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

На правах рукописи

ПОВОЛОЦКИЙ Илья Ильич

ТЕПЛООТДАЧА К НЕИДЕАЛЬНЫМ РАСТВОРАМ В ПРОЦЕССАХ ИМ-ПУЛЬСНОГО ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, Скрипов Павел Владимирович

Екатеринбург – 2022

Оглавление

Введение
1. Исследование свойств и переноса теплоты в бинарных растворах 10
1.1 Виды фазовых диаграмм жидкость-жидкость 10
1.2 Явление перегрева жидкостей 16
1.3 Теплофизические свойства неидеальных растворов17
1.3.1 Теплоемкость двойных жидких смесей в критической области жидкость- жидкость
1.3.2 Теплоёмкость растворов в полной области составов
1.3.3 Сведения по теплопроводности растворов
1.4 Гипотеза Л.П.Филиппова о дополнительном тепловом сопротивлении растворов
1.5 Технология получения противотурбулентых присадок. Теплофизический аспект
Постановка задачи
2. Экспериментальная часть
2.1 Образцы и их подготовка
2.2 Подготовка зонда
2.3 Метод температурного плато44
2.3.1 Методика измерения
2.3.2 Оценка неопределенностей измерений
2.4 Визуальное наблюдение за фазовым разделением
2.5 Управляемый двухимпульсный нагрев
3. Результаты и их обсуждение
3.1 Фазовые диаграммы жидкость-жидкость
3.2 Прибор для косвенного контроля фазового состояния раствора
3.3 Теплоотдача к растворам в импульсно перегретых состояниях
Заключение
Список сокращений и условных обозначений
Список литературы
Приложение. Акт внедрения результатов диссертационного исследования 101

Введение

Актуальность работы. Перед инженерной теплофизикой стоит ряд традиционных задач, обусловленных потребностями современной энергетики [1, 2] и других жизненно важных приложений [3], связанных с переносом теплоты. В этой связи, выяснение особенностей переноса теплоты в различных средах и поиск путей повышения эффективности теплопередающих устройств не потерял актуальности с пионерских работ Ньютона (1701), Био (1804) и Фурье (1807) [4]. Развитие микро- и нанометрических методов модифицирования теплоотдающей поверхности [5, 6] позволило расширить известную классификацию подходов к интенсификации теплоотдачи [7]. Современная тенденция основывается на повышении интенсивности процессов при одновременном уменьшении размеров теплопередающих устройств [8].

В нашу сферу интересов входит исследование теплоотдачи к жидким растворам, в том числе, в области не вполне устойчивых состояний, кратковременно перегретых относительно температуры равновесия жидкость-пар T_s или жидкостьжидкость T_{11} раствора при заданном давлении p [9]. Перегретые состояния наблюдаются, как правило, в процессах с мощным локальным тепловыделением. Для таких процессов характерны малые масштабы времен и размеров, а осуществление теплоотдачи происходит за счет тепловой проводимости [10], как физически наиболее определенного механизма переноса теплоты. К специфическим чертам, свойственным растворам, можно отнести существенную глубину области перегретых состояний (в координатах T - p) [11], пониженную скорость роста паровой фазы, наличие дополнительного теплового сопротивления в режиме тепловой проводимости и усиление теплоотдачи к растворам с НКТР при углублении в область неустойчивых состояний, перегретых относительно температуры спинодали жидкость-жидкость. Последняя черта наблюдается как в стационарных [8], так и импульсных процессах [12]. Обоснованный выбор раствора в качестве теплоносителя и «настройка» его состава под определенные условия процесса требуют систематического изучения свойств растворов в широкой области изменения параметров и поиска безразмерных координат, способствующих установлению термодинамического подобия растворов, включая растворы с верхней (ВКТР) и нижней критической температурой растворения (НКТР) [13].

Предметом исследования является поиск взаимосвязи тепловой проводимости импульсно нагретого раствора и его избыточного объема при исходной температуре. Измерения плотности и расчет избыточного объема – хорошо отработанная процедура и не требует дорогостоящего оборудования. Исследование переноса теплоты растворами, особенно их теплопроводности, представляет собой серьезную экспериментальную задачу в виду необходимости максимального согласования условий эксперимента к требованиям расчетной модели. С учетом многообразия растворов, применяемых в технике, и сложности определения их теплофизических свойств, важно определить основание для быстрой оценки характерных особенностей тепловой проводимости при известных значениях избыточного объема.

Степень разработанности темы исследования. Данные по теплоотдаче к жидким растворам в не вполне устойчивых состояниях стали появляться только в последнее время, см. работы [9, 12, 14] и библиографию в них. Это обстоятельство предопределило выбор темы данного исследования. Дополнительной мотивацией послужили полученные в опытах данные о появлении дополнительного теплового сопротивления в жидкости при добавлении в неё второго компонента. Наиболее последовательно они были обсуждены в работах Л.П. Филиппова и С.Н. Кравчуна [15, 16]. Сформулирована гипотеза об общности этого явления для растворов различной природы. Предположено, что источником дополнительного теплового сопротивления служит рассеяние фононов, обусловленное флуктуациями концентрации, а одним из главных факторов – величина избыточного объема, выраженная через соотношение плотности раствора и ее аддитивного значения. Авторы [15, 16] подтвердили свои выводы результатами опытов на растворах с близкими значениями теплопроводности компонентов. Значения теплопроводности растворов были измерены зондовым методом периодического нагрева, сущность которого состояла в регистрации колебаний температуры тонкой платиновой проволоки, нагреваемой переменным током в исследуемой среде [17]. В силу ряда

обстоятельств, эти опыты не были распространены на растворы с существенным отклонением от идеального закона, в том числе, на растворы с отрицательными значениями избыточного объема. За рамками исследования осталась область высоких (выше 1 MBт/м²) плотностей теплового потока и отвечающая ей область повышенных температур. В первую очередь, речь идет об областях не вполне устойчивых и неустойчивых состояний, недоступных стационарным методам измерения.

Цель данного исследования – получение нового знания о тепловой проводимости растворов с существенным отклонением свойств от идеального закона в широкой области изменения температуры, включая область не вполне устойчивых и неустойчивых состояний; проверка гипотезы Л.П. Филиппова на новом материале, основанном на первичных данных опыта.

Задачи:

разработка объективной методики обнаружения температуры равновесия жидкость-жидкость и определение линии равновесия растворов, для которых она не известна;

постановка опытов по управляемому импульсному нагреву зонда в сильно неидеальных растворах при сопоставимых условиях тепловыделения; параметрами послужат значения концентрации, давления и характерной температуры опытов; переменной, отслеживаемой в опыте – изменение мощности, необходимой для поддержания избранной температуры зонда в веществе в ходе измерительного импульса;

сопоставление тепловой проводимости растворов с большими (по модулю) значениями объема смешения в заявленной области изменения температуры, в том числе, с аддитивными значениями, рассчитанными по соответствующим значениям чистых компонентов.

Исходя из цели, объектами исследования служили существенно неидеальные растворы, имеющие избыточный объем $v^{E}(x_{max})$ от -2 до 6 см³/моль и соотношение плотностей компонентов ρ_{1}/ρ_{2} от 1,1 до 2,7, а именно, водные растворы полиэтиленгликолей (ПЭГ) и полипропиленгликолей (ППГ), растворы фторорганических жидкостей (ФОЖ) с предельными и непредельными углеводородами, а также исходные компоненты. Здесь переменная x_{max} обозначает концентрацию, соответствующую наибольшему значению избыточного объема $|v^{\text{E}}(x)|_{\text{max}}$ раствора.

Научная новизна:

Разработана новая методика определения температуры равновесия жидкостьжидкость.

Выявлены характерные черты релаксации теплоотдачи от нагревателя-зонда, погруженного в бинарную жидкость, в масштабе малых времен (10⁻² с) и размеров (10⁻⁵ м) при значительных (> 1 МВт/м²) значениях плотности теплового потока.

Известные данные по дополнительному тепловому сопротивлению в растворах дополнены новым материалом, основанном на существенном расширении области изменения значений объема смешения ($v^{E} > 0$ и $v^{E} < 0$) и температуры, включая области не вполне устойчивых и неустойчивых состояний.

Теоретическая значимость. По результатам опытов сформулирована гипотеза о взаимосвязи объема смешения при исходной температуре раствора, то есть, $v^{E}(T = T_0)$, с величиной дополнительного теплового сопротивления импульсно перегретого раствора.

Практическая ценность данной работы обусловлена широким применением бинарных жидкостей, в том числе частично-смешиваемых систем, в технологических процессах с мощным тепловыделением [18]. В общем случае, выбор теплоносителя «под задачу» требует знания тепловой проводимости растворов в полном диапазоне изменения составов и в достаточно широкой области изменения температуры и давления. Например, именно интенсивность теплоотдачи реакционно-способного раствора к стенке реактора является фактором, лимитирующим возможность масштабирования реагирующего объема вещества (объема реактора), а, значит, и повышения производительности энергоемкого технологического оборудования [19]. Полученные в работе данные создают практическую основу для осуществления масштабирования и, в перспективе, позволяют выявить условия осуществимости флэш-синтеза с повышением температуры раствора для сокращения продолжительности реакции. Методология и методы исследования. Для изучения теплоотдачи к импульсно перегретым растворам был применен метод температурного плато, разработанный в нашей исследовательской группе, см. работу [12] и библиографию в ней. В его основу положен принцип электронного управления мощностью импульсного тепловыделения в нагревателе. Суть метода состоит в создании кратковременных квазиизотермических условий для проволочного зонда – термометра сопротивления, нагретого до избранного значения температуры. Выбор данной тепловой моды обусловлен наличием строгой «привязки» температуры зонда в ходе опыта. Важно, что значение температуры может выбираться как в области устойчивых, так и в области не вполне устойчивых состояний.

Положения, выносимые на защиту:

- Факт измеримости теплофизических свойств растворов, перегретых относительно линии равновесия жидкость-жидкость и/или жидкость-пар, в масштабе малых характерных времен и размеров;
- Результаты импульсных измерений интенсивности теплообмена зонда с раствором в широкой области изменения температуры, включая область не вполне устойчивых и неустойчивых состояний;
- Экспериментальное подтверждение о справедливости гипотезы
 Л.П. Филиппова для растворов с существенным отклонением свойств от идеального закона в широкой области изменения температуры.

Личный вклад автора заключается в разработке методики определения фазовой диаграммы растворов с ВКТР, проведении экспериментальных измерений и расчётов коэффициентов теплоотдачи растворов, сопоставление полученных величин дополнительного теплового сопротивления растворов, обобщение и анализ результатов исследований.

Достоверность результатов подтверждается применением методов теплофизических измерений, основанных на анализе первичных данных и учете погрешности измерений, повторяемостью результатов в серии измерений при заданных параметрах и их чувствительностью к малым изменениям теплофизических свойств вещества, опытом работы с перегретыми жидкостями и опорой на фундаментальные законы теплообмена.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях, среди которых: Сибирский теплофизический семинар – СТС, Новосибирск (2020, 2021); Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества – СПФКС, Екатеринбург (2015 – 2021); Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, Москва (2018); Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации.», Екатеринбург (2016, 2018, 2021); Всероссийская междисциплинарная молодежная научная конференция «Информационная школа молодого ученого», Екатеринбург (2017 – 2021); International Conference on Equations of State for Matter, Эльбрус (2017, 2020, 2021, 2022); Международная научнотехническая конференция по авиационным двигателям, Москва (2020) и др. Лично диссертантом было сделано 18 выступлений.

Соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника в области технических наук в части пунктов:

1) Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния.

4) Экспериментальные и теоретические исследования процессов взаимодействия интенсивных потоков энергии с веществом.

6) Экспериментальные исследования, физическое и численное моделирование процессов переноса массы, импульса и энергии в многофазных системах и при фазовых превращениях.

8) Разработка научных основ и создание методов интенсификации процессов тепло- и массообмена и тепловой защиты.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, насчитывающего 117 наименований, списка сокращений и условных обозначений, приложения. Работа изложена на 102 странице, содержит 112 рисунков. Основное содержание диссертации опубликовано в 25 печатных работах, из них 7 статей в рецензируемых журналах.

Работа выполнена в Институте теплофизики УрО РАН, под руководством профессора Скрипова Павла Владимировича. Основные результаты получены автором в рамках выполнения работ по проекту РФФИ №19-38-90075 «Тепловая проводимость импульсно перегретых бинарных растворов». Частичная финансовая поддержка исследования осуществлена в рамках проектов РФФИ №16-08-00381, РФФИ №18-38-00206 и РНФ №19-19-00115 в 2016 – 2022 годах.

Автор выражает благодарность своим Учителям Скрипову Павлу Владимировичу и Волосникову Дмитрию Владимировичу. Также нельзя не отметить огромную поддержку родителей, которая оказывалась всё это долгое и тяжелое для них время. Кроме того, автор выражает благодарность Рютину Сергею Борисовичу, Старостину Александру Алексеевичу, Богатищевой Наталье Сергеевне и Шангину Виктору Владимировичу за обсуждения и замечания, которые помогли диссертанту понять истинную глубину рассмотренных в диссертации проблем. Неоценимая помощь была оказана Котовым Артёмом Николаевичем, Лукьяновым Кириллом Валерьевичем, Игольниковым Александром Александровичем, Галкиным Дмитрием Алексеевичем, Веньгиным Андреем Анатольевичем и Школьным Валерием Васильевичем. Без них техническая часть осуществленной работы натолкнулась бы на едва ли преодолимые трудности. Помимо этого, автор выражает благодарность заведующему лабораторией Быстропротекающих процессов и физики кипения Никитину Евгению Дмитриевичу, Решетникову Александру Васильевичу и Гасанову Байрамали Мехрали оглы за тот труд, что они на себя взяли, прочитав данную диссертационную работу и за их помощь в её совершенствовании.

1. Исследование свойств и переноса теплоты в бинарных растворах

1.1 Виды фазовых диаграмм жидкость-жидкость

Равновесие в растворах подчиняется правилу фаз Гиббса [20, 21]. Это правило устанавливает взаимосвязь между следующими характеристиками раствора: числом фаз (r), числом компонентов (n) и числом степеней свободы термодинамической системы (f). В данном случае под степенями свободы понимают независимые переменные такие как: давление, температура, концентрация. Их изменение не приводит к исчезновению существующих фаз и возникновению новых. В общем виде правило фаз Гиббса имеет вид:

$$f = n - r + 2$$

В жидких бинарных растворах, которым посвящена диссертационная работа, изменение давления оказывает незначительное влияние на свойства системы. Поэтому, считая его постоянным, правило фаз принимает следующий вид:

$$f = n - r + 1$$

Таким образом жидкая однофазная система из двух компонентов имеет две степени свободы и её термодинамическое состояние описывается температурой и концентрацией одного из двух компонентов. Явление увеличения числа фаз в системе называется фазовым разделением. При фазовом разделении системы обе фазы находятся в равновесии и их энергии Гиббса равны. В таком случае при фазовом переходе системы энергия Гиббса меняется непрерывно, в то время как другие термодинамические характеристики системы могут меняться как непрерывно, так и скачкообразно. На данный момент фазовые переходы разделяют на переходы первого и второго рода.

