцы, 4, 5, 6 – сухие образцы. 1, 4 – при 100 кПа, 2, 5 – при 202 кПа, 3, 6 – при 304 кПа)

При определенном давлении эффект влияния влаги полностью пропадает [18]. Это характерно для всех исследуемых углеводородов. На рисунке 4.19 при давлении в 214 кПа влияние влаги на теплообмен еще значительное, также существует различие по температуре вскипания (обводненный образец при данных условиях вскипает). В качестве примера, на рисунке 4.20 при давлении в 700 кПа показан момент вскипания обводненного и сухого *n*-гексадекана. При этом давлении образцы *n*-гексадекана неотличимы, эффект влияния влаги полностью исчезает.

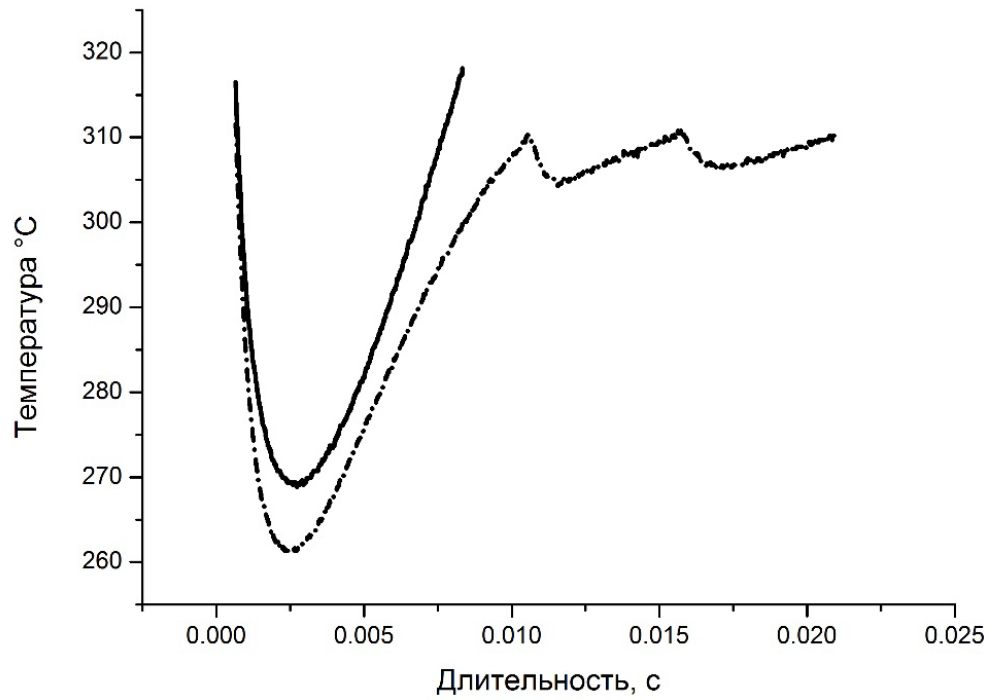


Рисунок 4.19. Термограммы нагрева зонда в образцах обводненного (пунктирная линия) и сухого (сплошная линия) *n*-гексадекана при давлении в 214 кПа.

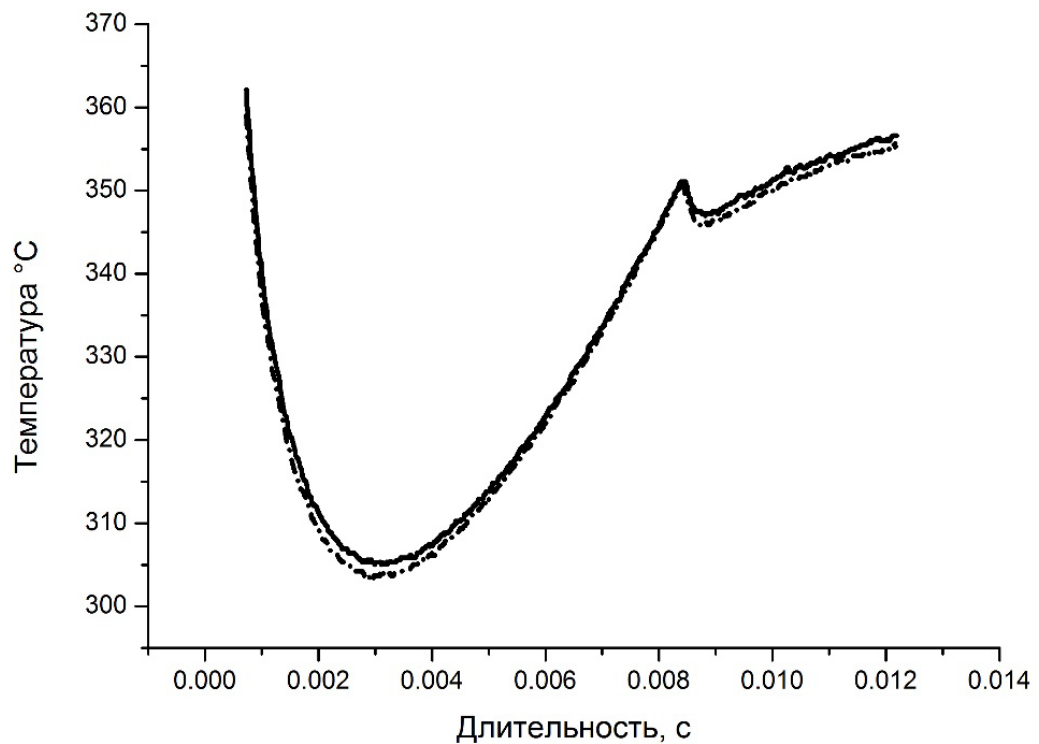


Рисунок 4.20. Термограммы нагрева зонда с аномалией вскипания для обводненного (пунктирная линия) и сухого (сплошная линия) *n*-гексадекана при давлении в 700 кПа.

При рассмотрении отношений значения коэффициента теплоотдачи обводненного и сухого образцов *n*-гексадекана от времени нагрева видно, что эти

отношения с учетом погрешностей эксперимента слабо зависят от времени (рисунок 4.21). Однако, повышение давления в значительной степени уменьшает среднее значение отношения коэффициента теплопереноса обводненного и сухого образцов *n*-гексадекана, что хорошо видно на рисунке 4.22. Также видно, что при давлении около 700 кПа влияние влаги на теплообмен практически исчезает. Аналогичные эффекты наблюдаются на *n*-гексане и *n*-декане. По отношению коэффициентов теплоотдачи обводненного углеводорода к сухому можно определить давление, при котором эффекты влияния влаги перестают разрешаться при данных условиях нагрева. Из рисунков 4.23, 4.24 следует, что подавление влияния влаги на увеличение теплообмена для *n*-декана наблюдается при давлении около 300 кПа, а для *n*-гексана - около 200 кПа.

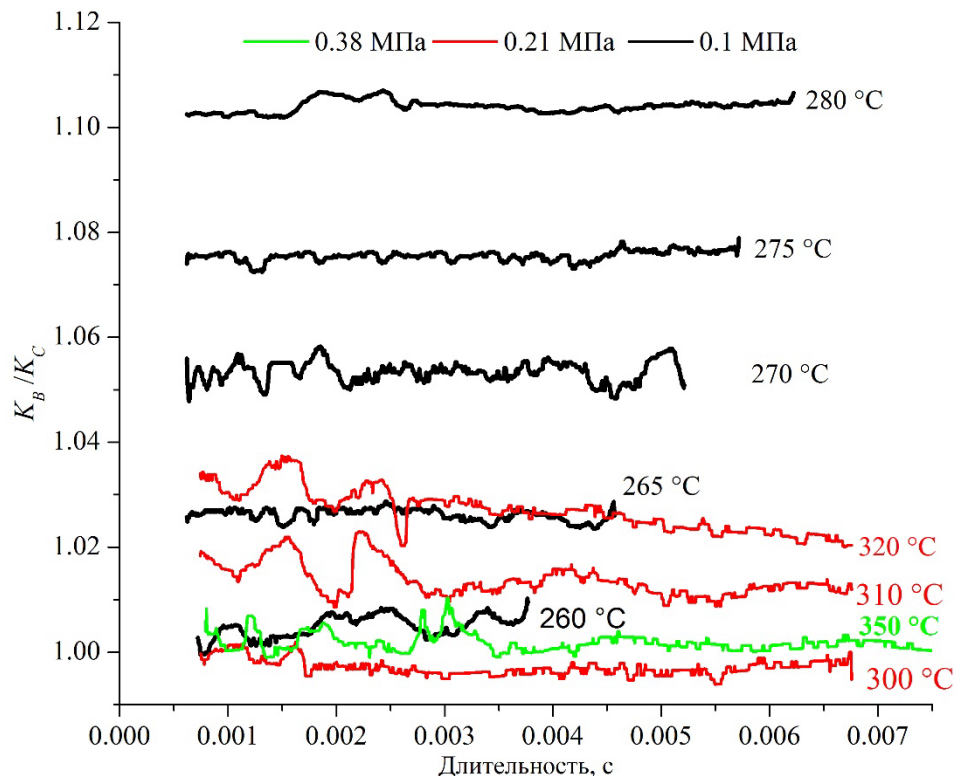


Рисунок 4.21. Отношение «мгновенных» значений коэффициента теплоотдачи  $K_B(t)/K_C(t)$  для обводненного и сухого образцов *n*-гексадекана в заданных температурно-временных условиях при различном давлении и температуре.

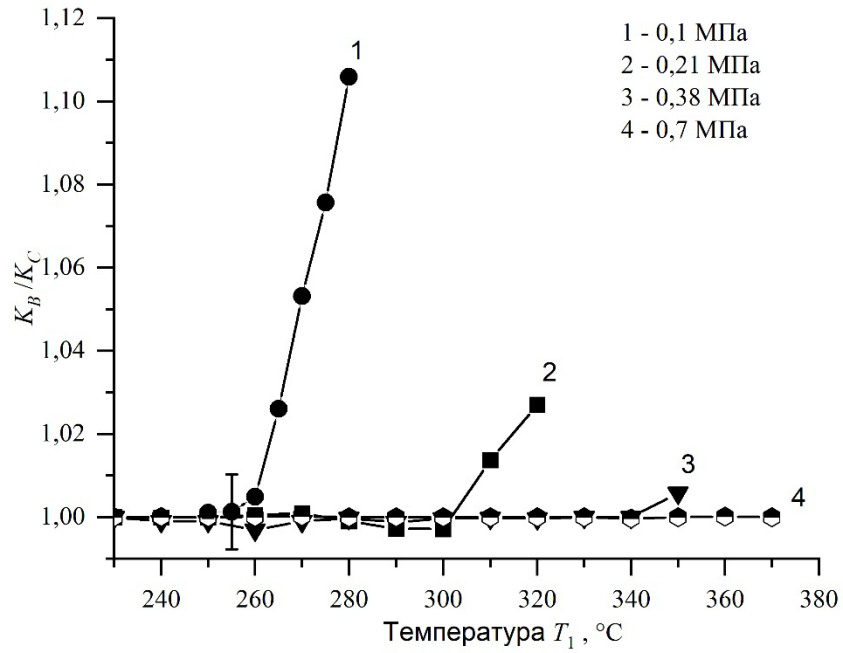


Рисунок 4.22. Температурная зависимость СОКТ  $K_B/K_C$  обводненного и сухого образцов *n*-гексадекана в заданных температурно-временных условиях при различном давлении

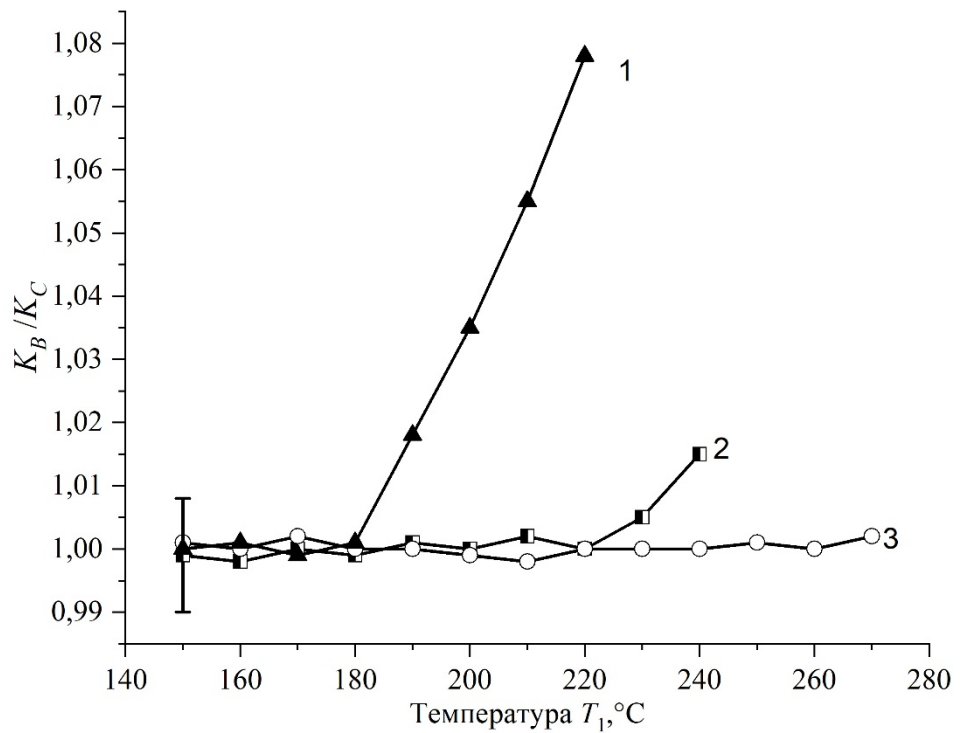


Рисунок 4.23. Температурная зависимость СОКТ  $K_B/K_C$  обводненного и сухого образцов *n*-декана в заданных температурно-временных условиях при различном давлении (1 - 0,1 МПа, 2 – 0,2 МПа, 3 – 0,3 МПа)

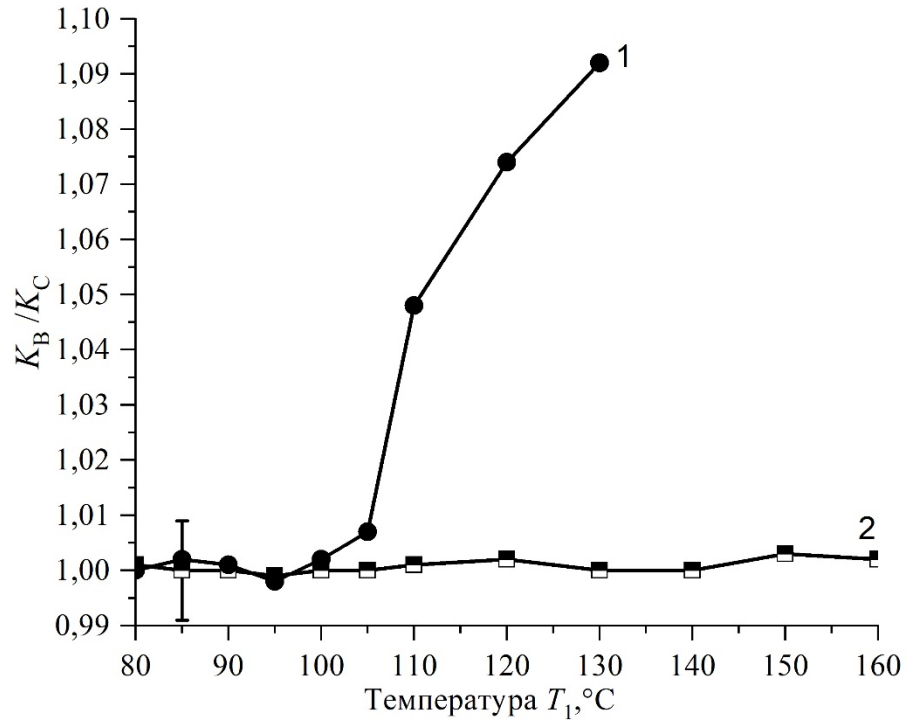


Рисунок 4.24. Температурная зависимость СОКТ  $K_B/K_C$  обводненного и сухого образцов *n*-гексана в заданных температурно-временных условиях при различном давлении (1 - 0,1 МПа, 2 – 0,2 МПа)

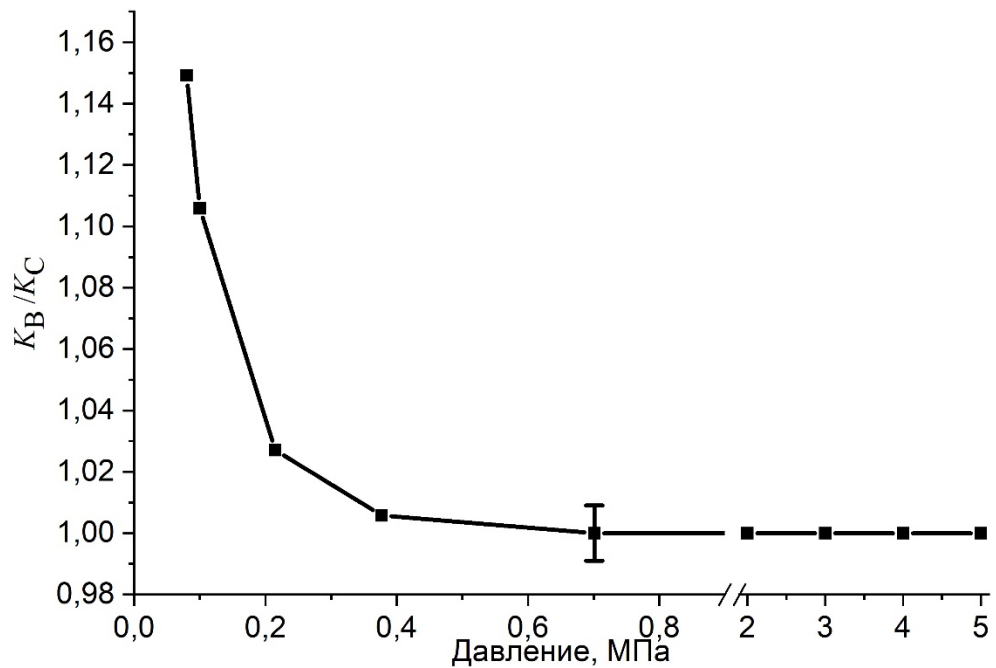


Рисунок 4.25. Влияние давления и разряжения на СОКТ  $K_B/K_C$  для образцов *n*-гексадекана вблизи температуры вскипания обводненного образца.