Фазовым переходам первого рода свойственны скачкообразные изменения первых производных энергии Гиббса по температуре и давлению:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial G}{\partial T} \end{bmatrix}_p = -S$$
$$\begin{bmatrix} \frac{\partial G}{\partial p} \end{bmatrix}_T = V$$

Из этих равенств и начал термодинамики следует, что энтропия, объём энтальпия и внутренняя энергия также меняются скачкообразно и должна существовать теплота фазового перехода ΔH . Таким образом фазовые переходы жидкость – жидкость, рассматриваемые в настоящей работе относятся к переходам первого рода. Кроме того, для расслаивающихся растворов появляется условие нарушения диффузионной устойчивости:

$$\Delta^2 G_{p,T}(x_1,\ldots,x_{n-1}) = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right]_{p,T} (\Delta x)^2 > 0,$$

откуда следует, что

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right]_{p,T} > 0$$

Данное условие следует рассматривать при неизменности температуры.

В терминах химических потенциалов условие устойчивости можно записать следующим образом:

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right]_{p,T} > 0, \quad i = 1, 2$$

Фазовое разделение жидкость-жидкость происходит при условии минимизации энергии Гиббса по отношению к концентрации одного из компонентов:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial x}\right]_{p,T} = 0$$

Это уравнение описывает кривую равновесия фаз (бинодаль) в координатах температура-концентрация, которая отделяет область абсолютно устойчивых состояний от не вполне устойчивых (метастабильных) состояний. Спинодаль разделяет области метастабильных состояний и абсолютно неустойчивых (лабильных) состояний. Она описывается уравнением:

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right]_{p,T} = 0$$

Бинодаль и спинодаль имеют одну общую точку на фазовой диаграмме, рис. 1.1. Это критическая точка раствора, в которой выполняются следующие условия:



Рис. 1.1 Фазовая диаграмма раствора с ВКТР. *1* – бинодаль; *2* – спинодаль; *3* – ВКТР.

Большой вклад в изучение фазового равновесия расслаивающихся бинарных растворов привнесли работы Алексеева Владимира Федоровича (31.10.1852 – 12.09.1919). Он первый обнаружил явление фазового разделения по механизму жидкость-жидкость бинарного раствора. Метод обнаружения разделения раствора был назван его именем. Также им первым было показано существование критической температуры растворения. Стоит отметить и вклад Коновалова Дмитрия Петровича (22.03.1856 – 06.01.1929). Им были развиты представления о фазовом равновесии расслаивающихся растворов. Кроме того, Альфредом Фрэнсисом были обобщены исследования около девятисот расслаивающихся растворов и проанализирована форма различных кривых равновесия жидкость-жидкость [22].

В случае расслаивания однофазной системы при её охлаждении наблюдается верхняя критическая температура растворения (ВКТР). В случае фазового перехода при нагревании раствора регистрируется нижняя критическая температура растворения (НКТР). В этих наиболее простых для описания случаях кривые фазового равновесия жидкость-жидкость имеют форму, близкую к параболической, рис. 1.2 и рис. 1.3.





Рис. 1.2*а* Бинодали раствора с ВКТР ПЭГ – (ПЭО-*b*-диметилсилоксан), где ПЭГ – полиэтиленгликоль, ПЭО – полиэтиленоксид. Параметром является давление [23].

Рис. 1.2*b* Бинодали раствора с ВКТР тетрафторметан – *н*-бутан. Параметром является давление [24].





В настоящее время принято считать, что общий вид фазовой диаграммы имеет вид замкнутой кривой, ограничивающей область несмесимости компонентов. В этом случае раствор имеет обе КТР, причём ВКТР > НКТР, рис. 1.4. Но зачастую этот случай не наблюдается из-за возникновения кипения и/или кристаллизации в растворе.

13





бенностью, которая заключается в том, что НКТР в этих растворах находится выше ВКТР. Кривая равновесия на фазовой диаграмме имеет форму песочных часов, рис. 1.5.



Рис. 1.5 Бинодаль раствора с ВКТР и НКТР (песочные часы) полистирол-20400 – ацетон. Параметром является давление [27].

Системы с ВКТР характеризуются эндотермическим смешением и энтропией смешения, превышающей аддитивное значение. В свою очередь, системы с НКТР характеризуются экзотермическим смешиванием и энтропией смешения, меньшей аддитивного значения.

Существенное влияние на термодинамические параметры растворов оказывает величина и знак избыточного объёма (v^E) [28]. Например, отрицательные значения энтальпии смешения и теплоты смешения раствора зачастую связаны с отрицательным значением избыточного объёма, то есть, уменьшением объёма при растворении относительно аддитивного значения. Изменение объёма раствора является одной из причин существования КТР. Так, чрезвычайно малое изменение расстояния между молекулами оказывает значительное влияние на изменение энергии взаимодействия между молекулами, которая обратно пропорциональна расстоянию в шестой степени.

Изменение объема при смешении веществ является следствием изменения свободного объема, так как собственный объем молекул при этом практически не изменяется. Под свободным объемом понимают объем, не занятый собственным объемом молекул данного вещества. Согласно современным представлениям, изменение свободного объема при смешении жидкостей или растворении твердых тел может быть обусловлено тремя причинами: 1) различием в энергии когезии между молекулами компонентов; 2) различием в размерах молекул; 3) различием в форме молекул. Известны системы, объём которых не изменяется при смешении [29–31]. Молекулы компонентов таких систем должны быть подобны по химическому строению, размерам и форме. Большинство теорий растворов основано на предположении о неизменности объема при смешении. Это является одной из причин несовпадения теоретических результатов с экспериментом. Влияние изменения объема сказывается в тех случаях, когда остальные термодинамические параметры растворения измеряют при постоянном давлении, что является наиболее распространенным случаем.

Пригожин и Дефей проанализировали связь между знаком избыточного объёма и типом КТР. Они пришли к выводу, что могут осуществляться четыре варианта [32]:

1. BKTP: $\Delta h^m > 0$; $\Delta S^m > 0$; a) $v^E > 0$; б) $v^E < 0$

2. HKTP: $\Delta h^m < 0$; $\Delta S^m < 0$; a) $v^E > 0$; 6) $v^E < 0$

Наиболее часто встречаются системы типа 1а и 26, существует некоторое число систем типа 16; примеры систем типа 2а не известны.

1.2 Явление перегрева жидкостей

Явление перегрева (растяжения) жидкостей привлекает внимание исследователей в связи с тем, что область перегретых состояний на фазовой диаграмме достаточно протяжена и пока малоизучена. При выборе метода исследования необходимо учитывать методические ограничения по объёму вещества и времени его пребывания в перегретом состоянии. Для исследования перегретых состояний веществ разработаны методы, включающие импульсный нагрев тонкого проволочного зонда – термометра сопротивления (траектория *3* на рисунке 1.6) и сброс давления в термостатированном образце (траектория *4* на рисунке 1.6).

Суть опытов по кратковременному переводу жидкости из исходного устойчивого состояния в не вполне устойчивое, перегретое относительно линии равновесия жидкость-жидкость или жидкость-пар, состояние удобно объяснить с помощью фазовой диаграммы в координатах Т-р. Более подробно остановимся на случае импульсного нагрева зонда. Нагрев ведется по изобаре; давление служит параметром эксперимента. В процессе нагрева температура в опыте пересекает линию равновесия жидкость-пар и, если нагрев достаточно быстрый, то никакой реакции исследуемой жидкости не наблюдается; монотонный рост температуры продолжается до тех пор, пока не произойдёт спонтанное вскипание жидкости. Величину температуры самопроизвольного вскипания при выбранной скорости нагрева называют «температурой достижимого перегрева» [33]. Линия температур достижимого перегрева заканчивается в точке пересечения с линией равновесия жидкость-пар. Эта точка пересечения называется критической точкой вещества; в ней свойства жидкой и паровой фазы вещества становятся неразличимыми. При закритических давлениях вещество переходит в состояние сверхкритического флюида. Исследование в окрестности критической точки и в СКФ-области представляет большой фундаментальный и практический интерес [1, 34]. Метод импульсного нагрева зонда позволяет проводить исследования в этой области (траектория 5 на рисунке 1.6).

16



Рис. 1.6 Принципиальная схема опытов по исследованию перегретых жидкостей в области положительных давлений. *0* – начальное состояние; ДП – температура спонтанного вскипания *T**(*p*); КТ – критическая точка; линия *1* – бинодаль жидкость – пар; линия *2* – спинодаль жидкость – пар; линии *3* и *4* – траектории захода в область перегретых состояний методами импульсного нагрева и сброса давления, соответственно; *5* – траектории захода в область сверхкритического флюида; УС – область устойчивых состояний; ПС – область перегретых состояний; СКФ – область сверхкритических состояний.

1.3 Теплофизические свойства неидеальных растворов

1.3.1 Теплоемкость двойных жидких смесей в критической области жидкостьжидкость

Задача пионерского исследования [35], заключалось в выяснении поведения теплоемкости растворов в критической области фазового разделения жидкостьжидкость. В то время (1950-51 г.) в литературе отсутствовали какие-либо данные по этому вопросу. Мотивация работы состояла в экспериментальной проверке некоторых положений теории обобщенных критических явлений профессора В.К. Семенченко, научного руководителя В.П. Скрипова (1948-1953 г.) в Московском Государственном университете, на примере двойных жидких смесей в критической области жидкость-жидкость. Им была предсказана общность критических явлений и фазовых переходов второго рода, см. подробнее в [36].

Объектом изучения была выбрана система триэтиламин – вода, имеющая нижнюю критическую точку растворения (НКТР). Параметры критической точки при атмосферном давлении составляли 19.32 ± 0.02 °C и 34 ± 1 вес.% триэтиламина, соответственно. Использован адиабатический вариант метода периодического нагрева калориметра. Спецификой измерений в окрестности фазового перехода, сопровождающегося резким изменением свойств системы, были продиктованы ключевые требования к конструкции и проведению опыта. Подъем температуры был снижен до 0.1 К (на крутом участке экспериментальной кривой – до 0,045 K), емкость калориметра была уменьшена до 20 см³, поверхность теплоотдачи от нагревателя, в виду отказа от перемешивания в окрестности фазового перехода, была, наоборот, увеличена, см. рис. 1.7. В итоге, температурная чувствительность для незаполненного калориметра оказалась равной $9 \cdot 10^{-4}$ кал, а для наполненного водой – $5 \cdot 10^{-3}$ кал. В ходе опыта вещество пошагово переводилось из однофазного состояния в двухфазное. Теплоемкость в опытах рассчитывалась по формуле:

$$C = (Q / \Delta T) - C_0 = (0, 239 \cdot I \cdot U \cdot t / \Delta T) - C_0,$$

где *C*₀ – это теплоёмкость незаполненного калориметра.

Переменные в приведенной формуле являются обычными для калориметрических измерений и, по-видимому, не требуют дополнительных пояснений. Погрешность в определении теплоёмкости при подъеме температуры в 0.1 К не превышала $\pm 2\%$. Конструкция калориметра и результаты его тестирования на известных образцах подробно представлены в [37].



Рис. 1.7 Фотография одного из вариантов калориметра, использованного в экспериментальной установке В.П. Скрипова для измерения теплоёмкости.

Первые результаты были опубликованы в работе [35]. Будучи одной из первых, эта работа заложила основу исследования не вполне устойчивых состояний жидкости. На рис. 1.8 совмещены, следуя [37], результаты двух серий измерений, проведенных в разные дни. Содержание триэтиламина составляло 34,11 вес.%, масса исследуемой смеси – 12 г. Главный результат работы состоит в обнаружении максимума теплоёмкости частично совместимых бинарных растворов в критической области фазового разделения. Максимум теплоёмкости имеет λобразную форму, характерную для фазовых переходов второго рода. Эти результаты были неоднократно подтверждены [38]. Аналогичные результаты были получены и для систем с верхней критической температурой растворения (ВКТР). Отметим, что возрастание теплоёмкости происходило в достаточно широкой области температур и концентраций, окружающей критическую точку. По мере удаления от критической концентрации, величина максимумов теплоёмкости убывает, теряется их острота, смещается температура максимума. Сопоставление результатов калориметрических и оптических опытов с расслаивающимися растворами позволило сделать вывод о подобном изменении интенсивности рассеянного света, следовательно, и флуктуаций концентрации в критической области [39].

В целом, полученные результаты подтвердили точку зрения В.К. Семенченко об общности критических явлений и фазовых переходов второго рода. Рост теплоёмкости вблизи критической точки связан с ростом флуктуаций энергии системы, что, согласно обсуждаемой теории, является фундаментальным признаком любого из обобщенных критических явлений. Тем не менее, гипотеза Семенченко ждала своего признания до середины 60-х годов, в качестве примера можно привести обзор истории изучения критических явлений в [40]. Как писал В.П. Скрипов, в то время ее идеи встретили «... явное или скрытое сопротивление физико-химиков. Семена падали на неподготовленную почву», цитата по [40].



Рис. 1.8 Теплоёмкость критической концентрации системы триэтиламин – вода. 1 – данные 3 апреля; 2 – данные 4 апреля 1951 г.

1.3.2 Теплоёмкость растворов в полной области составов.

В предыдущем разделе сформулирован вывод о взаимосвязи теплоёмкости и флуктуаций концентрации в критической области. Для решения поставленной во Введении задачи, важно выяснить степень его общности применительно *к полной области составов* растворов. В этой связи, рассмотрим данные калориметрических исследований, выполненных теми же авторами [35, 37–39], по описанной выше методике. Результаты для наиболее подробно изученной системы TEA-вода

представлены на рис. 1.9, а для системы с ВКТР, нитробензол-гептан [39], представлены на рис. 1.10 в полной области составов. Результаты представлены для температур, сдвинутых на 1 градус относительно соответствующей критической температуры в сторону однофазных состояний. Видно, что для данных случаев обсуждаемая зависимость действительно выполняется. Данные по теплоёмкости растворов расположены выше аддитивной прямой, соответствующей ходу теплоёмкости идеального раствора. Наибольшие отклонения ожидаемо наблюдаются при приближении к критической концентрации. Избыточная теплоёмкость, связанная с флуктуациями концентрации в растворе, записана в виде суммы в выражении (1.1), полученном непосредственно из первого начала термодинамики и известной формулы Гиббса для флуктуаций числа частиц в растворе (1.2):

$$C_{p} = C_{p, N_{1}, \dots, N_{m}} + \sum_{i=1}^{m} \left[-T \cdot \left(\frac{\partial \mu_{i}}{\partial T} \right)_{V} \right] \cdot \left(\frac{\partial \mu_{i}}{\partial T} \right)_{p} \cdot \frac{\overline{N_{i}^{2}} - \overline{N_{i}^{2}}}{k \cdot T}$$
(1.1)
$$\overline{N_{i}^{2}} - \overline{N_{i}^{2}} = k \cdot T \cdot \frac{\partial \overline{N_{i}}}{\partial \mu_{i}}$$
(1.2)



Рис. 1.9 Теплоёмкость системы триэтиамин – вода при 291,3 К. Линия *1* – экспериментальные значения; 2 – аддитивная прямая, соответствующая ходу теплоёмкости идеального раствора.



Рис. 1.10 Теплоёмкость системы нитробензол – гептан при 292,5 К. Линия *1* – экспериментальные значения; 2 – аддитивная прямая, соответствующая ходу теплоёмкости идеального раствора.