Если оценивать влияние влаги на теплоотдачу с поверхности зонда вблизи температуры вскипания обводненного образца относительно приложенного



давления, то можно отметить закономерное уменьшение отношения  $K_B / K_C$  во всем диапазоне давления, включая участок разряжения (рисунок 4.25). Изменение давления в сторону увеличения уменьшает эффект влияния воды на теплообмен. Создание разряжения в образце усиливает эффект влияния воды [18].

#### 4.5. Обсуждение результатов

Ранее в серии опытов по изучению кратковременной термоустойчивости энергетических масел был обнаружен тепловой режим, исключительно чувствительный к малым добавкам влаги, включая ее следовые количества [82]. Суть режима состояла в быстром нагреве микроколичества вещества до температуры, близкой к температуре его спонтанного вскипания при заданном давлении [83] и поддержании достигнутого температурного уровня в течение определенного отрезка времени (единицы-десятки мс). Обеспечение достаточной продолжительности поддержания перегретого состояния масла играло ключевую роль в плане проявления релаксационных процессов (терморазрушение, спонтанное вскипание) [84].

Развитие исследований в данной работе стало возможным благодаря увеличению диапазона измерений, разрешающей способности аппаратуры и разработке методики измерений относительного коэффициента теплоотдачи в нестационарных условиях нагрева. В итоге, стало возможным количественное сравнение теплового отклика образцов углеводов со следовыми значениями влагосодержания.

В качестве первого шага, был осуществлен переход к двухкомпонентной системе «пределный углеводород/влага». Содержание влаги изменялось от 5 ppm (сухой образец) до 30 ppm (обводненный образец). Углеводороды были выбраны таким образом, чтобы значения их температуры спонтанного вскипания при атмосферном давлении были как ниже, так и выше соответствующего значения для воды, см. подробнее в [14]. В итоге, для двухкомпонентных систем был получен ярко выраженный пороговый эффект интенсификации теплообмена перед вскипанием образца. Повышение коэффициента теплопереноса составило 10%.

Была высказана гипотеза, что эффект связан с обусловленной кластерами влаги «structural or phase rearrangement in the two-component system», предшествующей началу вскипания [14].

Для проверки гипотезы, в данной работе изучены те же системы, но при значениях давления как ниже, так и выше атмосферного значения (а также выше критического давления основного вещества). Выбор давления, как дополнительного параметра исследования, обусловлен тем обстоятельством, что именно этот параметр оказывает сильное влияние на условия спонтанного вскипания, см. классические работы [85-87]. Полученные результаты показывают эффект подавления наблюдавшегося при нормальных условиях явления интенсификации теплообмена перед вскипанием.

Известные исследования [Приложение А] механизма растворения водяного пара в углеводородах, помимо собственно растворения, показывают кластерный характер распределения некоторой части абсорбированной влаги. Доля кластерных включений зависит от температуры и давления. Технологические датчики содержания влаги часто калибруют в единицах так называемой «активности воды», которая отражает содержание влаги в кластерах, флокулах, эмульсиях и других образованиях так называемой «свободной воды», в отличие от истинно растворенной. Известно, что именно по показателю «активности воды» судят, в первом приближении, о пригодности топлив и масел для качественной и безопасной работы в технологических установках, например в двигателях, турбинах, трансформаторах и т.д. Малое содержание «свободной воды» значительно сильнее влияет на смазочные и электроизоляционные свойства масел, нежели такое же количество истинно растворенной воды. Очевидно, нарушения сплошности углеводородной жидкости при образовании кластеров существенно влияют на способность жидкости противостоять внешним воздействиям, особенно в экстремальных условиях. Можно предположить, что при перегреве жидкости в наших опытах, влага в малых концентрациях, содержащаяся в углеводородах в виде кластерных включений, порождает центры парообразования («зародыши»),

инициируя увеличение теплоотдачи с поверхности проволочного зонда и активируя вскипание основного вещества при более низкой температуре. Вероятно, повышение внешнего давления, сопровождающееся существенным увеличением размера критического пузырька, подавляет эти центры парообразования. В этой связи, наблюдаемый эффект увеличения теплоотдачи и снижения температуры вскипания при определенном давлении исчезает.

По отношению к результатам исследования кратковременной термоустойчивости энергетических масел с микродобавками воды [8] получены количественные характеристики процесса интенсификации переноса тепла индивидуальными углеводородами с добавками воды при их импульсном нагреве. В частности, выяснено влияние параметров опыта – содержания влаги, давления и степени перегрева относительно линии равновесия жидкость-пар основной жидкости, на характерные черты процесса. Обнаружено два результата, которые трудно было предсказать заранее. Во-первых, это взаимосвязь порога проявления эффекта с температурой достижимого перегрева углеводорода, вне зависимости от характерной температуры фазового перехода в воде. Во-вторых, это чрезвычайно сильная зависимость проявления эффекта от приведенного давления. Отметим, что из актуальных параметров только температура равновесия жидкость-пар имеет сильную зависимость от давления в области его небольших приведенных значений.

Гипотезу о природе наблюдаемого явления логично связать с движением жидкости на микроуровне с нарушением ее сплошности. Движение инициируется кластерами воды при приближении температуры жидкости к температуре ее достижимого перегрева в тонком слое ( $10^{-5}$  м) с большими градиентами температуры ( $\sim 10^7$ - $10^8$  К/м) вблизи поверхности зонда. «Включение» микроконвекции предположительно обуславливает интенсификацию переноса тепла, относительное изменение которой существенно непропорционально влагосодержанию в объеме жидкости. Данный механизм интенсификации интересен в практическом плане, но пока не вошел в известные классификации методов повышения теплоотдачи к теплоносителям [88, 89].

## Глава 5. Практическое применение

Практическое применение методики проводилось на образцах турбинного масла с турбоагрегата Ново-Свердловской ТЭЦ. Образцы, предварительно осушенные силикагелем, имели влагосодержание порядка 4,4 ppm. Затем они были обводнены через паровую фазу до влагосодержания в 12,3 ppm, 19,6 ppm, 31,5 ppm при относительной влажности равной 100% при температуре 22°C. Здесь значение тока на первом импульсе было неизменным и равнялось 2,29 А, значение тока на втором импульсе также оставалось неизменным и было равно 0,65 А, начальное сопротивление зонда при температуре 25°C составляло  $R_0 = 1,38$  Ом, длина проволоочки измерялась по сопротивлению и равна 3,7 мм, ее диаметр составил около 20 мкм, оценочная измеряемая длина проволоки измерялась штангенциркулем, пересчитывалась по сопротивлению, и составила 3,5 мм.

Обводнение производилось на водяной бане, осушение – силикагелем. Результаты приведены для четырех образцов с содержанием влаги 4,4 ppm, 12,3 ppm, 19,6 ppm, 31,5 ppm.

Режимы нагрева приведены для трех сочетаний тока импульсов нагрева зонда:

- 1) Ток 1 импульса – 1,5А; Ток 2 импульса 0,5А.
- 2) Ток 1 импульса – 2,5А; Ток 2 импульса 0,5А.
- 3) Ток 1 импульса – 2,5А; Ток 2 импульса 0,7А.

На рисунке 5.1 показаны результаты определения температуры вскипания образцов масла в разных режимах нагрева. Изменение режима нагрева приводит к изменению абсолютных величин температуры вскипания масла. Однако относительные изменения температуры вскипания масла от его влагосодержания меняются незначительно.

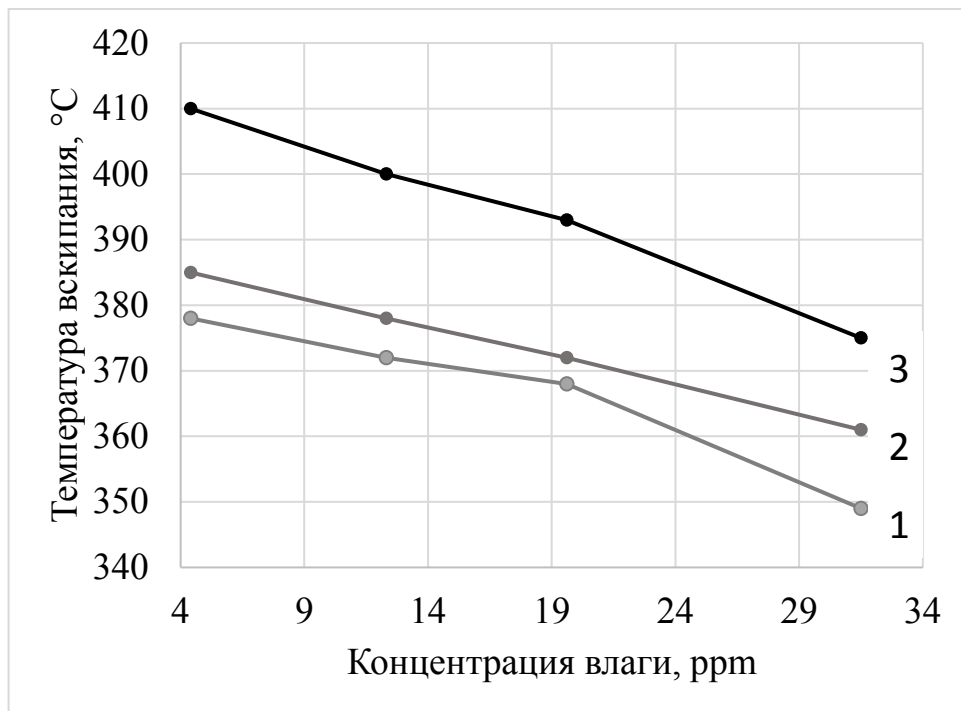


Рисунок 5.1. Зависимость значений температуры вскипания образцов масел от их влагосодержания и режима импульсного нагрева (1 - ток 1 импульса – 1,5 А, ток 2 импульса 0,5 А; 2 - ток 1 импульса – 2,5 А, ток 2 импульса 0,5 А; 3 - ток 1 импульса – 2,5 А, ток 2 импульса 0,7 А)

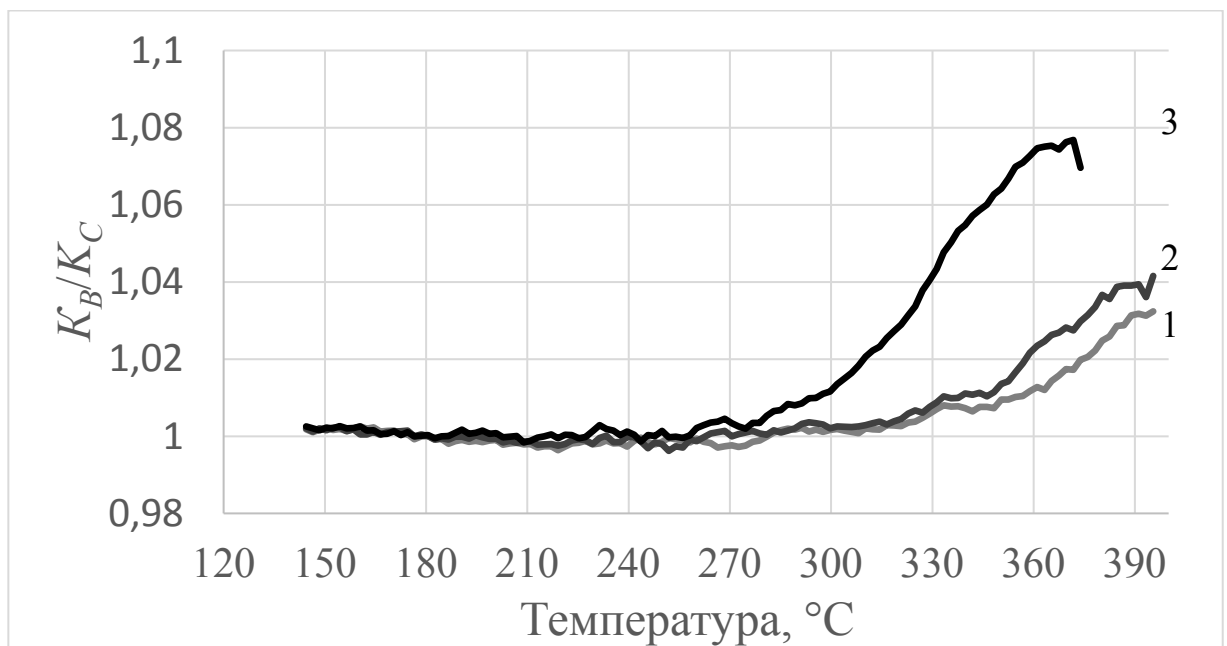


Рисунок 5.2. Относительное среднее приращение коэффициентов теплоотдачи масла при различных значениях влагосодержания (1 - 12,3 ppm, 2 - 19,6 ppm, 3 - 31,5 ppm) и температуры нагрева зонда относительно сухого образца (4,4 ppm).

На рисунке 5.2 демонстрируется относительное среднее значение коэффициента теплоотдачи для разных концентраций влаги по отношению к

осушенному маслу в зависимости от температуры нагрева зонда и влагосодержания образцов для 3-го режима. График демонстрирует хорошую чувствительность данного метода к влагосодержанию в маслах.

Патентом защищено схемотехническое решение двухканального измерительного блока [20], которое использовалось в приборе влагомера [17, 82]. Для управления прибором-влагомером было разработано программное обеспечение, позволяющее контролировать концентрацию влаги в технологических маслах. На рисунке 5.3 представлен внешний вид программы влагомера.

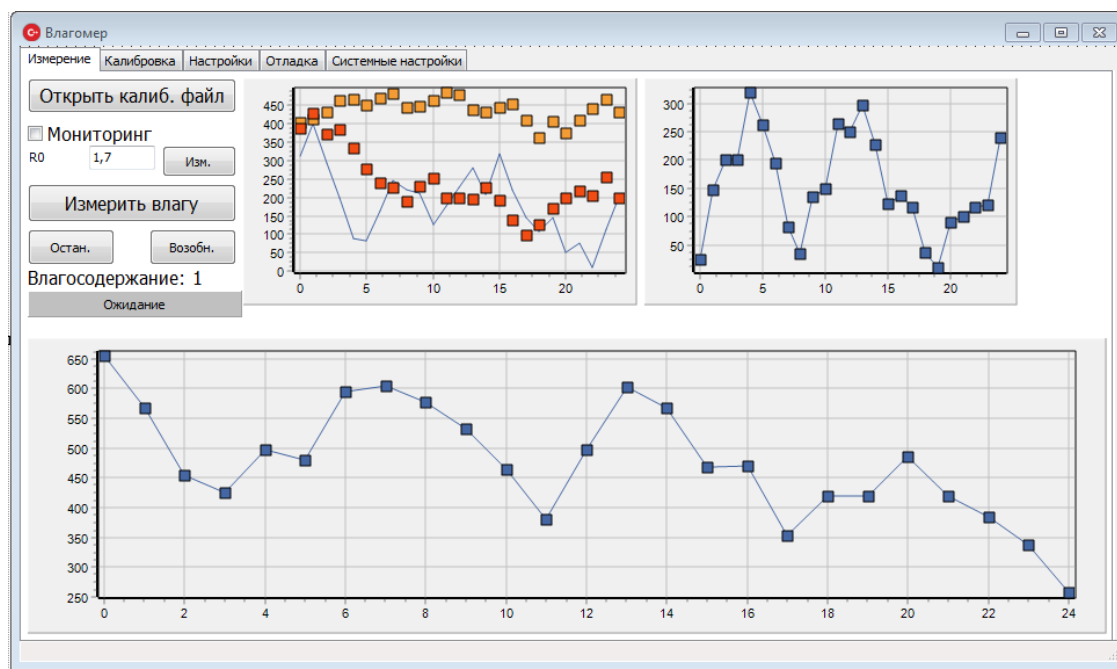


Рисунок 5.3. Внешний вид программы оператора влагомера.

При помощи данного программного обеспечения можно провести калибровку измеряемого масла и в дальнейшем, пользуясь этой калибровкой, определять влагосодержание в технологических маслах. Алгоритмы для определения концентрации влаги в исследуемой жидкости основаны на компенсационной методике и методике определения среднего относительного коэффициента теплоотдачи. Прибор прошел метрологические испытания и включен в реестр средств измерений.

## Заключение

Полученные результаты достигнуты благодаря развитию метода импульсного нагрева и разработке прибора и устройств измерительной части экспериментальной установки.