Далее исследование было распространено на растворы полностью смешивающихся жидкостей, для которых были известны данные по рассеянию света. В частности, в [39] представлены результаты для растворов метилового спирта с бензолом, хлорбензолом и четыреххлористым углеродом. Обнаружено, что ход теплоёмкости также отклоняется от аддитивной прямой. Кривые теплоёмкости для всех систем имеют выпуклую форму, что соответствует относительному повышению теплоёмкости в средней части интервала концентраций. В качестве примера, график относительных величин ΔC_p раствора метилового спирта с бензолом представлен на рис. 1.11. На рис. 1.12 представлены данные и для ΔC_v , рассчитанные по известным для этого раствора данным по плотности, адиабатической сжимаемости и температурному коэффициенту объемного расширения. Установлено, что относительное повышение теплоёмкости, связанное с флуктуациями концентрации, для C_v выражено более ярко, чем для C_p .



Рис. 1.11 Отклонение от аддитивного хода изобарной теплоёмкости системы метиловый спирт – бензол.



Рис. 1.12 Отклонение от аддитивного хода изохорной теплоёмкости системы метиловый спирт – бензол.

Сопоставление результатов калориметрических и оптических исследований методов позволило установить взаимосвязь между теплоёмкостью растворов и флуктуациями концентрации в них. В наиболее очевидном виде она проявляется в критической области расслаивания, но не ограничивается только этой областью, а имеет более общий характер. Следуя направлению нашего исследования, задан-

ного во Введении, ниже рассмотрим данные по теплопроводности растворов, которые также имеют неаддитивный характер.

1.3.3 Сведения по теплопроводности растворов

Теплопроводность веществ в жидком состоянии изменяется в очень широких пределах. Так, например, теплопроводность сжиженных газов при атмосферном давлении может составлять несколько сотых долей Вт/(м·К) [41]. Теплопроводность расплавленных металлов обычно достигает десятков Вт/(м·К) и отличается от теплопроводности сжиженных газов на 3 – 4 порядка [42]. Теплопроводность неметаллических жидких веществ в нормальных условиях изменяется в пределах (0,06 – 0,6) Вт/(м·К) [43, 44]. Как правило, теплопроводность смесей с нереагирующими жидкими компонентами имеет промежуточное значение между теплопроводностями исходных жидкостей. За исключением нескольких аномальных жидкостей (вода и некоторые расплавленные металлы) теплопроводность веществ в жидком состоянии снижается с ростом температуры. Аналогичным образом изменяется и теплопроводность жидких растворов, смесей, эмульсий. В диапазоне между температурами плавления и кипения теплопроводность жидкостей может изменяться в 1,1 – 1,6 раза. Повышение давления вызывает незначительное увеличение плотности и теплопроводности жидких компонент и их смесей. Изменение давления от 1 до 12000 атмосфер приводит к возрастанию теплопроводности жидкостей в 1,5 – 2,5 раза [43].

Среди методов расчёта теплопроводности жидких смесей наибольшее распространение получили эмпирические формулы, позволяющие рассчитать теплопроводность двойных растворов по известным значениям теплопроводности исходных компонент и их концентраций. При использовании таких формул имеет значение выбор единиц измерения концентрации. Наиболее часто используют объёмные, массовые, мольные соотношения исходных компонентов [45].

В настоящее время практически отсутствуют методы решения этой задачи на основе молекулярно-кинетической теории теплопроводности однородных жидкостей. Это вызвано как ограниченностью наших сведений о структуре жидкости и характере межмолекулярного взаимодействия, так и сложностью аналитического решения задачи.

Рассмотрим некоторые эмпирические выражения для расчета теплопроводности растворов. Одной из наиболее ранних является формула, предложенная в 1929 году Барратом и Неттелтоном [46]:

$$\lambda = (\lambda_1 \cdot \operatorname{sh}(n_1 \cdot A) + \lambda_2 \cdot \operatorname{sh}(n_2 \cdot A)),$$

где *n*₁, *n*₂ – массовые концентрации первого и второго компонента раствора; *A* – индивидуальный эмпирический коэффициент.

Эмпирический коэффициент зависит от вида раствора и температуры, определяется при решении трансцендентного уравнения по известным значениям теплопроводности компонент и по экспериментальному значению теплопроводности раствора известной концентрации. Такое определение параметра μ необходимо проводить для каждой пары компонент раствора и для каждой температуры.

Формула Цедерберга [47], опубликованная в пятидесятые годы, предполагает изменение теплопроводности от концентрации по аддитивному закону. Но для применения этой формулы существует достаточно большое количество ограничений. И, как правило, оно дает достаточно грубую оценку искомой зависимости.

Примерно в это же время, Филипповым и Новосёловой была выведена формула [48], которую можно считать обобщающей модификацией уравнения Цедерберга:

$$\lambda = \lambda_1 \cdot n_1 + \lambda_2 \cdot n_2 - k \cdot n_1 \cdot n_2$$

В ней был введен коэффициент *k*, который учитывает степень отклонения зависимости от аддитивного закона. Сопоставляя результаты расчёта по формуле с экспериментальными данными, Филиппов и Новосёлова обнаружили, что для многих растворов жидкостей справедливо:

$$k \approx 0,72 \cdot \left| \lambda_1 - \lambda_2 \right|$$

Таким образом, в дальнейшем было рекомендовано использовать исходную формулу с постоянным значением *k*. Для расчёта теплопроводности растворов

было необходимо знать только теплопроводности исходных жидкостей, что значительно упростило задачу расчёта теплопроводности бинарных растворов. По оценкам авторов, погрешность расчёта по формуле составляла (1–3) %. В то же время, Ганиев сообщает, что для многих растворов было получено хорошее соответствие с экспериментальными данными при численном коэффициенте, равном 0,53 [49]. В этой же работе он утверждает, что для некоторых растворов коэффициент может быть равен нулю, как в формуле Цедерберга, или принимать отрицательные значения.

В 1962 году Бонди предложил для расчёта следующее выражение [50]:

$$\begin{split} \lambda &= \lambda_1 \cdot N_1 + \lambda_2 \cdot N_2 - f \cdot B \cdot N_1 \cdot N_2 , \\ f &= \left(E_1 / M_1 \right)^{1/2} - \left(E_2 / M_2 \right)^{1/2} \end{split}$$

где N_1 , N_2 – мольные доли первого и второго компонента; E_i – нормальная энергия испарения; B – численный коэффициент равный 4,5 · 10⁻⁵ (если нормальная энергия испарения измеряется в *кал/моль*) или 7 · 10⁻⁹ (если нормальная энергия испарения измеряется в *эрг*·*моль*); M_1 , M_2 – молекулярные массы первого и второго компонента.

В конце 1980-х годов Марком Асселем (Marc Assael) были опубликованы несколько статей, посвященных изучению теплопроводности бинарных растворов [51, 52]. Это были как экспериментальные работы, так и попытки расчёта теплопроводности бинарных систем с помощью эмпирических формул. Экспериментальная установка, на которой проведены измерения, была основана на одном из вариантов метода нестационарного нагрева проволоки (Transient hot-wire technique). Температурный диапазон, при котором была измерена теплопроводность составлял: 295–345 К при атмосферном давлении. Неопределенность измерения теплопроводности оценивалась ~ 0,5 %. При анализе полученных экспериментальных данных по теплопроводности бинарных растворов им была предложена эмпирическая формула:

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \left[1 + \alpha \cdot (T - 298, 15) \right] ,$$

где λ_0 – это теплопроводность концентрации раствора при 298,15 К; α – линейный градиент теплопроводности концентрации раствора для заданной температурной области. Отклонение результатов расчёта от экспериментальных результатов, по оценке автора (на наш взгляд, излишне оптимистичной), составило 0,3 %.

Следует отметить, что область применения всех приведенных формул ограничена теми сочетаниями компонент и диапазона температур, для которых они были проверены. В этих эмпирических выражениях не учитывается непосредственно характер структуры растворов и специфика процесса переноса теплоты, см. рис. 1.13. Тем не менее, некоторые эмпирические формулы, не требующие знания экспериментальных данных по теплопроводности раствора, могут оказаться полезными при проведении предварительной оценки свойств растворов [45].



Рис. 1.13 Зависимость теплопроводности от концентрации раствора перфторбензол-гексан. *1* – экспериментальные значения, полученные С.Н. Кравчуном [16]; *2* – расчёт выполненный по аддитивному закону (формула Цедерберга) [47]; *3* – расчёт выполненный по формуле Филиппова и Новосёловой [48]; *4* – расчёт выполненный по формуле Ганиева [49].

В настоящее время экспериментально исследована теплопроводность довольно большого количества бинарных жидких растворов. Однако по-прежнему представляется сложным описание основных физико-химических процессов, управляющих зависимостью теплопроводности растворов от концентрации и температуры. Это объясняется тем, что свойства растворов сложным образом зависят от свойств исходных жидкостей. Одним из первых, кто успешно углубился в теплоперенос жидкими растворами, был Лев Петрович Филиппов [48, 53].

1.4 Гипотеза Л.П.Филиппова о дополнительном тепловом сопротивлении растворов

Первые систематические исследования теплопроводности растворов были проведены Львом Петровичем при помощи установки, основанной на относительном методе коаксиальных цилиндров. Далее, стремясь к сокращению продолжительности опыта, компактности установки и миниатюризации измерительной ячейки, он разработал вариант метода нагретой нити [54] и, в содружестве со своими аспирантами С.Н. Нефедовым и С.Н. Кравчуном, – комплексный метод периодического нагрева тонкой проволочки [17].

При развитии своего подхода Л.П. Филиппов считал принципиальным вопросом величину, в которой следует выражать концентрацию растворов. Он считал, что вопрос о выборе концентрационной переменной должен решаться путём не априорных рассуждений, а путём изучения экспериментальных зависимостей с точки зрения эмпирических закономерностей. Таким образом он отдал предпочтение массовым долям при измерении концентрации компонентов растворов. Позже, при анализе более обширного количества экспериментальных данных по теплопроводности растворов С.Н. Кравчуном был сделан вывод об предпочтительности использования объёмных долей. Для всех растворов, которые были измерены Филипповым–Кравчуном, наблюдалась симметрия зависимости теплопроводности от массовой концентрации 0,5.

Измерения [16, 48] для каждого раствора проводились, как правило, при одной температуре. Для всех измеренных растворов наблюдалось отрицательное отклонение от аддитивного закона. Максимум отклонения наблюдался при массовой концентрации 0,5. Сформулирована гипотеза об общности этого явления для растворов различной природы. Предположено, что источником дополнительного теплового сопротивления служит рассеяние фононов, обусловленное, как и в случае добавочной теплоёмкости в растворе, флуктуациями концентрации. Сделан вывод, что главной переменной, связанной с дополнительным тепловым сопротивлением, служит величина относительной разности плотностей компонентов раствора

$$(\rho_{\rm add} - \rho_{\rm exp}) / (0, 5 \cdot (\rho_1 + \rho_2))$$
,

где ρ_{add} – значение плотности, рассчитанное по аддитивному закону; ρ_{exp} – экспериментальные значения плотности; ρ_1 и ρ_2 – значения плотности первого и второго компонента, соответственно. В итоге, формула для оценки концентрационной зависимости теплопроводности приобрела следующий вид [16]:

$$\lambda = \lambda_1 \cdot x_{v_1} + \lambda_2 \cdot x_{v_2} - 0,28 \cdot \left| \Delta \rho / \rho \right| \cdot (\lambda_1 + \lambda_2) \cdot x_{v_1} \cdot x_{v_2},$$

где x_{v1} и x_{v2} – объёмные концентрации первого и второго компонента, соответственно; $\Delta \rho$ – разница аддитивного и экспериментального значения плотности.

Авторы [16, 48] подтвердили свои выводы результатами опытов на 22 растворах. Все растворы были составлены из компонентов с достаточно близкими значениями теплопроводности. В качестве примера, на рис. 1.14 показаны выборочные результаты опытов из работы [16]. Во всех случаях ход кривой теплопроводности расположен ниже ее аддитивного значения. В силу ряда обстоятельств, эти опыты не были распространены на растворы с существенным отклонением от идеального закона, в том числе, на растворы с отрицательными значениями избыточного объема. Не был вовлечен в исследование и практически важный класс водных растворов.





Рис. 1.14 Зависимость приведенной разности теплопроводностей от: (*a*) объёмной; (*b*) массовой; (*c*) мольной концентрации гексадекана в растворе бензола.

В завершение раздела отметим следующий необычный результат. И.Г. Герц и Л.П. Филиппов в серии опытов, поставленных с помощью прецизионной схемы компенсационных измерений, не выявили аномалий теплопроводности в окрестности критической точки жидкость-жидкость расслаивающихся растворов [55, 56]. Все четыре раствора, три раствора с ВКТР и один (триэтиламин-вода) с НКТР показали классическое поведение теплопроводности в окрестности критической точки. Этот результат получен на фоне характерного пика теплоемкости в этой окрестности, см. разд. 1.3. Позже он был подтвержден, в плане поведения и теплопроводности, и теплоёмкости, в окрестности критической точки раствора монобутиловый эфир этиленгликоля – вода, имеющего НКТР [57]. Важно, что опыты [57] были проведены принципиально другим методом, а именно, фотопиро-

электронным методом. В англоязычной литературе он обозначается аббревиатурой FPPE [58].

1.5 Технология получения противотурбулентых присадок. Теплофизический аспект

Эффективность многих технологических процессов зависит от степени изученности поведения свойств рабочих тел в практически важном диапазоне температуры и давления. В большинстве технических применений рабочими телами служат двух- и многокомпонентные растворы, а также эмульсии и суспензии. Укажем, в этой связи, ряд фундаментальных работ по данному вопросу [3, 59–70]. Представленный перечень, естественно, не покрывает весь спектр практического применений растворов, скорее, он отражает интересы автора. Не столь широко, как применение жидких теплоносителей, в литературе обсуждается теплофизический аспект химико-технологических процессов. В то же время, знание теплофизических свойств реакционно-способной смеси и тенденции их изменения в ходе реакции является ключевым условием осуществимости технологического процесса. Укажем, в качестве примера, реакцию диазатирования, являющуюся важным звеном получения лекарственных форм [19, 71, 72].

В настоящем исследовании рассмотрим теплофизический аспект технологии прямого получения суспензии полимера синтезом в среде перфторированных углеводородов с последующей заменой дисперсионной среды. Данная технология нацелена на получение современных противотурбулентых присадок (ПТП), способствующих подавлению турбулентности при транспортировке нефти по сети трубопроводов и снижению гидродинамические потерь [73]. К свойствам ПТП предъявляются определенные требования, связанные с особенностями их транспортировки к месту загрузки и собственно ввода в поток нефти в форме, наиболее удобной для конструкции используемого оборудования. Для получения полимерной суспензии с заданными свойствами, такими, как дисперсность и молекулярная масса, необходимо создать соответствующие условия для полимеризации, сохранив технологичность процесса. Практически важный шаг в решении данной задачи состоит в исследовании фазовых равновесий жидкость-жидкость и свойств растворов перфторированных алканов в терминальных олефинах.