1. Разработан и апробирован метод относительных измерений температурной зависимости теплоотдачи импульсно нагреваемого зонда к диэлектрическим жидкостям с примесями, апробированный на образцах углеводородных жидкостей с примесью воды. Особенность разработанной методики заключается в возможности создавать близкие условия нагрева проволочного зонда в образцах исследуемых жидкостей с различной примесью воды. Задание необходимых температурно-временных условий обеспечивается за счет тонкой настройки тока нагрева зонда и повышенной чувствительности канала измерений. Получаемое отношение мало меняется от времени и может служить относительной характеристикой изменения интенсивности нестационарного теплообмена в образцах с близкими теплофизическими свойствами, но различными по содержанию примесей.

2. Для исследования влияния добавок воды в образцах углеводородных жидкостей была создана экспериментальная установка с двухимпульсным нагревом проволочного зонда, погруженного в исследуемую жидкость в ячейке камеры с регулируемым давлением. Возможности вновь разработанной установки позволили подбирать режимы нагрева для обеспечения измерения относительного коэффициента теплоотдачи зонда к исследуемой жидкости в близких температурно-временных условиях нагрева зонда. Установка позволяет нагревать проволочный зонд и удерживать температуру зонда вблизи заданного значения в течение нескольких миллисекунд в диапазоне температур от 100 до 400 °С с шагом по температуре в 0,5 градуса в диапазоне давлений до 5 МПа.

3. Разработаны и созданы средства автоматизации физического эксперимента для исследования теплоотдачи с поверхности импульсно-нагреваемого зонда к различным средам. Создано программное обеспечение для

автоматизации задания режимов периодического нагрева зонда в исследуемой среде и измерения его температуры во времени с повышенной чувствительностью. На основе получаемых массивов данных об изменении мощности нагрева в близких температурно-временных условиях нагрева зонда определяется температурная зависимость относительного коэффициента теплоотдачи в образцах углеводородных жидкостей. Выполнено структурированное сохранение результатов эксперимента и первичная обработка данных для сравнительного анализа.

4. С помощью вновь разработанной экспериментальной техники впервые дана количественная оценка явлению интенсификации нестационарного теплообмена в системе проволочный зонд – углеводородная жидкость с добавками воды при приближении температуры зонда к значению температуры вскипания жидкости. В качестве исследуемых образцов были взяты предельные углеводороды: н-гексан, н-декан и н-гексадекан. Температура кипения основного вещества при атмосферном давлении была ниже, выше и значительно выше значения температуры кипения воды. Было обнаружено, что незначительное увеличение влаги (до 0,004%) инициирует в заданных условиях нагрева и атмосферном давлении значительное увеличение теплового потока (до 10%) с поверхности зонда в изученных образцах углеводородных жидкостей. Этот эффект проявляется за несколько десятков градусов до значения температуры спонтанного вскипания основного вещества. Явление увеличения теплообмена перед вскипанием не наблюдается в чистых образцах углеводородов. Приложение внешнего давления (0,2–0,6 МПа) нивелирует влияние влаги и делает неразличимыми осушенный и обводненный образцы.

5. Показана применимость разработанного метода для влагометрии промышленных масел. Разработаны алгоритмы и прикладная программа для влагомера промышленных масел ВТИ-118 (совместно с НВФ "ЭкспрессТермоКонтроль"). Прибор прошел метрологические испытания и включен в государственный реестр средств измерений РФ (№75066-19).



### **Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.**

Продолжение исследований явления интенсификации теплообмена в системе диэлектрическая жидкость с примесями – импульсно нагреваемый зонд возможно по нескольким направлениям.

1. Разработка методики исследования динамической релаксации относительного коэффициента теплоотдачи в системе при быстром изменении давления в образце. Потребуется модернизация установки для контролируемого изменения давления со скоростью не менее 1 МПа/с по сравнению с имеющимся 0,1 МПа/с. Кроме того, будет необходимо увеличить частоту измерений коэффициента теплоотдачи и синхронизировать скачок давления с измерениями.
2. Разработка методики исследования влияния добавок нейтральных газов (например, CO<sub>2</sub>) на изменение относительного коэффициента теплоотдачи в системе в зависимости от давления и температуры зонда. Потребуется разработать оборудование для контролируемой добавки газа в измерительную ячейку. Сопоставление результатов с результатами настоящей работы позволит проверить гипотезу «включения» микроконвекции в определенных условиях нарушения сплошности жидкости в тонком пристеночном слое.
3. Доработка аппаратуры и увеличение разрешающей способности измерительной части для исследований изменения коэффициента теплоотдачи в окрестности критической точки основной жидкости. Результатом работы могут быть новые данные об особенностях теплообмена в неравновесной системе вблизи критической точки жидкости.

## Список сокращений и условных обозначений

$t$  – время

$I$  – ток

$T$  – температура

$T^*$  – температура вскипания

$R$  – сопротивление

ppm – миллионная доля

$W$  – электрическая или тепловая мощность

$q$  – тепловой поток

$\alpha$  – коэффициент конвективной теплоотдачи в численной модели

$\beta$  – термический коэффициент сопротивления проволоки зонда (платина)

$\dot{T}$  – скорость изменения температуры

$C$  – удельная теплоемкость

$m$  – масса

$S$  – площадь

$i$  – индекс экспериментально измеренного значения

$K$  – коэффициент теплоотдачи в законе Ньютона-Рихмана

Надстрочные индексы относятся:

\* – к температуре вскипания в зондовых методах

Подстрочные индексы относятся:

pl – к температуре термостабилизации зонда

B – к характеристикам обводненного образца

S – к характеристикам сухого образца

0 – к начальному состоянию

Pt – к платине

ср – к среде

з – к зонду

Принятые сокращения

СОКТ – средний относительный коэффициент теплоотдачи (зонда)

ТВУ – температурно-временные условия

ОУ – операционный усилитель

ОЧ – октановое число

КПД – коэффициент полезного действия

ПНР – устройство преобразования напряжения разбаланса

УИП – управляемый источник питания

ОЗУ – оперативное запоминающее устройство

ЦАП – цифро-аналоговый преобразователь

АЦП – аналогово-цифровой преобразователь

ПК – персональный компьютер

АМУХ – аналоговый мультиплексор

МК – микроконтроллер

## Список литературы

1. Филиппов, Л.П. Исследование теплопроводности жидкостей / Л.П. Филиппов. - М.: Московский Университет, 1970. – 312 с.
2. Скрипов, В.П. Метастабильная жидкость / В.П. Скрипов. - М.: Из-во «Наука», 1972. – 312 с.
3. Ермаков, Г.В. Термодинамические свойства и кинетика вскипания перегретых жидкостей / Г.В. Ермаков. – Екатеринбург: УрО РАН, – 2002. – 272 с.
4. Буланов, Н.В. Взрывное вскипание диспергированных жидкостей / Н.В. Буланов. – Екатеринбург: Изд-во УрГУПС. – 2011. – 232 с.
5. Новиков, Н.В. Кинетика парообразования при импульсном перегреве растворов с нижней критической точкой расслаивания: дис. ... канд. физ.- мат. наук: 01.04.14 / Новиков Николай Валентинович. – Екатеринбург, 1994.
6. Высокоморная, О.В. Коагуляция, дробление и фрагментация капель жидкости в многофазных и многокомпонентных газопарокапельных средах / О.В. Высокоморная, С.С. Кропотова, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак. - Новосибирск: СО РАН, - 2021. – 532 с.
7. Яновский, Л.С. Энергоёмкие горючие для авиационных и ракетных двигателей / Л.С. Яновский. - М.: Физматлит, 2009. - 400 с.
8. Скрипов, П.В. Обнаружение летучих примесей в маслосистеме турбоагрегата методом импульсного теплового тестирования / П. В. Скрипов, В. А. Демин, В. В. Шангин, А. А. Старостин // Теплоэнергетика. – 2016. Т.6. – № 7. – С. 68-73.
9. Шангин, В.В. Влияние микроколичеств влаги на кратковременную термоустойчивость масел / В.В. Шангин, Д.В. Волосников, А.А. Старостин, П.В. Скрипов // Тепловые процессы в технике. – 2013. - Т.5. №9. - С. 424 – 432.

10. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения: Учеб. пособие под ред. Е.С. Платунова / Е.С. Платунов, И.В. Баранов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин - СПб.: СПбГУНиПТ, - 2010.

11. Assael, M.J. Historical Evolution of the Transient Hot-Wire Technique / M.J. Assael, K.D. Antoniadis, W.A. Wakeham // International Journal of Thermophysics. – 2010. – V. 31. - P. 1051-1072

12. Лукьянов, К.В., Импульсно-тепловой контроль летучих примесей в диэлектрических технологических жидкостях / К.В. Лукьянов, А.Н. Котов, А.А. Старостин // Датчики и системы. – 2014. – №10. – С. 46-49

13. Волосников, Д.В. Метод экспресс-контроля остаточного влагосодержания в нефтепродуктах по комплексу их тепловых свойств / Д.В. Волосников, Д.А. Галкин, К.В. Лукьянов, А.А. Старостин, В.В. Шангин // Вестник КНИТУ. – 2014. – №21. – С.93-96

14. Lukynov, K. V. Heat transfer under high-power heating of liquids. 4. The effect of water admixtures on the heat transfer in superheated hydrocarbons / K. V. Lukynov, A. A. Starostin, P. V. Skripov // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2017. – 106. – P. 657–665

15. Starostin, A.A. Investigation of not fully stable fluids by the method of controlled pulse heating. 4. Evaluation of PMMA thermophysical properties up to 673 K / A. A. Starostin, K. V. Luk'yanov, Aleksandr A. S., P. V. Skripov. Thermochimica Acta. – 2019. – 682. – P. 178416

16. Starostin, A. Digital device for thermophysical measurements by wire probe / A. Starostin, K. Luk'yanov, A. Kotov, P. V. Skripov, D. V. Volosnikov // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. – 1327 – P.012031

17. Lukianov, K.V. The effect of water traces on heat transfer in liquid hydrocarbons under pulse heating mode / K. V. Lukianov, A. N. Kotov, A. A. Starostin, P. V. Skripov // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. –1385. – P. 012057

18. Lukianov, K.V. Heat transfer enhancement in superheated hydrocarbons with traces of water: the effect of pressure / K. V. Lukianov, A. N. Kotov, A. A. Starostin, P. V. Skripov // *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*. – 2019. – 7(3). – P. 283–294

19. Котов, А.Н. Устройство для контролируемого импульсного теплового воздействия на вещество / А. Н. Котов, К. В. Лукьянов, В. Н. Сафонов, А. А. Старостин, В.В. Шангин // *Приборы и техника эксперимента*. – 2020. – № 6. – С. 133–134

20. Пат. № 2699241 Российская Федерация, RU 2 699 241 C1, МПК G01N 25/56(2006.01), G01N 22/04(2006.01), G01F 23/24(2006.01). Устройство влагометрии технологических жидкостей / Старостин А. А., Сафонов В. Н., Скрипов П. В., Лукьянов К. В., Котов А. Н.; заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью Научно-внедренческая фирма «ТермоЭкспрессКонтроль» (RU). - № 2019103546; заявл. 07.02.2019; опубл. 04.09.2019; Бюл. № 25.

21. Абдулагатов, И.М. Экспериментальное исследование уравнения состояния бинарной системы вода+*n*-гексан вблизи критической точки чистой воды / И.М. Абдулагатов, А.Р. Базаев, А.Э. Рамазанова. // Тезисы докладов. 9 Теплофизическая конференция СНГ. – Махачкала, 1992. – С. 26.

22. Суздалева, О.В. Теплофизические свойства водно-топливных эмульсий / О.В. Суздалева, Р.А. Саргулов, А.Ж. Амралин // Краткие тезисы докладов Новейшие исследования в области теплофизических свойств. - Тамбов, 1988. – С. 42.

23. Большаков, Г.Ф. Восстановление и контроль качества нефтепродуктов / Г.Ф. Большаков. – 2е изд. Л.: Недра, 1982. – 350 с.

24. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей / А.М. Данилов. – Справ. изд М.: Химия, 2000. – 232 с.

25. Братков, А.А. Добавление воды к моторным топливам – одно из направлений расширения их ресурсов и экономии / А. А. Братков, В. С. Азев, Е. Д.

Радченко, В. А. Гладких, С. М. Лившиц // Химия технологических топлив и масел. – 1980. – №11. – С. 53-56.

26. Звонов, В.А. Токсичность двигателей внутреннего сгорания / В.А. Звонов. – М.: Машиностроение, 1981. – 160 с.

27. Антонов, Д.В. Характеристики аэрозольного облака, образующегося при микровзрывном разрушении двухжидкостной капли / Д.В. Антонов, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 16. – С. 14–17.

28. Mura, E. Study of the micro-explosion temperature of water in oil emulsion droplets during the Leidenfrost effect / E. Mura, P. Massoli, C. Josset, K. Loubar, J. Bellettre // Experimental Thermal and Fluid Science. – 2012. – No. 43. – P. 63–70

29. Kichatov, B. The role of explosive boiling in the process of foamed emulsion combustion / B. Kichatov, A. Korshunov, A. Kiverin, A. Saveliev // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2018. – No. 119. – P.199–207

30. Kadota, T. Recent advances in the combustion of water fuel emulsion / T. Kadota, H. Yamasaki // Progress in Energy and Combustion Science. – 2002. – No. 28. – P. 385–404.

31. Droplets, C. K. Internal boiling and superheating in vaporizing multicomponent droplets / C. K. Droplets, C. K. Law // AIChE Journal. – 1978. – Vol. 24, No. 4 July. – P. 626-632

32. Shinjo, J. Physics of puffing and microexplosion of emulsion fuel droplets / J. Shinjo, J. Xia, L. C. Ganippa, A. Megaritis // Physics of fluids. – 2014. – No. 26. – P. 103302

33. Zubow K. Water Clusters in Liquid Fuels. Their Role and Surroundings / K. Zubow, A. Zubow, V. A. Zubow // Physical Chemistry. – 2012. – 2(1) P. 21-26

34. WaterBoost injection opens door to better power and economy / URL: <https://newatlas.com/bosch-water-injection/45205/> (дата обращения по ссылке 02.02.2021)

35. Бабко, В.Б. Влагометрия жидких углеводородов / В.Б. Бабко // Материалы 7й Всероссийской НТК «Состояние и проблемы измерений». – М.: МГТУ им Н.Э. Баумана. – 2000. – 185 с.
36. Заббаров, Р.Р. Обезвоживание водо-углеводородных эмульсий комбинированным методом / Р.Р. Заббаров, И.Н. Гончарова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №4. – С. 248-250
37. Балашов, А. М. Загрязненность масла как причина разрушения турбоагрегата / А.М. Балашов // Вести в электроэнергетике. – 2004. – № 4. – С. 44-46.
38. Габитов, И. Р. Теплофизические свойства бинарной смеси гексан-вода / И.Р. Габитов, Р.Р. Гайфуллина, Р.А. Шарафутдинов, Ф.Н. Шамсетдинов А. В. Радаев, А. Н. Сабирзянов, З. И. Зарипов, Г. Х. Мухамедзянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №6. – С.64-67
39. Пат. № 2221238 Российская Федерация, RU 2 221 238 C1, МПК G01N 25/00(2006.01) Способ экспресс-анализа жидких сред / П.В. Скрипов, А.А. Старостин; заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "Центр новых технологий" (RU). - № 2002118392/28; заявл. 08.07.2002; опубл. 10.01.2004;
40. Иванов, В.С. Руководящие указания по эксплуатации трансформаторного масла / В.С. Иванов // М: Энергия. – 1966. – 104 с.
41. Касимов, У.У. Влияние воды на поведение теплофизических свойств трансформаторного масла в зависимости от температуры: дис. ... канд. тех. наук: 01.04.14 / Касимов Улугбек Умриевич. – Душанбе, 2006. – 135 с.
42. Суслин, М.А. Микроволновой термовлагометрический метод контроля органических соединений / М.А. Суслин, В.А. Тетушкин, В.Н. Чернышов, Д.А. Дмитриев // Вестник ТГТУ. – 2004. – Т. 10. – №2. – С. 428-433
43. Шангин, В.В. Импульсное тепловое тестирование жидкости как метод обнаружения летучих примесей в маслах энергетического оборудования: дис. ...



канд. тех. наук: 01.04.14 / Шангин Виктор Владимирович. – Екатеринбург, 2014. – 156 с.

44. Шангин, В.В. Устройство импульсного теплового контроля опасных примесей в критических точках маслосистем / В.В. Шангин, Д.В. Волосников, В.Н. Сафонов, П.В. Скрипов, А.А. Старостин // Приборы. – 2012. – №5. – С. 6-11

45. Павлов, П.А. Вскипание жидкости при импульсном нагреве. 1. Методика эксперимента с тонкими проволочками / П.А. Павлов, В.П. Скрипов // ТВТ. – 1965. – Т.3. – №1. – С.109-114

46. Skripov, P.V. Spontaneous boiling up as a specific relaxation process in polymer-solvent systems // P. V. Skripov, S.E. Puchinskis // J. Appl. Polym. Sci. – 1996. – 59(11). – P.1659-1665

47. Skripov, P.V. The Attainable Superheat: From Simple to Polymeric Liquids / S.E. Puchinskis, P.V. Skripov // Int. J. Thermophys. – 2001. – 22(6). – P. 1755-1768

48. Иванов, В. С. Руководящие указания по эксплуатации трансформаторного масла / В. С. Иванов // М.: Энергия. – 1966. – С. 104.