Проблема доставки нефти от месторождения к нефтеперерабатывающим заводам является одной из ключевых в нефтяной промышленности. Для континентальных стран эта проблема решается созданием развитой сети трубопроводов, которые строились и продолжают строиться в Европе, Азии, Америке и Африке. Вместе с тем, транспорт нефти сам по себе сопряжен с большими затратами. Естественное стремление повысить скорость течения и применить трубы большого диаметра приводит к возникновению турбулентности, которая повышает гидродинамические потери и снижает эффективность энергозатрат. Поэтому, столь же естественным является тенденция к подавлению турбулентности различными методами. Наиболее эффективным методом является использование известного эффекта Томса [74–77]. Он заключается в том, что добавление в маловязкую среду определенных добавок в крайне малой концентрации резко снижает гидродинамическое сопротивление течению в области больших чисел Рейнольдса. Поскольку эффект снижения гидродинамического сопротивления проявляется более явно с увеличением длины полимерной цепи, то основной задачей при синтезе добавок является достижение максимально возможных степеней полимеризации молекулы. К современным ПТП предъявляются определенные требования, связанные с необходимостью ее транспортировки и ввода в поток нефти в форме, наиболее удобной для конструкции используемого оборудования.

В настоящее время применяют, главным образом, присадки суспензионного типа. В них твёрдый полимер диспергирован в жидкой среде нерастворителя. Суспензии имеют сравнительно невысокую вязкость и при этом высокую концентрацию полимера. В качестве полимера используют высокомолекулярный полигексен и другие высшие поли-α-олефины (полиоктен, полидецен). При комнатных температурах полигексен представляет собой лучший выбор среди других поли-α-олефиновых присадок из-за самой высокой эффективности (самая длинная полимерная цепь при одинаковой молекулярной массе) и удовлетворительной растворимости в углеводородах. Однако, его эффективность снижается с понижением

температуры. Также стоит отметить, что растворы полиолефинов обладают повышенной вязкостью, увеличение которой в ходе реакции затрудняет диффузию α-олефинов и естественный теплообмен, что способствует обрыву цепи молекулы [78]. Синтез высокомолекулярных полимеров обычно проводят полимеризацией α-олефинов на титан-магниевых катализаторах (катализаторы Циглера – Натта). При этом встает вопрос о способе диспергирования полученного полимера. Технология диспергирования полимеров в среде нерастворителя имеет несколько вариантов. Наиболее перспективным является метод прямого получения суспензии полимера синтезом в среде перфторированных углеводородов с последующей заменой дисперсионной среды [73, 79]; он позволяет сократить количество технологических стадий и отказаться от дорогостоящего оборудования.

Перфторуглероды достаточно инертны в химическом отношении, чтобы не дезактивировать активные центры каталитической системы Циглера – Натта. С другой стороны, они не растворяют полимеры высших альфа-олефинов, весьма ограниченно смешиваются с другими жидкостями и имеют высокую плотность (от 1,6 до 2,0 г/см³). Эти качества облегчают их отделение в процессе замены среды в суспензии на другой нерастворитель. Поскольку перфторированные алканы (ПФА) не полностью смешиваются с другими ингредиентами, они практически не расходуются в процессе синтеза полимера и могут быть многократно использованы в виде среды для полимеризации. В качестве ПФА применяются индивидуальные алифатические и алициклические перфторуглероды (перфторметилциклогексан, перфтордиметилциклогексан и др.), а также фракции различных ПФА, полученные фторированием углеводородов нефти. Продуктом суспензионной полимеризации высших α -олефинов является суспензия полимера, которая после замены ПФА на нерастворитель с плотностью, близкой к плотности полимера, представляет собой товарную форму ПТП суспензионного типа.

Однако для получения полимера с заданными свойствами необходимо создать оптимальные условия для полимеризации: температура, концентрация мономера, концентрация катализатора и т.д., сохранив технологичность процесса. А для этого, в свою очередь, необходимо провести исследования фазовых равнове-

33

сий жидкость-жидкость двойных и тройных смесей перфторированных алканов и терминальных олефинов. Эти работы позволят найти наиболее подходящие системы и температурные условия, см. рис. 1.15, для получения полимерной суспензии с требуемыми свойствами.



Рис. 1.15 Процесс уменьшения концентрации непредельного углеводорода во время синтеза присадок. *1* – штатный процесс синтеза присадок; *2* – процесс синтеза с заходом в область фазового разделения раствора и аварийной остановкой

синтеза.

Что касается представленного класса растворов, то информация по нему очень скудная. Известно две статьи сотрудников университетов Лиссабона и Браги [80, 81], содержащие данные по равновесиям жидкость-жидкость и жидкостьпар системы перфторметилциклогексан–гексен, полученные в узком температурном интервале. Более полная информация имеется по чистым компонентам. В исследовании фазовых равновесий и свойств фторорганических жидкостей (ФОЖ) и их растворов с углеводородами заметную роль сыграла Уральская теплофизическая школа под руководством академика В.П. Скрипова. Результаты, полученные участниками Школы для свойств ФОЖ (75 соединений) обобщены в справочнике [82], результаты по фазовым равновесиям жидкость-жидкость систем *н*алкан/перфторалкан – в диссертации [83], условия термодинамического подобия расслаивающихся растворов – в монографии [84]. Перспективным направлением усовершенствования технологии синтеза противотурбулентных присадок является флэш-химия [85]. Флэш-химия – это относительно новая область химического синтеза, где чрезвычайно быстрые реакции проводятся строго контролируемым образом с получением желаемых соединений с высокой селективностью. В классическом химическом синтезе, который протекает в колбе или макрореакторе, характерная скорость реакции составляет от десятков минут до часов, см. рис. 1.16. Поточные микрореакторы, которые используются в флэш-синтезе, обеспечивают намного лучшую среду для процесса и возможность осуществления реакций, которые недоступны классическим методам. Время реакции в них составляет от миллисекунд до секунд. Системы микропотоков позволяют проводить реакции при более высоких температурах контролируемым образом, что обеспечивает значительное ускорение синтеза. Во флэшсинтезе используется реактор, размер которого варьируется от $(10^{-4}$ до $10^{-3})$ м [85– 88]. Производительность флеш-синтеза варьируется от единиц мг/мин до кг/мин. При повышении температуры скорость реакции также повышается.



Рис. 1.16 Фотография одного из вариантов исполнения установки, включая химический реактор, датчики и вспомогательное оборудование.

Для внедрения технологии флеш-синтеза в производство ПТП необходимы не только знания о фазовых равновесиях в растворах, но и знания об особенностях теплоотдачи в этих средах во время процесса синтеза присадок. Для масштабирования процесса (переход от пробирки к макрореактору) большим препятствием является внутреннее тепловыделение. Единственным эффективным способом отвода теплоты является процесс теплоотдачи к стенке реактора. В этой связи, в задачи нашего исследования входит изучение теплоотдачи к жидким раство-
рам. С учетом запросов флэш-синтеза, в настоящем исследовании рассмотрены растворы в кратковременно перегретых состояниях.

Постановка задачи

В сферу наших интересов входит выявление особенностей теплоотдачи к жидким растворам. С учетом современной тенденции к повышению интенсивности процессов при одновременном уменьшении размеров теплопередающих устройств, основное внимание уделено процессам, предусматривающим возможность мощного локального тепловыделения. Для таких процессов характерны малые масштабы времен и размеров, а осуществление теплоотдачи – за счет тепловой проводимости, как физически наиболее определенного механизма переноса теплоты.

В представленном выше обзоре обсужден факт отклонения хода теплоемкости и теплопроводности растворов от аддитивного закона, соответствующего случаю идеального раствора. Выяснен факт взаимосвязи между теплофизическими свойствами растворов и флуктуациями концентрации в них. Показаны примеры применения бинарных жидкостей в качестве теплоносителей и рабочих тел. В случае частично-смешиваемых систем речь идет о перспективах их применения в условиях мощного тепловыделения. В общем случае, выбор теплоносителя «под задачу» требует знания тепловой проводимости растворов в полном диапазоне изменения составов и в достаточно широкой области изменения температуры и давления. Например, именно интенсивность теплоотдачи реакционно-способного раствора к стенке реактора является фактором, лимитирующим возможность масштабирования реагирующего объема вещества (объема реактора), а, значит, и повышения производительности энергоемкого оборудования при синтезе противотурбулентных присадок. В ходе реакции содержание одного из компонентов уменьшается (в нашем случае, непредельного углеводорода). Данное обстоятельство приводит к поиску решения двух задач. Речь идет о необходимости знания зависимостей тепловой проводимости в актуальной области температур и температуры на линии ВКТР от состава раствора. Первая задача не требует дополнительных пояснений. Ее нетривиальность обусловлена существенным, приблизительно, в два раза, различием в значениях коэффициента теплопроводности компонентов. Решение второй задачи является принципиально важным, поскольку пересечение линии ВКТР (при уменьшении содержания одного из компонентов, свойственном обсуждаемой реакции), вогнутой к оси составов, приведет к фазовому разделению исходно однородного раствора на две жидкие фазы и вынужденной остановке агрегата.

Наше исследование направлено на получение нового знания о тепловой проводимости растворов с существенным отклонением свойств от идеального закона в широкой области изменения температуры. Оно направлено на решение нескольких новых задач и осуществлено с применением метода управляемого импульсного тепловыделения проволочного нагревателя. Наиболее амбициозная задача состоит в вовлечении в исследование области не вполне устойчивых и неустойчивых состояний, кратковременно перегретых относительно температуры равновесия жидкость-пар или жидкость-жидкость раствора, а также температуры спинодали жидкость-жидкость при заданном давлении, соответственно. Важная задача состоит в проверке гипотезы Л.П. Филиппова на новом материале, основанном на первичных данных опыта. Речь идет о вовлечении в исследование растворов с существенными значениями избыточного объема, в том числе, с отрицательными значениями, а также высоких (до 1 МВт/м²) плотностей теплового потока и отвечающей им области повышенных температур.

2. Экспериментальная часть

2.1 Образцы и их подготовка

Исходя из цели работы, объектами исследования были выбраны водные растворы гликолевого ряда, имеющие значения $v^{\rm E} < 0$: этиленгликоли, пропиленгликоли, полиэтиленгликоли и полипропиленгликоли (ЭГ, ПГ, ПЭГ и ППГ, соответственно), а также растворы фторорганических жидкостей (ФОЖ) с предельным и непредельными углеводородами, имеющие большие положительные значения объема смешения.

Выбор водных растворов гликолей обусловлен их практической значимостью. Они входят в состав различных теплоносителей, антиобледенителей и гидравлических жидкостей. В последнее время токсичные, но широко применяющиеся вещества типа этиленгликоля, по возможности заменяются на пропиленгликоль. Пропиленгликоль полностью смешивается с водой, практически безопасен и одобрен для применения в пищевой промышленности. Полиэтиленгликоли (ПЭГи) относят к «зеленой химии» и применяют в пищевой отрасли. Наряду с ППГ, их применяют в косметических средствах, а также при создании новых лекарственных препаратов и компонентов для диагностики и лечения онкологических заболеваний. ПЭГи имеют чисто линейное строение, хорошо смешиваются с водой и являются удобными модельными жидкостями.

Выбор фторированных соединений непредельных углеводородов обусловлен их широким применением при создании противотурбулентных присадок. В целом, подбор компонентов обеспечил получение существенно неидеальных растворов со значениями объема смешения от -1,5 до 6,2 см³/моль и соотношением плотностей компонентов ρ_1/ρ_2 от 1,0 до 2,7.

Водные растворы изготавливались при смешении бидистиллированной воды и соответствующих гликолей. Образцы ПЭГ, ППГ и *н*-гексана поставлены фирмой «Sigma-Aldrich Rus», образцы гексена – фирмой EQUILEX, многокомпонентные фторорганические жидкости – фирмой «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», перфтороктан – Пермским филиалом АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)».

Навеска образцов проводилась на электронных весах Сартогосм «CE224-C». Масса каждого образца была около 10 г. Точность определения массы образцов составила ±0,01 г. Приведенная неопределенность концентрации составила ±0,1 масс.%. Концентрация и приведенная неопределенность концентрации рассчитывались по соответствующим формулам:

$$x_{\rm m} = \frac{m_1}{(m_1 + m_2)}$$

,

где *m*₁ и *m*₂ – значения массы первого и второго компонента в растворе, соответственно.

$$\delta x_{\rm m} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_{\rm m}}{\partial m_1} \cdot \frac{\Delta m_1}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{\rm m}}{\partial m_2} \cdot \frac{\Delta m_2}{m_2}\right)^2},$$

где Δm_1 и Δm_2 – это абсолютные неопределенности измерения массы первого и второго компонента, соответственно.

Свойства растворов существенно определяются качеством перемешивания. Для тщательного перемешивания образцов растворов использовалась магнитная мешалка. Скорость перемешивания составляла от 100 до 500 оборотов в минуту. Время перемешивания, в зависимости от вязкости компонентов, составляло от нескольких минут до десятка минут.

В ходе работы было исследовано 93 образца водных растворов, имеющих отрицательный объем смешения, и 35 образцов растворов ФОЖ/углеводород, имеющих положительный объём смешения. Общее количество составило 128 образцов. Свойства растворов, использованных в исследовании, указаны в Табл. 1. В таблице применены сокращения: этиленгликоль – МЭГ; диэтиленгликоль – ДЭГ; триэтиленгликоль – ТЭГ; пропиленгликоль – МПГ; дипропиленгликоль – ДПГ; трипропиленгликоль – ТЭГ; полиэтиленгликоль 200 – ПЭГ-200; полиэтиленгликоль 400 – ПЭГ-400; полиэтиленгликоль 600 – ПЭГ-600; полипропиленгликоль 425 – ППГ-425; полипропиленгликоль 725 – ППГ-725; октофторбутилдигидрат – ОФБДГ; перфтороктан – ПФО; перфторметил-циклогексан – ПФМЦГ; перфтор-1,3-диметилциклогексан – ПФДМЦГ.

Водные растворы гликолей						
№	Компо- нент	Концентрация гликоля, мол. доли	v ^E _{max} , см ³ /моль	х _{тах} , мол.	LCST	Ref.
				доли	,	
1	МЭГ	0.074; 0.095; 0.176; 0.243;	-0.35	0.597	-	24
2	ЛЭГ	0.327, 0.493, 0.337 0.031, 0.077, 0.101, 0.157	-0.67	0.676	_	24
2	ды	0.220; 0.308; 0.533	-0.07	0.070		27
3	ТЭГ	0.024; 0.056; 0.084; 0.119;	-0.817	0.734	-	24
		0.170; 0.239; 0.438				
4	ΜΠΓ	0.08; 0.11; 0.2; 0.27; 0.31;	-0.6	0.7	-	25
		0.4; 0.42; 0.69				
5	ДПГ	0.1; 0.14; 0.19; 0.24; 0.29;	-1.05	0.742	-	25
_		0.34; 0.44; 0.54		o == 1		• -
6	TIII	0.07; 0.1; 0.15; 0.18; 0.27; 0.34; 0.44	-1.37	0.774	-	25
7	ПЭГ-200	0.042: 0.091: 0.194: 0.315:	-0.6	0.7	_	26
-		0.403; 0.481				
8	ПЭГ-400	0.021; 0.047; 0.107; 0.208;	-1.05	0.742	-	26
		0.296; 0.403; 0.481				
9	ПЭГ-600	0.014; 0.034; 0.070; 0.198;	-1.37	0.774	-	26
		0.296; 0.401; 0.515				
1	11111-425	0.297; 0.205; 0.182; 0.152;	-1.93	0.191	50,3	27
0		0.097; 0.080; 0.060; 0.045	1.0.7	0.00-		
	11111 - 725	0.003; 0.006; 0.011; 0.016;	-1.95	0.087	14,5	33
1		0.020; 0.024; 0.036; 0.055;				
		0.090				
Фторированные растворы углеводородов						
№	Образец	Концентрация углеводо-	v_{\max}^{E} ,	x_{\max} ,	UCS	Ref.
		рода, мол. доли	см ³ /моль	мол.	T, °C	
				доли		
1	ОФБДГ/	0.107; 0.193; 0.382; 0.507;	3.08	0.442	-37	This
2	гексен	0.571; 0.648; 0.748; 0.851;				work
	THE /	0.942		0.505	22 <i>i</i>	
$\frac{1}{2}$	ΠΦΟ /	0.5	5.14	0.535	22.6	14
5	гексан	0.1(1,0.2(2,0.510,0.(0))	6.005	0.460	115	T1- !
	ПФМЩ /	0.101; 0.502; 0.510; 0.000;	0.093	0.469	11.5	I N1S
4	гексен	0.745; 0.800; 0.857; 0.862; 0.867: 0.933: 0.943				WORK
1	ΠΦЛΜΠΓ	0.200: 0.252: 0.352: 0.457:	6.202	0.503	21.5	This
5	/ гексен	0.545; 0.711: 0.829: 0.915:	0.202		_1.5	work
		0.960				

Таблица 1. Исследуемые растворы и их свойства.