49. Шувалов, Г. В. Создание и опыт эксплуатации мобильных лабораторий для оперативного контроля качества нефтепродуктов / Г. В. Шувалов, В. Г. Селятицкий, В. М. Байкалов / Датчики и системы. – 2012. – № 6. – С. 24-27

50. Филиппов, Л.П. Вариант относительного метода измерения теплопроводности газов и жидкостей / Л.П. Филиппов // ПТЭ. – 1957. - № 6. - С. 86-88

51. Perkins, R.A. A high-temperature transient hot-wire thermal conductivity apparatus for fluids / R.A. Perkins, H.M. Roder, C.A. Nieto de Castro // J. Res .Natl. Inst. Stand. Technol. – 1991. – V. 96. – № 3. – P.247-269

52. Roder, H.M. A Transient Hot-Wire Thermal Conductivity Apparatus for Fluids / H.M. Roder // Journ. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. – 1981. – V. 86. – № 5. – P. 457-480.

53. Perkins, R.A. Thermal Conductivity of Saturated Liquid Toluene by Use of Anodized Tantalum Hot Wires at High Temperatures / R.A. Perkins, C.A. Nieto de Castro, M. L. V. Ramires // *Journ. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* – 2000. – V. 105. – № 2. – P. 255-265.
54. Perkins, R.A. Absolute Steady-State Thermal Conductivity Measurements by Use of a Transient Hot-Wire System / R.A. Perkins, H.M. Roder, A. Laesecke // *Journ. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* – 2000. – V. 105. – № 2. – P. 255-265
55. Perkins, R.A. Thermal conductivity surface of argon: A fresh analysis / R. A. Perkins, D. G. Friend, H. M. Roder, C. A. Nieto de Castro // *Int. Journ. Thermophys.* – 1991. – V. 12. – P. 965-984.
56. Ramires, M. L. V. An Improved Empirical Correlation for the Thermal Conductivity of Propane / M. L. V. Ramires, C. A. Nieto de Castro, R. A. Perkins // *Int. Journ. Thermophys.* – 2000. – V.21. – P. 639-650.
57. Assael, M.J. The Transient Hot-Wire Technique: A Numerical Approach / M.J. Assael, L. Karagiannidis, N. Malamataris, W.A. Wakeham // *Int. Journ. Thermophys.* – 1998. – V.19. – №2. – P. 379-389.
58. Assael, M.J. A Computer - Controlled Instrument of the Thermal Conductivity of Liquids / M.J. Assael, E. Charitidou, M. Dix [etc.]. // *Int Journ. Thermophys.* – 1987. – V.8. – № 5. – P. 511-519
59. Павлов, П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей / П.А. Павлов. - Свердловск: УНЦ АН СССР, - 1988. - 244 с.
60. Волосников, Д.В. Теплоотдача к водным растворам гликолей в импульсно перегретых состояниях / Д.В. Волосников, И.И. Поволоцкий, А.А. Старостин, П.В. Скрипов // *ТВТ.* - 2021. - Т. 59. № 3. - С. 384–393
61. Ечмаев, С. Б. Исследование устойчивости метастабильных состояний в условиях повторяющихся импульсных тепловых нагрузок / С. Б. Ечмаев, С. А. Жуков. // *ТВТ.* – 2013. – № 51:6. – С. 958–960.

62. Машкинов, Л.Б. Компенсационный электротермограф для жидкостей и газов / Л.Б. Машкинов, С.А. Жуков, С.Б. Ечмаев // ПТЭ. – 2007. – №1. – С.147-150.
63. Спирин, Г.Г. Ударное вскипание жидкости около импульсного источника / Г.Г. Спирин, А.Н. Черезов // ТВТ. - 1981. - Т. 19. № 2. - С. 368
64. Спирин, Г.Г. Импульсный метод исследования тепловой активности диэлектрических жидкостей / Г.Г. Спирин, Ю.А. Поляков, С.Д. Соломонов // Инженерно-физический журнал. -1970. - Т. 18. № 2. - С. 253.
65. Мулюков, Р.Р. Экспериментальное исследование теплофизических свойств перегретого *n*-пентана / Р. Р. Мулюков, П. А. Павлов // ТВТ. – 1982. – т. 20. – №1. – С. 49–53.
66. Rutin, S.B. Heat transfer under highpower heating of liquids. 1. Experiment and inverse algorithm / S.B. Rutin, A.A. Smotritskiy, A.A. Starostin Y.S. Okulovsky, P.V. Skripov // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2013. – 62. – P. 135–141.
67. Смотрицкий, А.А. Метод постоянной мощности для изучения свойств веществ при импульсном нагреве: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.01 / Смотрицкий Александр Андреевич. – Екатеринбург, 2009. – 110 с.
68. Старостин, А.А. Разработка средств теплофизических измерений для исследований в области высоких давлений и температур: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.01 / Старостин Александр Алексеевич. –Екатеринбург, 2000. – 140 с.
69. Волосников, Д.В. Экспериментальное исследование теплопереноса в термонеустойчивых жидкостях: дис. ... канд. физ. -мат. наук: 01.04.14 / Волосников Дмитрий Владимирович. – Екатеринбург, 2002. – 119 с.
70. Багинский, А.В. Изучение теплового сопротивления растворов в широкой области изменения температуры. 1. Методика исследований / А.В. Багинский, Д.В. Волосников, П.В. Скрипов // Теплофизика и аэромеханика. – 2008. – Т. 15. – № 3. – С. 399-405.

71. Шангин, В.В. Мониторинг качества технологических жидкостей методом импульсного теплового тестирования / В.В. Шангин, С.А. Ильиных, П.В. Скрипов, А.А. Старостин // Известия вузов. Горный журнал. – 2008. – № 6. – С. 75-80.

72. Устройство и результаты мониторинга летучих примесей в технологических жидкостях методом импульсного теплового тестирования / В.В. Шангин, С.А. Ильиных, С.Э. Пучинский [и др.]. // Известия вузов. Горный журнал. – 2008. – № 8. – С. 148-153.

73. Шишкин, А.В. Метод исследования термоустойчивости полимерных материалов при быстром нагреве: диссертация ... канд. физ.-мат.наук: 01.04.01 / Шишкин Артем Валерьевич. – Екатеринбург, 2006. – 99с.

74. ГОСТ 6651-2009. Государственная система обеспечения единства измерений Термопреобразователи сопротивления из платины, меди и никеля Общие технические требования и методы испытаний: межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15.12.2009 г. N 1120-ст введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации 01.01.2011 : взамен ГОСТ 6651-94 : Дата введения 2011-01-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева") Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии. - М.: Стандартинформ, 2019.

75. ELCUT – Программа моделирования / URL: <https://elcut.ru/tor/index.htm> / (дата обращения по ссылке 02.02.2021)

76. Справочное издание. Табл. Стандартных справочных данных. Фундаментальные физ. Константы ГСССД 237-2008 М.: Стандартинформ 2009. С. 1-14.

77. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. М.: Наука, 1972. – 721 с.

78. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. М.: Наука, 1989. – 384 с.

79. Data Sheet ADC AD7685 / URL: <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/AD7685.pdf> (дата обращения по ссылке 03.09.2021)

80. ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения : межгосударственный стандарт : издание официальное : внесен Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 июля 2017 г. N 101-п) : Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии 12 сентября 2017 г. N 1065-ст введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 сентября 2018 г. : введен впервые : Дата введения 2018-09-01 / Настоящий стандарт идентичен международному документу ISO/IEC Guide 98.3:2008. - М.: Стандартиформ, 2018.

81. Скрипов, В.П. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии / В.П. Скрипов, Е.Н. Синицин, П.А. Павлов [и др.]. - Москва: АтомИздат, 1980. –208 с

82. Skripov, P. V. Detection of volatile impurities in turbine oils by the heat-pulse testing method / P. V. Skripov, V. A. Demin, V. V. Shangin, A. A. Starostin // Thermal Engineering. – 2016. – 63(7). – P. 516-521.

83. Lipnyagov, E.V. Going to Spontaneous Boiling-Up Onset / E.V. Lipnyagov, A.L. Gurashkin, A.A. Starostin, P.V. Skripov // J. Eng. Thermophys. – 2018. – 27(3). – P. 307-318.

84. Skripov, P.V. Experience of superheat of solutions: doubly metastable systems / P.V. Skripov // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – V. 891. – P. 012339.

85. Skripov, V.P. Metastable States / V.P. Skripov // J. Non-Equilib. Thermodyn. – 1992. – vol. 17. – P. 193–236
86. Skripov, V.P. Metastable Liquids / V.P. Skripov. - Halsted Press: New York, - 1974. - 272 p.
87. Debenedetti, P. G. Metastable Liquids: Concepts and Principles / P. G. Debenedetti // Princeton University Press: Princeton NJ, 1996. - 424 p.
88. Володин, О. А. Интенсификация теплообмена при кипении и испарении жидкостей на модифицированных поверхностях / О. А. Володин, Н. И. Печеркин, А. Н. Павленко // ТВТ. -2021. - Т. 59, № 2. - С. 280-312.
89. Pavlenko, A.N. Development of methods for heat transfer enhancement during nitrogen boiling to ensure the stabilization of HTS devices / A.N. Pavlenko, D.V. Kuznetsov // J. Engin. Thermophys. – 2021. - vol. 30, No. 4.
90. Itahashi, S. State of water in hydrocarbon liquids and its effect on conductivity / S. Itahashi, H. Mitsui, T. Sato, M. Sone // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 1995. – Vol. 2. – No. 6. – P. 1117
91. Ota, K. Conduction of water clusters in modified aged oil / K. Ota, M. Miura, M. Sone, H. Mitsui // Electrical Engineering in Japan. – 2003. – Vol. 145. – No. 2. – P. 21-27
92. Takaoka, K. State analysis and thermal changes of dissolved water in decane, dibutyl ether, 3-decanone, and methyl decanoate as determined by FT-IR spectroscopy / K. Takaoka, K. Kobayashi, M. Takahashi, M. Sone // J Chem Soc Japan. – 1999. – No. 1. – P. 25–31.