2.2 Подготовка зонда

Подготовка к измерениям включала в себя подготовку зонда и проверку качества его изготовления. Для изготовления зонда использовалась платиновая проволока, применяемая в термометрии. Она припаивалась к медным токоподводам. Диаметр зонда составлял 20 мкм, длина, в зависимости от задачи, составляла 3 мм (поиск бинодали жидкость-жидкость) или 8 мм (измерения теплоотдачи к растворам). Применимость зонда в качестве измерительного преобразователя обусловлена большой величиной отношения площади поверхности к объему, и, следовательно, высокой чувствительностью этого инструмента к свойствам среды. После изготовления зонда он на сутки помещался в этиловый спирт для удаления канифоли, оставшейся после пайки, и других загрязнений с поверхности проволоки и подложки. Далее проводилась процедура отжига проволоки непосредственно на измерительной установке при параметрах $T_{st} = 1023$ К и длительности импульса t= 10 мс. После этого измерялись значения начального сопротивления зонда R_0 и начальной температуры T_0 .

Далее зонд аттестовался на «эталонной» жидкости с известными значениями температуры вскипания и критических (T_c , p_c) параметров. В данной работе такой жидкостью служил изопропиловый спирт с классификацией по чистоте не ниже «химически чистый». В опытах по вскипанию изопропанола при монотонном нагреве $T^*(p/p_c \approx 0,97)$ оценивалось отличие средней по объему зонда температуры, рассчитываемой из первичных данных, от максимальной температуры в серединной части зонда, где формируется сигнал о вскипании, то есть, $\Delta T^* = T_{\text{маx}} - T^*$. Качество подготовки зонда оценивалось в опытах по методу температурного плато, см. следующий раздел. Оно считалось приемлемым, если сигналы о вскипании имели сосредоточенный по времени и по температуре вид. В качестве примера, на рисунке 2.1 приведены сигналы вскипания изопропанола, полученные на зонде, удовлетворяющем требованиям теплофизических измерений. Расчетное распределение температуры по длине импульсно нагретого зонда при его термостабилизации в веществе с известными теплофизическими свойствами показано на рис. 2.2. Расчет выполнен в программе ELCUT. В качестве модельной жидкости был взят гексадекан, в качестве нагревателя платиновая проволока диаметром 20 мкм и длиной 8 мм. Заданный шаг сетки в расчёте составлял 5 мкм, узлов сетки для зонда – 5224; узлов сетки для жидкости – 10679.



Рис. 2.1 Сигналы вскипания, полученные на изопропаноле при атмосферном давлении и соответствующих температурах *T*_{st}.



Рис. 2.2 Рассчитанное распределение температуры по длине импульсно нагретого зонда при его термостабилизации в *н*-гексадекане; параметром служит момент времени: *1* – 1 мс; *2* – 3 мс; *3* – 5 мс; *4* – 7 мс; *5* – 10 мс. Пунктиром показана среднеинтегральная температура для линии 3.

2.3 Метод температурного плато

Явление перегрева присуще всем процессам, содержащим переход через линию равновесия жидкость-пар. Традиционные методы измерения теплопроводности малопригодны для исследований в этой области на сколько-нибудь значительном удалении от линии равновесия в связи с малым временем существования изучаемой системы в метастабильном (перегретом) состоянии. Увеличить глубину проникновения в метастабильную область позволяет повышение скорости нагрева исследуемого объекта. Метод температурного плато, выбранный нами для решения поставленной задачи, позволяет проводить измерение теплоотдачи как в области абсолютно устойчивых состояний, так и в области не вполне устойчивых (перегретых) состояний [89–91].



Рис. 2.3 Схема опыта по методу температурного плато. T_{sat} – температура равновесия жидкость-пар вещества. 1 – экспериментальная кривая температуры термостабилизации зонда в области устойчивых состояний (T_{st1}); 2 – экспериментальная кривая температуры термостабилизации зонда в области перегретых состояний (T_{st2}). Кривые 1' и 2' – значения электрической мощности, требуемые

для термостабилизации зонда при заданной температуре.

Данный метод предусматривает стабилизацию средней температуры зонда, импульсно нагреваемого в веществе, на заданном отрезке времени. Стабилизируемым параметром является термозависимое сопротивление зонда и, следовательно, его температура. Суть режима состоит в создании кратковременных квазиизотермических условий для зонда – термометра сопротивления, нагретого до избранного значения температуры $T = T_{st}$, см. рис. 2.3.

Для стабилизации средней температуры зонда по значению его термосопротивления R_Z используется принцип «автобалансного моста». Мост составлен из постоянных сопротивлений R₁, R₄ и переменных сопротивлений R₃, R_Z. Генератор тока ГТ может изменять значение тока нагрева, протекающего через R_Z, по сигналу напряжения управления от цифрового потенциометра ЦП1. Программа управления микроконтроллера МК формирует сигнал отрицательной обратной связи через ЦП1 по усиленному сигналу напряжения разбаланса моста V_{bal}, поступающему на вход АЦП МК. В результате схема стремится обеспечить равновесие моста и, как следствие, постоянство значения R_Z и средней температуры нагрева проволочного зонда. Величина удерживаемого значения R_Z в уравновешенном мосте зависит от величины сопротивления R₃ в составе цифрового потенциометра ЦП2: $R_Z = R_1 \cdot R_4 / R_3$. Таким образом, можно настраивать мост с помощью ЦП2 на определенное значение средней температуры нагрева зонда по его термосопротивлению R_Z и стабилизировать это значение в ходе импульсного опыта. Время установления заданного значения R_Z составляет десятки микросекунд и зависит от свойств образца и масштаба дрейфа значения T_{st} на участке измерения. В наших опытах величина дрейфа составляла около 1% от заданного температурного напора. Функциональная схема установки и измерительной ячейки представлены на рисунке 2.5.



Рис. 2.5 Функциональная схема установки с цифровым управлением и измерительной ячейкой. *1* – ячейка для измерения под давлением из нержавеющей стали; *2* – крышка измерительной ячейки с двумя герметичными электровводами; *3* – фторопластовый контейнер с измеряемым веществом; *4* – термостатирующий контур камеры давления; *5* – манометр; К – компьютер; МК – микроконтроллер; У – усилитель напряжения V_{bal} разбаланса моста; ЦП1, ЦП2 – цифровые потенциометры; ГТ – генератор тока; R₁, R₄ – постоянные сопротивления моста; R₂ – настраиваемое сопротивление в составе ЦП2; R_Z – термосопротивление проволочного зонда; АЦП1, АЦП2 – преобразователи напряжений на сопротивлениях

R₁ и R_Z.

Выбор данной тепловой моды обусловлен наличием строгой «привязки» температуры зонда в ходе опыта. Сопоставление тепловой проводимости при изменении концентрации раствора осуществляется, в таком случае, путем сопоставления электрической мощности, необходимой для поддержания заданной температуры зонда T_{st} в веществе. Малость времени тепловой релаксации зонда (диаметр зонда – 20 мкм) и незначительность масштаба вносимого им методического возмущения дают возможность постановки опытов не только в области устойчивых состояний вещества, но и в области его перегретых состояний.

2.3.1 Методика измерения

В ходе импульса температура зонда увеличивается от начального значения T_0 до выбранного значения $T_{\rm st}(t > t_1) \approx {\rm const}$ за время порядка $t_1 \sim 10^{-4}$ с и поддержи-

вается постоянной на заданном интервале времени от t_1 до t_2 . Продолжительность данного интервала в нашем исследовании составляла 10 мс. В опыте измеряются значения падения напряжения на зонде и образцовом («токовом») резисторе во времени. Случайный разброс первичных данных в серии из десяти измерений, выполненных при одинаковых параметрах опыта, составил: для падения напряжения ~ 1 мВ; для тока ~ 0,2 мА; для сопротивления зонда ~ 3 мОм, см. рисунок 2.6.



Рис. 2.6 Первичные данные, полученные на гексадекане при *p* = 15 МПа. Эволюция тока и напряжения (слева) и сопротивление R_z зонда (справа). На врезках демонстрируется повторяемость результатов (10 опытов) при одинаковых исходных параметрах эксперимента. Отрезки на врезках демонстрируют масштаб случайного разброса измеряемых величин.

Из экспериментальных значений тока и падения напряжения на образцовом резисторе рассчитывается значение электрической мощности, необходимой для термостабилизации зонда в веществе, см. рис. 2.7. Случайный разброс значений мощности в той же серии последовательных измерений, составил ~ 0,5 мВт, см. рис. 2.8.

По первичным данным, с привлечением стандартной градуировки платиновых термометров, рассчитывается наблюдаемое значение температуры зонда $T_{st}(t > t_1)$ и мощности $P(t; T_{st})$, необходимой для её поддержания, см. рис. 2.8. Случайный разброс в серии из десяти измерений в актуальной области изменения температуры составил $\approx 0,25$ К.



Рис. 2.7 Расчёт кривой мощности, полученный из усредненных первичных данных тока и падения напряжения при *p* = 15 МПа.



Рис. 2.8 Эволюция температуры зонда *T*(*t*), (кривая *1*), поглощенная мощность в зонде *P*(*t*), (кривая 2), при поддержании заданного значения *T*_{st} = 523 К и *p* = 15 МПа в гексадекане. На врезках демонстрируется повторяемость результатов (10 опытов) при одинаковых исходных параметрах эксперимента. Отрезки на врезках демонстрируют масштаб случайного разброса измеряемых величин.

Масштаб изменения наблюдаемой характеристики – электрической мощности при заданной температуре термостабилизации зонда – при изменении давления (см. рис. 2.9) или замене образца (см. рис. 2.10) оказался в разы больше, чем масштаб ее случайного разброса при одинаковых параметрах опыта.



Рис. 2.9 Мощность тепловыделения в зонде *P*(*t*) (слева) и коэффициент теплоотдачи *K*_T(*t*), при заданном значении *T*_{st} = 523 К в гексадекане. Параметром является давление, МПа: *1*- 0,1; *2*- 1; *3*- 2; *4*- 3; *5*- 4; *6*- 5; *7*- 5,2; *8*- 5,5; *9*- 5,7; *10*- 6; *11*- 7; *12*- 8; *13*- 9; *14*- 10; *15*- 10,3; *16*- 10,6; *17*- 10,8; *18*- 11; *19*- 15; *20*- 20; *21*- 20,2; *22*-

20,4; 23-20,6; 24-21.



Рис. 2.10 Эволюция температуры зонда (кривая 1), мощность тепловыделения в зонде P(t), при поддержании заданного значения $T_{st} = 423$ К (кривые 2– 13) в исходных компонентов (табл. 1): 2 – вода; 3 – МЭГ; 4 –ДЭГ; 5 – МПГ; 6 – ТЭГ; 7 – ПЭГ-200; 8 – ПЭГ-400; 9 – ПЭГ-600; 10 – ДПГ; 11 – ТПГ; 12 – ППГ-425; Кривые 1-12 измерены при p = 0,1 МПа, $T_0 = 298$ К; кривая 13 – мощность тепловыделения в воздухе при p = 660 Па, служащая приближением для P_{vac} в соотношении (3.1.1).



Рис. 2.11 Зависимость коэффициента теплоотдачи $K_{\rm T}$ гексадекана от времени при $T_{\rm st} = 523$ К и p = 15 МПа, рассчитанная по формуле (2.1) по данным рисунка 3.1.4.

Из этого факта можно сделать вывод о применимости методики температурного плато для изучения тепловой проводимости импульсно перегретых растворов и их исходных компонентов. Далее рассчитывается средняя (по поверхности зонда) плотность теплового потока через поверхность зонда и коэффициент теплоотдачи $K_{\rm T}(t)$, см. рис 2.11, как основная переменная в опытах с мощным тепловыделением, при заданном температурном напоре $\Delta T = T_{\rm st} - T_0$:

$$K_{\rm T}(t) = [P(t) - P_{\rm vac}(t)] / (\Delta T \bullet S_{\rm w}), \qquad (2.1)$$

где $S_{\rm w}$ – площадь поверхности зонда, $P_{\rm vac}(t)$ – тепловыделение в зонде при разрежении в 660 Па, моделирующем условия вакуума. Измерения $P_{\rm vac}(t)$ осуществлялись при откачивании воздуха из измерительной ячейки мембранным насосом «Вакуумтех HBM-3D».

Чувствительность данных опыта к малым изменениям свойств жидкости, см. рис. 2.9 и 2.10, и их достаточная повторяемость в серии измерений, наряду с постоянством свойств зонда в продолжительных измерениях, делает обоснованным переход к относительному варианту измерений. Относительный вариант удобен в связи с существенной компенсацией погрешностей определения размеров зонда (см. след. раздел) и ряда поправок, присущих зондовым методам, в частности, вклада эффектов переноса теплоты в спаи и движения зонда (в виду его термического расширения) на начальной (от T_0 до T_{st}) стадии нагрева. В этом случае, удобным выглядит переход к следующей переменной: для выбранной концентрации находится разность коэффициентов теплоотдачи раствора между его аддитивным $K_{\text{Tad}}(t)$ и экспериментальным значениями $K_{\text{T}}(t)$, приведенная к аддитивному коэффициенту теплоотдачи раствора с эквимолярной концентрацией $K_{\text{Teq}}(t)$:

$$\Delta \dot{K}_{\rm T}(t) = \left[K_{\rm Tadd}(t) - K_{\rm T}(t)\right] / K_{\rm Teq}(t). \tag{2.2}$$

Расчет аддитивных значений производился следующим образом:

$$K_{\text{Tadd}}(t) = \Sigma x_i K_{\text{T}i}, \qquad (2.3)$$

где *x_i* и *K*_{T*i*} – мольная доля и значение коэффициента теплоотдачи *i*-го компонента раствора, соответственно.

Расчётное радиальное распределение поля температур и расчетная толщина прогретого слоя жидкости было получено в программе ELCUT рис. 2.12. Расчёт был выполнен при следующих параметрах: $T_{st} = 150^{\circ}$ С; длительность измерительного импульса 10 мс. В качестве модельной жидкости выступал *н*-гексадекан.