## Приложение А

Авторами [90] были представлены результаты исследования влияния воды на электрическую проводимость различных углеводов. Сделан вывод, что вода образует связь только с полярными молекулами углеводов. Исследование влияния электрического поля на обводненные предельные углеводороды показало, что вода находится в «свободном» состоянии в виде пара. Это объясняется неполярностью молекул предельного углеводорода и отсутствием возможности образования донорно-акцепторной связи между молекулами воды и углеводорода. Вода, растворенная в *n*-гексане (рисунок А1), существует в виде кластеров отдельных молекул (мономеров), димеров, тримеров и кластеров полимерной структуры, причем существование каждого типа кластеров не зависит друг от друга. Размеры кластеров мономеров  $3690 \text{ см}^{-1}$ , димеров и тримеров  $3630 \text{ см}^{-1}$ , полимерных структур  $<3470 \text{ см}^{-1}$ [91]. Авторами указывается, что данное исследование было проведено с гексаном, октаном, додеканом и жидким парафином, поэтому можно предположить, что выводы распространяются на все жидкие предельные углеводороды.

Относительно непредельных углеводов в данной работе исследовались углеводороды с одной двойной связью между атомами углерода, поэтому эти молекулы являются полярными. Вода, растворенная в этих углеводородах, существует в связанном состоянии в виде димеров и полимерных кластеров. В свободном состоянии вода в полярных углеводородах авторами не была обнаружена [90].

В 1999 году японскими учеными К. Такаока и др. [92] было проведено масштабное исследование растворенной воды в углеводородах. В этих исследованиях также сообщается, что вода в *n*-декане находится преимущественно в виде пара (рисунок А2). Однако существует часть воды, растворенная в виде крупных кластеров.

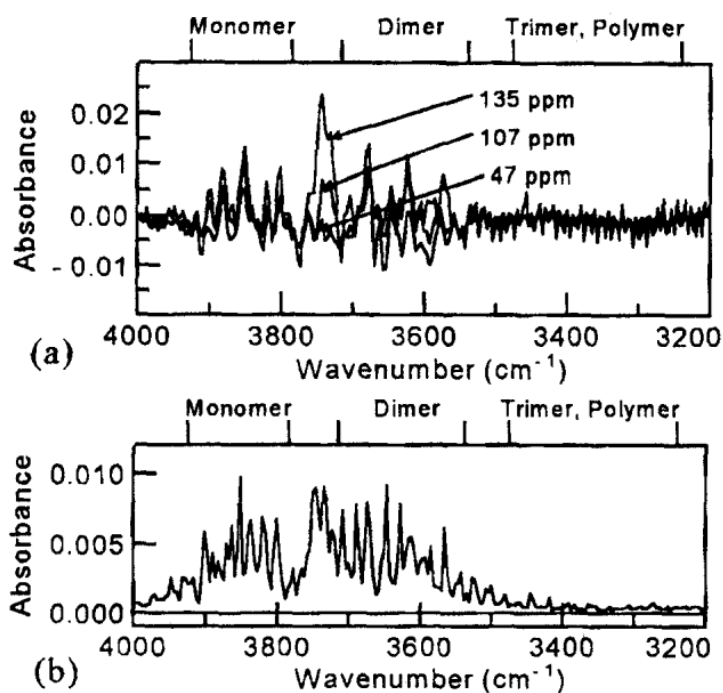


Рисунок А1 (а) ИК спектр *n*-гексана с добавками воды, (б) ИК спектр водяного пара при температуре 120 °С. Видно влияние на ИК спектр углеводородных жидкостей в области мономеров и димеров воды.

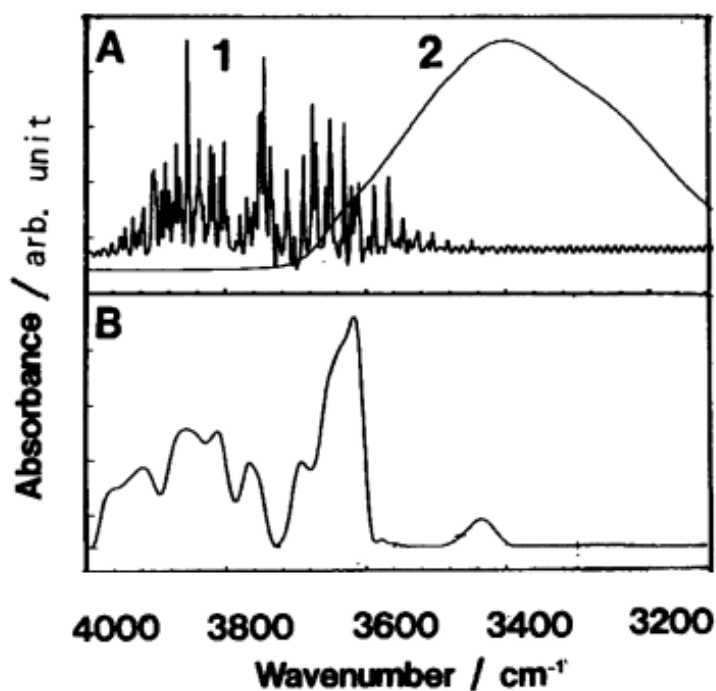


Рисунок А2. ИК спектр растворённой воды в органических веществах А: вода [1: 120 °С, 2: 20 °С]; В: *n*-декан обводенный;

В этом исследовании также проверялось влияния нагрева исследуемого вещества до различных температур и поведение кластеров при этих режимах



нагрева (рисунок А3). Пик с большим волновым числом с ростом температуры уменьшается заметно медленнее остальных. По-видимому, кластеры больших размеров разбиваются в более мелкие. Авторы указывают, что вода постепенно испаряется из нагретого *n*-декана, однако полностью ее удалить не удастся методами простого нагрева.

Если же поместить *n*-декан в атмосферу с высокой влажностью, то кластеры воды в *n*-декане приходят в исходное состояние, как перед нагревом.

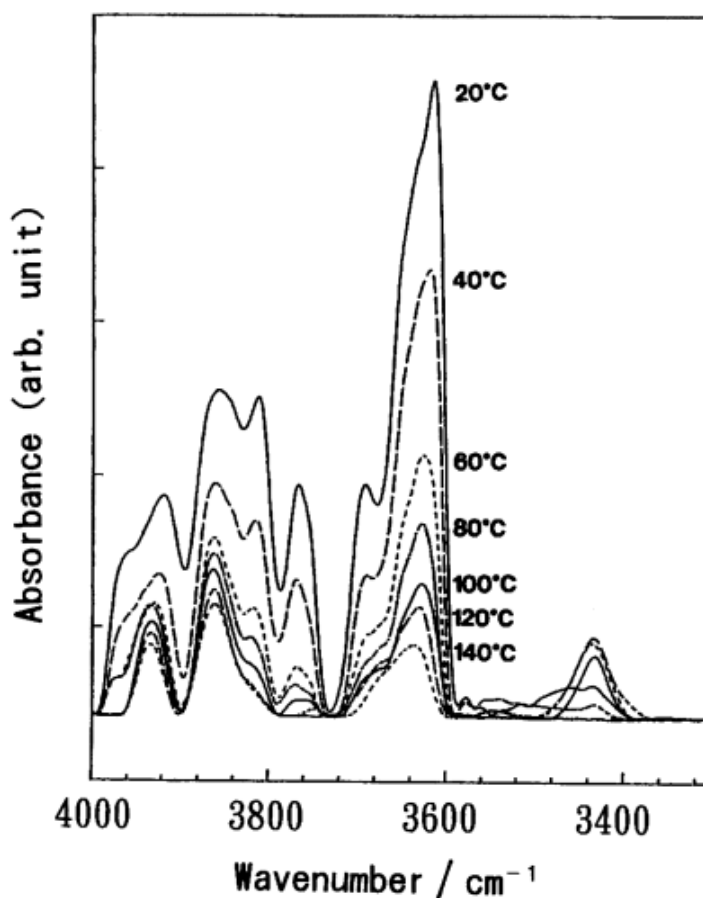


Рисунок А3. Изменение ИК спектра в воды, растворенной в *n*-декане при программируемом нагреве.