Рис. 2.12*а* Расчетное распределение значений температуры в °С по радиусу в поперечном сечении в центре проволоки 20 мкм на 5-й мс импульса. Границы проволоки показаны стрелкой, указывающей соответствующую окружность. Рис. 2.12b Расчетное распределение температуры жидкости по нормали к поверхности зонда в зависимости от продолжительности его термостабилизации. Завершая описание методики постановки опытов, отметим стремление к пунктуальному следованию протоколу импульсных зондовых измерений, предложенному в [92]. Формально он был разработан для наножидкостей и регламентировал необходимые и достаточные условия для перехода от измерений на базовой жидкости к измерениям на суспензии, а также процедуру контроля неизменности свойств зонда в ходе опыта. Но его применение легко переносится на опыты с жидкими растворами и, по нашему мнению, позволяет избежать ошибок в интерпретации первичных данных, типичных для зондовых измерений.

2.3.2 Оценка неопределенностей измерений

Оценка неопределенностей проведена в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р 8.736-2011 и работ [93, 94].

Рассмотрим основные экспериментальные величины и их неопределенности. В большинстве случаев оценивались приведенные неопределенности измерений, которые рассчитывались, как отношение абсолютной неопределенности измерения к измеренному значению. За измеренное значение принималось значение соответствующей характеристики при $T_{st} = 523$ К и t = 5 мс.

Погрешность измерения напряжения определяется характеристиками аналого-цифрового преобразователя. В данной работе был использован внешний модуль АЦП L-Card E14-440 [95]. В диапазоне, в котором проводились измерения напряжения, приведенная погрешность измерения составляла $\pm 0,05\%$. Неопределенность величины тока в цепи зонда включает в себя неопределенности падения напряжения на образцовом прецизионном резисторе и сопротивления собственно резистора *R*:

$$\delta I = \sqrt{\left(\frac{\partial I}{\partial U} \cdot \frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\partial I}{\partial R_{\rm b}} \cdot \frac{\Delta R_{\rm b}}{R_{\rm b}}\right)^2}$$

Относительная неопределенность величины тока δI оценивалась $\pm 0,07\%$. Неопределенность электрической мощности, поглощенной в зонде, вычислялась по формуле:

$$\delta P = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial U} \cdot \frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial I} \cdot \frac{\Delta I}{I}\right)^2}$$

Относительная неопределенность мощности δP составляла $\pm 0.8\%$.

Для измерения начальной температуры T_0 использовался лабораторный термометр с точностью определения значения температуры до ±0,1 К. При измерении начального сопротивления проволочного зонда использовался высокоточный LCR-метр GW Instek LCR-819 [96]. Неопределенность измерения по паспорту прибора составила ±0,05%.

Температура зонда $T_{\rm st}$ рассчитывается из соотношения:

$$T_{\rm st} = \frac{-A + \sqrt{A^2 - 4 \cdot B \cdot (1 - \frac{R \cdot (1 + A \cdot T_0 + B \cdot T_0^2)}{R_0})}}{2 \cdot B},$$
где *R* – это текущее сопротивление зонда

в опыте. Коэффициенты: $A = 3,96847 \times 10^{-3}$ 1/град и $B = 5,847 \times 10^{-7}$ 1/град².

Относительная неопределенность температуры δT_{st} оценивалась ~ ±1,2%.

Коэффициент теплоотдачи рассчитывался по формуле (2.1). Его неопределенность включает в себя неопределенности мощности P, температуры зонда T_{st} , начальной температуры зонда T_0 , площади поверхности зонда. Неопределенности радиуса и длинны зонда оценивались $\delta r = 5\%$ и $\delta l = 1,5\%$. Итоговая относительная неопределенность расчета δK_T составила $\pm 5,3\%$. Переход к относительному варианту измерений на одном и том же зонде позволил пренебречь погрешностями определения размеров зонда, которые, фактически, наибольших погрешностей в ряду измеряемых нами величин.

2.4 Визуальное наблюдение за фазовым разделением

Метод визуального наблюдения позволяет определять параметры фазового разделения раствора по механизму жидкость-жидкость (возникновение/исчезновение жидких фаз при расслаивании) путем наблюдения за состоянием системы через прозрачные стенки контейнера. Контейнеры помещались в термостатированную жидкость с возможностью нагрева/охлаждения с темпом ~ 1 К/мин и менее. В работе использовался жидкостной криостат ТЖ-TC-01, позволяющий регулировать температуру теплоносителя в диапазоне значений от 193 до 343 К с шагом 0,1 К. Измерение температуры образцов проводилось непосредственно в жидкости выносным датчиком температуры с неопределенностью ±0,1 К.

В опытах по визуальному наблюдению фиксировались значения температуры помутнения (опалесценции) как при охлаждении образцов, так и при их нагреве; далее рассчитывалось среднее значение температуры помутнения. Случайная неопределенность измерения оценивалась в 1 К. На рисунке 2.13 приведены зафиксированные визуальным методом этапы фазового перехода по механизму жидкостьжидкость в растворе октен-ПФМЦГ, имеющем ВКТР.

Гомогенный образец

Расслоившийся образец



Процесс охлаждения

Рис. 2.13 Мониторинг расслаивания раствора октен-ПФМЦГ.

2.5 Управляемый двухимпульсный нагрев

Процесс синтеза противотурбулентных присадок подразумевает контроль физико-химических процессов, протекающих в среде растворов жидкостей с ограниченной совместимостью. Развитие методики «температурного плато» было направлено на создание режима нагрева зонда в варианте, более пригодном для решения такого рода задач и автоматизации контроля процессов в непрозрачном корпусе. Для повышения чувствительности к малым изменениям свойств исследуемой среды предложена методика увеличения времени пребывания жидкости в перегретом состоянии за счет чередования интервалов быстрого и медленного нагрева зонда. Решено ограничиться двумя участками нагрева с различными токами нагрева в режиме «двухимпульсного нагрева». В отличии от метода температурного плато метод двухимпульсного нагрева имеет высокий потенциал автоматизации измерений, что позволяет собрать автономные установки контроля состояния критически важных свойств технологических сред в режиме реального времени. Такие установки могут контролировать, к примеру, влагосодержание масла в силовых агрегатах или в трансформаторных установках. В данной работе рассмотрен аспект применимости метода двухимпульсного нагрева для контроля фазового состояния расслаивающихся растворов, которые используются в качестве сред для синтеза противотурбулентных присадок. 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., Волосникова Д.В., Шангина В.В. и Лукьянова К.В [97–99].

Суть измерений состоит в записи параметров отклика на импульсное тепловыделение в растворе при заданных параметрах функции нагрева. Источником теплоты и одновременно чувствительным элементом, как и ранее, служит проволочный зонд диаметром 20 мкм, помещенный в образец. В опытах сопоставляются амплитудные и временные параметры отклика в исходных компонентах и в растворе, как в гомогенном, так и в расслоившемся. Особенность подхода состоит в том, что сопоставление проводится для не вполне устойчивого состояния вещества, перегретого не только относительно температуры равновесия жидкостьжидкость раствора, но и относительно бинодали жидкость-пар, см. рис. 2.14. Нами обнаружено, что именно при условиях высоких перегревов методика наиболее чувствительна к предвестникам начала фазового перехода в растворе.



Рис. 2.14 Границы исследования раствора ПФМЦГ - гексен термоимпульсным методом.

Согласно выбранной методике нагрев производится в два этапа. В первоначальный момент времени на зонд подается мощный греющий импульс тока, и он за время равное $t_1 \sim 100 \,\mu$ с разогревается до заданной температуры T_L . Вещество, находящееся вокруг зонда, переводится в область перегрева, обладающую сильным откликом на изменение состояния. Второй этап состоит из процесса технологической паузы (остывания зонда) и его повторного плавного нагрева до температуры T_L импульсом тока с меньшей амплитудой. Этот этап является измерительным, так как его длительность является чувствительной к появлению предвестников расслаивания в растворе характеристикой.

Контейнер с образцом во время измерения помещался в криостат с температурой, превышающей значение ВКТР, которая предварительно определялась визуальным методом. Далее он пошагово охлаждался до температуры ниже температуры фазового разделения растворов с ВКТР. Процедура охлаждения образца в криостате подробно описана в разделе «Визуальное наблюдение».

Анализ откликов в растворе показал, что значения длительности второго (измерительного) импульса в зависимости от «начальной» температуры образца в криостате имеют локальный экстремум (минимум или максимум), окрестность которого совпадает с температурой фазового перехода в растворе по механизму жидкость-жидкость, см. рис. 2.15. Немонотонность зависимости $t_L(T_0)$ можно связать с нарушением однородности в исследуемом растворе. Так, резкое снижение времени догрева можно объяснить ухудшением теплоотдачи в растворе вследствие появления неоднородностей концентрации в объёме. Возрастание длительности измерительного импульса происходит за счёт увеличения теплоотдачи, вследствие возникновения конвективных потоков, которые появляются в растворе на поздних этапах фазового перехода.



Рис. 2.15 Слева: Характерные экспериментальные кривые двухимпульсного нагрева в растворе. 1-3 – отклики в гомогенном растворе при начальных температурах образца T_{01}, T_{02}, T_{03} , соответственно. 4-5 – отклики в расслаивающемся растворе при начальных температурах образца T_{04}, T_{05} . Заштрихованные области показы-

вают амплитуду тока в цепи зонда (правая ось) на двух стадиях нагрева. Справа: продолжительность повторного нагрева зонда до выбранного значения

 $T_{\rm L}(t)$ в зависимости от соответствующей начальной температуры образца T_0 .

Для наших измерений разработано оригинальное программное обеспечение, которое используется для управления процессом нагрева зонда; калибровки настроек, необходимых для оптимального определения температуры фазового разделения; расчёта и получения температурных кривых; получения значения начального сопротивления зонда R_0 ; наглядного представления и сохранения результатов эксперимента в виде графиков и таблиц, см. рис. 2.16.





бранного значения $T_{\rm L}(t)$.

Программная оболочка позволяет производить расчет таких характеристик опыта, как тепловой поток с поверхности зонда в среду и теплоотдача от поверхности зонда в среду. Для этого внутри алгоритма расчета свойств заложены функции расчета геометрии зонда (площадь сечения проволоки и ее длина) и функции аппроксимации полученных температурных кривых нагрева.

Результаты автоматически записываются в файл, в котором уже присутствуют все данные эксперимента: время, мгновенная температура, мгновенный ток, мгновенная мощность; здесь же приводятся рассчитанные параметры опыта: мгновенная скорость изменения температуры, мгновенный тепловой поток, мгновенный коэффициент теплоотдачи, мгновенное отношение коэффициентов тепло-

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

3. Результаты и их обсуждение

3.1 Фазовые диаграммы жидкость-жидкость

В процессе осуществления настоящего исследования определены линии фазового разделения по механизму жидкость-жидкость растворов. Оценено положение верхней критической температуры растворения (ВКТР) для растворов непредельный углеводород – фторуглерод (см. рис. 2.17) и положение нижней критической температуры растворения (НКТР) для водного раствора PPG-425. Исследование выполнено двумя методами, а именно, традиционным методом визуального наблюдения и методом двухимпульсного нагрева зонда. Кроме того, используя модель регулярных растворов для системы вода – PPG-425 была рассчитана диффузионная спинодаль, см. рис. 2.20.



Рис. 2.17 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость для бинарных растворов: *1* – октен-ПФМЦГ; *2* – гексен-ПФДМЦГ (перфтор-1,3-диметилциклогексан); *3* – гексен-ПФМЦГ; *4* – гексен-ОФБДГ (октофторбутилдигидрат).



Рис. 2.18 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость для растворов гексена в многокомпонентных ФОЖ; в скобках указаны объёмные соотношения фторированных компонентов, %: *1* – (ПФМЦГ 50 + ПФДЦГ 50); *2* – (ПФМЦГ 47,5 + ПФДЦГ 47,5 + ДМЦБ 5); *3* – (ПФМЦГ 40 + ПФДЦГ 40 + ДМЦБ 20); *4* – (ПФМЦГ 47,5+ПФДЦГ 47,5+ ОФБДГ 5); *5* – (ПФМЦГ 25 + ПФДЦГ 25 + ДМЦБ 50); *6* – (ПФМЦГ 40 + ПФДЦГ 40 + ОФБДГ 20); *7* – (ПФМЦГ 25 + ПФДЦГ 25 + ОФБДГ 50).

Обнаружено, что бинодали расслаивания жидкость-жидкость растворов гексена-1 с комплексами (ПМФЦГ+ПФДЦГ); (ПМФЦГ+ПФДЦГ+ОФБДГ) и (ПМФЦГ+ПФДЦГ+ДМЦБ) имеют значения ниже 288 К. Значение ВКТР для раствора 50 % гексена с 50% фторированного комплекса (50% ПМФЦГ и 50% ПФДЦГ) составило приблизительно 288 К.

Линии бинодалей растворов непредельного углеводорода гексен-1 с двойным фторированным компонентом (ПМФЦГ+ПФДЦГ) лежат по температурной оси всегда выше, чем с тройным компонентом (ПМФЦГ+ПФДЦГ+ДМЦБ/ОФБДГ). Иными словами, увеличение числа компонентов всегда снижало значения температур расслоения.

В растворе гексена-1 добавка ОФБДГ снижает температуру расслоения существеннее (~5 К / на 10%), чем добавка ДМЦБ (~1 К / на 10%), см. рис. 2.18.

60



Рис. 2.19 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость для растворов октена в многокомпонентных ФОЖ; в скобках указаны объёмные соотношения фторированных компонентов, %: *1* – (ПФМЦГ 50 + ПФДЦГ 50); *2* – (ПФМЦГ 47,5 + ПФДЦГ 47,5 + ДМЦБ 5); *3* – (ПФМЦГ 40 + ПФДЦГ 40 + ДМЦБ 20); *4* – (ПФМЦГ 25 + ПФДЦГ 25 + ДМЦБ 50); *5* – (ПФМЦГ40 + ПФДЦГ40 + ОФБДГ20); *6* – (ПФМЦГ 25 + ПФДЦГ 25 + ОФБДГ 50).

Обнаружено, что бинодали расслаивания жидкость-жидкость растворов октена с комплексами (ПМФЦГ+ПФДЦГ), (ПМФЦГ+ПФДЦГ+ОФБДГ) и (ПМФЦГ+ПФДЦГ+ДМЦБ) имеют значения ниже 318 К. Значение ВКТР для раствора 50 % октена с 50% фторированного комплекса (50% ПМФЦГ и 50% ПФДЦГ) составило приблизительно 318 К.

Линии бинодалей растворов непредельного углеводорода (октен) с двойным фторированным компонентом (ПМФЦГ+ПФДЦГ) лежат по температурной оси всегда выше, чем с тройным компонентом (ПМФЦГ+ПФДЦГ+ ДМЦБ/ОФБДГ). В итоге, обнаружено, что увеличение числа компонентов всегда снижало значения температуры расслоения.

В растворе октена добавка ОФБДГ снижает температуру расслоения существеннее (~5 К / 10%), чем добавка ДМЦБ (~1 К / 10%), см. рис. 2.19.



Рис. 2.20 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость для водного раствора PPG-425: *1* – измеренные значения бинодали раствора; *2* – расчёт диффузионной спинодали раствора.

Обнаружено, что бинодали расслаивания жидкость-жидкость раствора воды с PPG-425 имеют значения более 323 К. Значение НКТР раствора составило приблизительно 323 К при концентрации PPG-425 30 масс. %. Увеличение значения полимолекулярности гликоля приводит к снижению значения НКТР водного раствора. При этом значение критической концентрации смещается в сторону увеличения концентрации гликоля, см. рис. 2.21.



Рис. 2.21 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость для водных растворов PPG с разной степенью полимолекулярности: *1* – PPG-155 [100]; *2* – PPG-425 [101]; *3* – PPG-725 [102]; *4* – PPG-600 [103]; *5* – PPG-1025 [104].

3.2 Прибор для косвенного контроля фазового состояния раствора

Для контроля фазовых состояний и их взаимосвязи со свойствами теплопереноса развита методика автоматического управления функцией воздействия в рамках метода импульсного нагрева проволочного зонда, который первоначально разрабатывался для исследования явления взрывного вскипания высокоперегретых жидкостей. Данная методика позволяет выбирать траекторию нагрева с учетом деталей фазовой диаграммы раствора и характерных времен релаксационных процессов, подготавливающих макроскопический фазовый переход.

В данном исследовании импульсный метод целенаправленно адаптирован к задаче дистанционного контроля фазового состояния растворов с ВКТР в технологических процессах, сопровождающихся изменением как температуры в реакторе, так и концентрации реакционно-способного компонента, в данном случае – непредельного углеводорода. Его работа основана на контроле косвенного признака, соотносимого с данными визуального метода и связанного с нарушением гомогенности среды при приближении к линии фазового разделения. В случае ВКТР речь идет о приближении сверху, а параметром опыта служит температура в объеме раствора Т₀. В опыте отслеживается изменение коэффициента теплоотдачи от зонда к веществу при систематическом изменении параметра. Его аналогом, настроенным на автоматизацию контроля, служила продолжительность повторного догрева зонда до характерной температуры опыта $t_{\rm L}(T_0)$, см. разд. 3.2. Для повышения чувствительными к малым изменениям свойств раствора в исходном состоянии, значение этой температуры $(T_{\rm L})$ выбиралось в области его перегретых (относительно температуры равновесия жидкости с паром при заданном давлении) состояний. В серии поисковых опытов было выяснено, что чувствительность методики напрямую зависит от глубины захода в область перегретых состояний. Появление микронеоднородности раствора сопровождалось уменьшением коэффициента теплоотдачи (то есть, уменьшением $t_{\rm L}$) в режиме тепловой проводимости, задаваемом условиями опыта.

Данная экспресс-методика и программное обеспечение для оценки бинодали жидкость – жидкость опробованы на бинарных растворах непредельный углево-

63

дород – фторуглерод, имеющих практическое значение. Получены непротиворечивые и повторяемые результаты. В случае растворов гексен-ПФМЦГ и гексен-ПФДМЦГ показана прямая зависимость чувствительности методики от глубины захода в область перегретых состояний. В итоге, разработанный метод может быть целенаправленно адаптирован к задаче дистанционного контроля фазового разделения растворов с ВКТР в технологических процессах, сопровождающихся изменением как температуры в реакторе, так и концентрации реакционноспособного компонента – непредельного углеводорода.

Импульсный метод позволяет заранее, за 1–5 К, в зависимости от концентрации, от визуального проявления, «предсказать» приближение температуры расслоения жидких фаз, см. рис. 2.22 – 2.26. Такая особенность имеет практическое значение для решения задач дистанционного контроля однородности раствора переменного состава в непрозрачных корпусах химических реакторов.



Рис. 2.22 Зависимость продолжительности догрева зонда t_L в растворе гексен (40 об.%) - ПФМЦГ до заданной температуры T_L =388 К при пошаговом охлаждении образца от 293 К до 283 К. Сплошная линия соответствует температуре помутнения раствора при данной концентрации. Красной звездой отмечен момент обнаружения предвестников фазового перехода методикой двух-импульсного нагрева.



Рис. 2.23 Зависимость продолжительности догрева зонда *t*_L в растворе гексен (50 об.%) - ПФМЦГ до заданной температуры *T*_L=388 К при пошаговом охлаждении образца от 295 К до 281 К. Сплошная линия соответствует температуре помутнения раствора при данной концентрации. Красной звездой отмечен момент обнаружения предвестников фазового перехода методикой двух-импульсного нагрева.



Рис. 2.24 Зависимость продолжительности догрева зонда *t*_L в растворе гексен (70 об.%) - ПФМЦГ до заданной температуры *T*_L=388 К при пошаговом охлаждении образца от 293 К до 281 К. Сплошная линия соответствует температуре помутнения раствора при данной концентрации. Красной звездой отмечен момент обнаружения предвестников фазового перехода методикой двух-импульсного нагрева.



Рис. 2.25 Линии равновесия жидкость-жидкость растворов: *1* – гексен– перфторметилциклогексан (значения *T*_L=388 K); 2 – гексен– перфтордиметилциклогексан (значения *T*_L=373 K), полученные термоимпульсным

(штриховые кривые) и визуальным (сплошные кривые) методами.



Рис. 2.26 Опытные значения линии равновесия жидкость-жидкость раствора октен–перфторметилциклогексан (значения *T*_L=406 K), полученные термоимпульсным (штриховая кривая) и визуальным (сплошная кривая) методами.

3.3 Теплоотдача к растворам в импульсно перегретых состояниях

Опыты по переносу теплоты в растворах при строго заданной температуре зонда, импульсно перегретого относительно температуры объема жидкости T_0 , проведены при продолжительности интервала термостабилизации, составляющей 10 мс, и трех значениях T_{st} , а именно, 363, 393 и 423 К. Такой выбор переменных обеспечивает, во-первых, заход в область не вполне устойчивых состояний раствора. Температура кипения T_s (p = 0.1 МПа) воды лежит ниже двух значений T_{st} . Во-вторых, перенос теплоты осуществляется практически за счет механизма тепловой проводимости. Действительно, признаки свободной конвекции, даже при самой высокой температуре (423 К), начинали наблюдаться при существенно большей продолжительности опыта. Для растворов на основе гексена, имеющих наименьшую вязкость среди объектов изучения, она составляла более 30 мс, см. рис. рис. 3.1. Исходная температура T_0 выбиралась в области устойчивых состояний жидкого раствора и составляла (если не указано иное), 298 К.



Рис. 3.1 Экспериментальные значения мощности нагрева $P_x(t)$ в ПФМЦГ (кривая 1), гексене (11) и их растворе (2-10) при значении $T_{st}(t) = 423$ К, где x – мольное содержание гексена, %: 2- 16; 3- 36; 4- 51; 5- 60,6; 6- 74; 7- 80,6; 8- 86,2; 9- 93,3; 10- 94,3. Линия (12) соответствует моменту прохождения производной от мощности по времени через ноль, принимаемому за признак смены режима теплообмена с кондуктивного на конвективный. Давление в измерительной камере (a) – 5 МПа и (b) – 10 МПа.

Опыты с водными растворами проведены при атмосферном давлении. Выбор атмосферного давления поставил практическое ограничение на наибольшее значение T_{st} , при котором регистрируемые кривые $P(t; T_{st}, T_{st} > T_s)$ еще не возмущены сигналами спонтанного вскипания. Водный раствор ППГ-425, имеющий НКТР, изучен также при повышении значений T_{st} до 573 К и t_2 – t_1 – до 100 мс. Увеличение интервалов термостабилизации необходимо для выявления признаков распада (на фоне монотонного изменения функции P(t)) неустойчивого состояния раствора. Распад неустойчивого состояния происходит при достаточно глубоком перегреве относительно температуры спинодали жидкость-жидкость T_{11} и достаточно продолжительном перегреве [105], параметрами служили переменные концентрации и температуры T_{st} . Для исключения наложения сигналов спонтанного вскипания, в этих опытах было выбрано сверхкритическое давление ($p > p_c$), а именно, 32 МПа. Что касается растворов ФОЖ в гексене, в силу высокой летучести компонентов опыты с такими растворами были проведены в герметичной ячейке при около- и сверхкритическом давлении, а именно, от 3 до 30 МПа.

Рассмотрим последовательно массив полученных результатов по теплоотдаче к импульсно нагретым растворам. Результаты определения бинодалей жидкость-жидкость растворов с ВКТР имеют вспомогательное значение, они приведены в предыдущей главе и не требуют дополнительного обсуждения. В опытах отслеживалось изменение мощности $P(t; T_{st})$, необходимой для поддержания заданного значения температуры зонда $T_{st}(t)$ в веществе. Параметром, в общем случае, служила концентрация, выраженная в мольных (если не указано иное) долях, $x \sim 0÷1$. В качестве примера, на рис. 3.2 представлены зависимости P(t) для T_{st} = 423 К и соответствующие им аддитивные значения $P_{add}(t)$ в водном растворе ТПГ, рис. 3.2*a*, и растворах ПФДМЦГ и ОФБДГ в гексене, см. рис. 3.2*b*. Обнаружено, что экспериментальные кривые раствора лежат ниже соответствующих кривых, построенных по аддитивному закону. Данный эффект присущ всем изученным растворам и будет обсужден ниже. По этим данным находилась, в соответствии с (2.1), тепловая проводимость раствора $K_T(x)$ и его компонентов.



Рис 3.2*а* Мощность тепловыделения в зонде, необходимая для поддержания заданного значения $T_{st} = 423$ К в водном растворе ТПГ. Параметром служит содержание ТПГ, масс.%: 1 - 0; 2 и 3 - 45; 4 и 5 - 70; 6 - 100. Штриховые кривые соответствуют аддитивным значениям. Линия 7 – отсечка времени для данных, представленных на рис. 3.13 и 3.16*b*.

Давление атмосферное.



Рис. 3.26 Мощность тепловыделения в зонде, необходимая для поддержания заданного значения $T_{st} = 423$ К в ПФДМЦГ (1), ОФБДГ (4), гексене (7), растворе гексена (5,1 масс.%) в ПФДМЦГ (2) и ее аддитивное значение (3), растворе гексена (4,7 масс.%) в ОФБДГ (5) и ее аддитивное значение (6). Линия 8 – отсечка времени для данных, представленных на рис. 3.18. Давление 10 МПа.

Сопоставление тепловой проводимости осуществлялось во всем интервале от t_1 до t_2 . На некоторых рисунках сопоставление детализировано для промежуточного момента времени t = 5 мс. В качестве примера, на рис. 3.3 и 3.4 представлены характерные зависимости $K_T(x)$ для растворов на основе воды, см. рис. 3.3, и гексена, см. рис. 3.4. Параметром, наряду с концентрацией, служило значение T_{st} (рис. 3.3*a*), длина молекулярной цепи в гомологическом ряду (рис. 3.3*b*) и давление (рис. 3.4*a*). Линейный характер зависимости $K_T(t^{-1/2})$ является признаком кондуктивного режима переноса теплоты, как показано ниже на рис. 3.8*b*.

Обнаружено, что тепловая проводимость растворов в исследованных интервалах параметров имеет существенно нелинейную зависимость от концентрации,

69

вне зависимости от формы ее представления, то есть, представления в массовых, объемных или мольных долях. Зависимость $K_T(x)$ демонстрирует отрицательное отклонение относительно аддитивного закона, а для растворов на основе гексена обнаружено наличие минимума на кривых P(x) для избранного момента времени, следовательно, и на кривых $K_T(x)$. Минимум смещен в область составов с преобладанием фторированного компонента, см. рис. 3.4*b*.







ное.

Рис 3.3*b* Зависимость коэффициента теплоотдачи $K_{\rm T}$ водных растворов МПГ (1), ДПГ (2) и ТПГ (3) от времени и содержания воды при температуре $T_{\rm st} =$ 423 К. Давление атмосферное.



Рис.3.4*а* Зависимость коэффициента теплоотдачи $K_{\rm T}$ растворов гексена в ФОЖ и их исходных компонентах от времени и давления при температуре $T_{\rm st} = 423$ К: $1 - \Pi \Phi Д M \amalg \Gamma$; $2 - O \Phi Б Д \Gamma$; 3 - 35,7масс.% гексена в $O \Phi Б Д \Gamma$; 4 - 50,5масс.% гексена в $\Pi \Phi Д M \amalg \Gamma$; 5 - гексен.



Рис.3.4*b* Зависимость коэффициента теплоотдачи $K_{\rm T}$ растворов гексена в ФОЖ и их исходных компонентах от времени при температуре $T_{\rm st} = 423$ К и давлении 10 МПа: $1- \Pi \Phi Д M \amalg \Gamma$; 2 - 5,1 масс.% гексена в $\Pi \Phi Д M \amalg \Gamma$; 3 - аддитивная кривая; $4 - O \Phi Б Д \Gamma$; 5 - 4,7 масс.% гексена в $O \Phi Б Д \Gamma$; 6 - аддитивная кривая; 7 - гексен. Линия 8 - отсечка времени для данных, представленных на рис. 3.15.

Анализ литературных данных позволил построить и сопоставить величины объема смешения $v^{\rm E}$ водных растворов гликолей и растворов углеводород – фторуглерод. Диапазон изменений избыточного объёма составил -2 до 6 см³/моль, см. рис. 3.5 – 3.6.



Рис. 3.5а Объёмы смешения водных растворов гликолей: 1 – МЭГ; 2 – ДЭГ; 3 – ТЭГ и полиэтиленгликолей: 4 – $\Pi \Im \Gamma - 200; 5 - \Pi \Im \Gamma - 400; 6 - \Pi \Im \Gamma - 600.$

Рис. 3.5b Объёмы смешения водных растворов пропиленгликолей: 7 – МПГ; 8 – ДПГ; 9 – ТПГ и полипропиленгликоля 10 - ΠΠΓ-425.

h

0,8

1,0



Рис. 3.6 Концентрационная зависимость избыточного объема растворов: гексен + карбогал ПФМЦГ (1); гексан + ПФГ(2) и гексен + ОФБДГ (3).

Обсудим массив полученных результатов. Существенный результат заключается в том, что подтверждено существование дополнительного теплового сопротивления в растворах на новом экспериментальном материале, обобщающем данные для растворов с широкой областью изменения значений объема смеше-
ния, температуры и давления. Отметим еще несколько общих для исследованных растворов результатов.

1. Вдоль гомологического ряда отклонение относительно аддитивного закона имеет нарастающий характер, см. рис. 3.3*b*. Его значение систематически возрастает при увеличении количества звеньев в молекулярной цепи, см. рис. 3.7. Оно слабо зависит как от давления, см. рис. 3.4a, так и от температуры термостабилизации, см. рис. 3.3a. Действительно, повышение значения T_{st} от 363 К до 423 К, при длительности импульса в 10 мс, сопровождается изменением тепловой проводимости в пределах единиц процентов.



Рис. 3.7 Зависимость величины дополнительного теплового сопротивления в водных растворах полиэтилен- и полипропиленгликолей от степени полимеризации

олигомера в растворе.

2. Форма сигналов-откликов на импульсный нагрев сохраняет вид, характерный для переноса теплоты за счет механизма тепловой проводимости, см., подробнее, ссылку [106]. Характерный вид сохраняется и при заходе за линию равновесия жидкость-пар, а также за спинодаль жидкость-жидкость в растворах с НКТР. Полученный результат позволяет сопоставлять тепловую проводимость растворов в не вполне устойчивых и неустойчивых (за спинодалью) состояниях, вплоть до появления признаков распада таких состояний. Распад сопровождается, как правило, включением конвективного механизма переноса теплоты. Сам момент распада зависит от глубины и продолжительности вторжения в область перегретых состояний и отмечается характерным сигналом о спонтанном вскипании или спинодальном распаде. Сигнал отмечает пороговое изменение теплового потока в вещество. В качестве примера, на рис. 3.8. - 3.9 показаны результаты опытов с водным раствором ППГ-425, существенно перегретым относительно спинодали жидкость-жидкость. Сигналы вскипания, отмечающие пороговое изменение теплового потока в вещество, показаны на рис. 2.1. Нарушение монотонного хода исходных сигналов-откликов (рис. 3.8a) или их линейного хода в координатах $K_{\rm T} - t^{-1/2}$, свойственного режиму тепловой проводимости [106], отвечает началу распада неустойчивого состояния.



Рис. 3.8*а* Мощность тепловыделения в зонде, необходимая для поддержания заданного значения T_{st} в водном растворе ППГ-425, содержание олигомера составляет 30 масс.%. Параметром служит значение T_{st} , К: 1 - 373; 2 - 398; 3 - 423; 4 - 448; 5 - 473; 6 - 498. Давление 30

МПа.

 $t^{1/2}$, мс^{-1/2} Рис. 3.8*b* Зависимость коэффициента теплоотдачи от зонда к водному раствору ППГ-425 от $t^{(-1/2)}$. Обозначения и условия опыта идентичны рис. 3.8*a*

В случае исходных компонентов подобных эффектов не наблюдалось, рис. 3.10.





Рис.3.9 Мощность тепловыделения в зонде, необходимая для поддержания заданного значения *T*_{st} (кривая *1*, перегрев относительно спинодали жидкость-жидкость составляет 190 К) в водном растворе PPG-425 и его исходных компонентах. 2- мощность требуемая для термостабилизации зонда в воде; 3-7 – мощности требуемые для термостабилизации зонда в 50% растворе; 8- аддитивное значение мощности; 9- мощность требуемая для термостабилизации зонда в PPG-425. Обозначения *t*_{cond} – участок кондуктивной теплопередачи; *t*_{diss} – участок микрофазового расслоения; *t*_{conv} – участок конвективного теплообмена.



Рис. 3.10*а* Кривые мощности нагрева зонда, необходимые для его термостабилизации в воде, при трех значениях $T_{st}(t)$, К: 1 - 373; 2 - 473; 3 - 548. Участок кон-

дуктивной теплопередачи, мс: $t_{cond1} = 800$; $t_{cond2} = 264$; $t_{cond3} = 125$; p = 30 МПа.



Рис. 3.106 Приведенные к соответствующему температурному напору кривые мощности нагрева зонда в воде $\Delta T = T_{st}(t) - T_0$ в зависимости от продолжительности нагрева в степени (-1/2), где ΔT , К: 1 - 75; 2 - 175; 3 - 250. В случае измерения теплопроводности раствора интенсификация также не наблюдалась, см рис. 3.11. Теплопроводность рассчитана по первичным данным, полученным методом нестационарного нагрева проволочного зонда с температурным напором в 3 К [107, 108].



Рис. 3.11 Теплопроводность раствора PPG-425 – вода: 1 – 322 К; 2 – 298 К [109].





Рис. 3.12*а* Зависимость коэффициента теплоотдачи водного раствора PPG-425 и исходных компонентов от времени и температуры термостабилизации. Параметром служит концентрация PPG-425, масс.%: *1*–10; *2*–20; *3*–30; *4*–0; *5*– 40; *6*–50; *7*–70; 8–100. Давление 32 МПа.

Рис. 3.126 Зависимость разности экспериментального и аддитивного значения коэффициента теплоотдачи водного раствора PPG-425 от времени и температуры термостабилизации. Параметром служит концентрация PPG-425. Цвета и обозначения совпадают с левым рисунком. Давление 32 МПа.

3. Наблюдаемое резкое повышение плотности теплового потока при достаточно глубоком заходе за спинодаль жидкость-жидкость свойственно спинодальному распаду. Действительно, спинодальный распад инициирует движение жидкости и является естественным релаксационным механизмом в данной области фазовой диаграммы раствора ($p > p_c$, $T_{st} > T_{ll}$). Его характерными чертами служит превышение значений мощности тепловыделения в зонде в 2 – 3 раза по сравнению с аддитивной величиной, см. рис 3.12*b*.

4. Итак, факт дополнительного теплового сопротивления в растворах следует непосредственно из сопоставления первичных данных импульсного опыта. Для определения его количественного значения и поиска взаимосвязи с объемом смешения раствора, тепловая проводимость переводилась, в соответствии с соотношением (2), в безразмерный вид, то есть, $\Delta K_{T}(t)$.

5. Обобщение данных по $\Delta K_{T}(t)$ исследованных растворов показало несущественность выбора момента интервала времени $t_1 \div t_2$ для сопоставления концентрационных зависимостей приведенной тепловой проводимости $\Delta K_{T}(t)$ при заданном значении T_{st} , см., в качестве примера, рис. 3.13, 3.14 и 3.15. Этот результат позволит сократить, в ходе развития исследования, продолжительность измерительного импульса (при соответствующем повышении верхней границы по T_{st}) без ущерба для качества получаемых данных.



Рис. 3.13 Зависимость разности аддитивного K_{Tadd} и экспериментального значений коэффициента теплоотдачи K_{T} водного раствора ТПГ от времени и содержания воды при температуре $T_{\text{st}} = 423$ К. Давление атмосферное. Сечение 2 соответствует эквимолярной концентрации.



6. Основной результат состоит в том, что дополнительное сопротивление в растворах получило количественное выражение. Характерные зависимости безразмерной тепловой проводимости от концентрации $\Delta K_{\rm T}(x)$ выбранных нами классов растворов в изученном интервале значений $T_{\rm st}$ приведены на рис. 3.15 и 3.16.



Рис. 3.15 Сглаженная зависимость приведенного коэффициента тепловой проводимости растворов $\Delta \acute{K}_{\rm T}$ в зависимости от температуры $T_{\rm st}$ и содержания гексена для трех растворов на основе гексена: $1 - \Pi \Phi \Pi \Psi \Pi \Gamma$; $2 - \Pi \Phi M \Pi \Gamma$; 3 -ОФБДГ. Давление 10 МПа.





Рис. 3.16*а* Сглаженная зависимость приведенного коэффициента теплоотдачи
водных растворов ΔK_T в зависимости от температуры T_{st} и содержания воды в
растворах: 1 – МЭГ; 2 – ДЭГ; 3 – ТЭГ; 4 – ПЭГ-200; 5 – ПЭГ-400; 6 – ПЭГ-600.

Рис. 3.16b Сглаженная зависимость приведенного коэффициента теплоотдачи водных растворов ΔK_T в зависимости от температуры T_{st} и содержания воды в растворах: 1 – МПГ; 2 – ДПГ; 3 – ТПГ и 4 – ППГ-425. Давление атмосферное.

Давление атмосферное.

7. Далее, осуществлена проверка гипотезы о появлении дополнительного теплового сопротивления в растворах на новом экспериментальном материале. Для этого выполнено обобщение результатов опытов в координатах $\Delta K_T - v^E$; как наиболее представительный вариант обобщения, определялось значение безразмерной тепловой проводимости при концентрации, отвечающей максимальному значению объема смешения, $\Delta K_T(x_{max})$. Данные по $/v^E(x)|_{max}$ обобщены в табл. 1. В качестве примера, исходные для поиска искомой взаимосвязи графики водных растворов ДЭГ и ТЭГ при наибольшей температуре опыта T_{st} приведены на рис. 3.17. В ходе выполнения исследования были выявлены следующие особенности, общие для исследуемых растворов. Зависимость $/v^E(x)|_{max}$ в гомологическом ряду оказалась близка к линейной. Увеличение молекулярной массы вещества, как в гомологическом ряду, так и при переходе к веществам с более сложным строением, сопровождается увеличением значения $|v^{E}(x)|_{max}$ и соответствующего ему значения мольной доли воды или гексена.



Рис. 3.17 Избыточный объем водных растворов ДЭГ (1) и ТЭГ (2) в зависимости от содержания воды при $T_0 = 303$ К (рис. 10*a*) и приведенный коэффициент теплоотдачи этих же растворов в зависимости от содержания воды при $T_{st} = 423$ К (10*b*).

Обобщение результатов опытов в координатах $\Delta K_{\rm T} - v^{\rm E}$ показало, что 8. для всех исследованных растворов, во всем диапазоне концентраций наблюдается ухудшение тепловой проводимости растворов относительно аддитивных значений. Неожиданность состоит в том, что данное утверждение оказалось верным вне зависимости от знака объема смешения ($v^{E} > 0$ или $v^{E} < 0$). Вторая неожиданность состоит в том, что зависимость $\Delta K_T(|v^E|)$ имеет вид, близкий к линейному закону. Несмотря на стремление авторов к максимально возможному расширению интервала значений $v^{E}(x \sim 0 \div 1)$, эта зависимость не проявила устойчивой тенденции к выходу «на насыщение». В качестве примера, зависимость $\Delta K_T(v_{\text{max}}^{\text{E}})$ при температуре $T_{st}(t) = 423$ К для составов растворов, отвечающих экстремумам объема смешения (v_{\min}^{E} для водных растворов гликолей и v_{\max}^{E} для фторированных растворов, соответственно) приведена на итоговом рис. 3.18. Данные импульсных опытов дополнены фрагментом результатов по приведенной теплопроводности растворов из работы [16]. Как следует из этого рисунка и приведенного выше обсуждения, с ростом объема смешения (по модулю) наблюдается повышение дополнительного теплового сопротивления в растворах. Оно имеет близкий к линейному характер относительно изменения абсолютного значения объема смешения.



Рис. 3.18 Значения максимумов отклонения концентрационной зависимости приведенного коэффициента теплоотдачи при температуре *T*_{st}(*t*) = 423 К и приведенной теплопроводности *Δλ′*_T = (*λ*_{ad} - *λ*_{exp})/ [0.5·(*λ*₁+*λ*₂)] (16, 17) растворов при температуре 298 К в зависимости от максимумов их избыточных объемов при температуре *T*₀ = 303 К: *1* – МЭГ; *2* – ДЭГ; *3* – ТЭГ; *4* – МПГ; *5* – ДПГ; *6* – ТПГ; *7* – ПЭГ-200; *8* – ПЭГ-400; *9* – ПЭГ-600; *10* – ППГ-425; *11* – ППГ-725; *12* – ОФБДГ/гексен; *13* – ПФО/*н*-гексан; *14* – ПФМЦГ/гексен; *15* – ПФДМЦГ/ гексен; *16* – гексан/циклогексан (295 К) [16]; *17* – гексан/перфторбензол (295 К) [16]; *18* – МБЭЭГ/вода; *19* – гексанол/гексан [52]; *20* – этанол/гексан [52]; *21* – метанол/вода [51]; *22* – этанол/вода [51]; *23* – 1-пропанол/вода [51].

9. При анализе рис. 3.18, представляющем собой один из главных результатов проведенного исследования, выявилась некоторая неопределенность, затрудняющая его восприятие. Она обусловлена содержанием общепринятого определения объема смешения [16, 32], по сути, маскирующим знак изменения плотности раствора с концентрацией относительно ее аддитивного значения. Речь идет о том, что наличия данных по объему смешения недостаточно, чтобы сделать вывод об увеличении или уменьшении плотности упаковки раствора, влияющей на длину свободного пробега фонона. В этой связи, данные, представленные на рис. 3.18, были перестроены в полностью безразмерных координатах, принятых у авторов обсуждаемой гипотезы [16], см. рис. 3.19. Обнаружено, что зависимость приведенного коэффициента теплоотдачи от приведенной разности аддитивного и экспериментального значения плотности растворов также имеет линейную зависимость. Причём прослеживается разбиение на отдельные группы линейных зависимостей, связанных с определенным классом растворов. Тем самым показано ограничение по применению коэффициента 0,28, предложенного авторами [16] по результатам опытов с растворами, имеющими небольшую область изменения приведенной разности.



Рис. 3.19 Значения максимумов отклонения концентрационной зависимости приведенного коэффициента теплоотдачи при температуре $T_{st}(t) = 423$ К в зависимости от приведенной разности плотностей раствора при соответствующей концентрации. $1 - M \Im \Gamma$; $2 - Д \Im \Gamma$; $3 - T \Im \Gamma$; $4 - M \Pi \Gamma$; $5 - Д \Pi \Gamma$; $6 - T \Pi \Gamma$; $7 - \Pi \Im \Gamma$ -200; $8 - \Pi \Im \Gamma$ -400; $9 - \Pi \Im \Gamma$ -600; $10 - \Pi \Pi \Gamma$ -425; $12 - O \Phi \Box \Box \Gamma$ /гексен; $13 - \Pi \Phi O/h$ гексан; $14 - \Pi \Phi M \amalg \Gamma$ /гексен; $15 - \Pi \Phi Д M \amalg \Gamma$ /гексен; 16 - гексан/циклогексан $(295 K) [16]; <math>17 - гексан/пер \phi$ торбензол (295 K) [16]; $18 - M \Box \Im \Gamma$ /вода; 19 гексанол/гексан [52]; 20 - этанол/гексан [52]; 21 - метанол/вода [51]; 22 - этанол/вода [51]; 23 - 1-пропанол/вода [51]. 10. Отметим результат, свидетельствующий о несущественности зависимости приведенной тепловой проводимости ΔK_T от температуры в опыте или температурного напора T_{st} - T_0 . Данный результат, наряду с выявленным подобием сигналов-откликов при повышении температуры T_{st} , косвенно указывает на объем смешения при исходной температуре раствора, то есть, $v^E(T = T_0)$, как на ключевой фактор для значения теплоотдачи к импульсно перегретому раствору $\Delta K_T(T_{st})$. Если это действительно так, то о величине дополнительного теплового сопротивления импульсно перегретого раствора можно предварительно судить по данным для $v^E(T = T_0)$, которые находятся стандартными методами и не требуют дорогостоящего оборудования. Проверка этой гипотезы потребует постановки опытов со специально подобранным раствором, значения v^E которого существенно изменяются с температурой T_0 , в том числе, с переходом через нулевое значение.

Заключение

В ходе импульсных опытов выяснены характерные черты релаксации теплоотдачи от малоинерционного нагревателя-зонда, погруженного в бинарную жидкость. Опыты проведены в масштабе малых времен (10^{-2} с) и размеров (10^{-5} м) при весьма существенных значениях плотности теплового потока, до 1 МВт/м² по порядку величины. Выбор тепловой моды, а именно, термостабилизации импульсно нагретого зонда, позволил сопоставить интенсивность теплоотдачи к растворам в действительно широкой области изменения параметров. Большинство опытов выполнено в режиме преобладания тепловой проводимости. Переход к сложному теплообмену отслеживался по характерному возмущению сигнала-отклика. В случае спонтанного вскипания и спинодального распада смена режима теплообмена оказалась сосредоточенной по времени и по температуре.

Подчеркнем важность вовлечения в исследование растворов в не вполне устойчивых состояниях, перегретых относительно линии равновесия жидкость-пар и/или жидкость-жидкость. С практической точки зрения, речь идет о поиске путей повышения надежности теплоносителя в условиях, где нельзя исключить мощного локального тепловыделения. Перспективным теплоносителем в данных условиях может оказаться бинарная частично-смешиваемая жидкость с НКТР. Для получения эффекта, значения температуры бинодали и спинодали жидкостьжидкость, как функции концентрации и давления, должны быть согласованы с требованиями процесса по допустимому повышению температуры стенки. Такой сценарий упоминается для частного случая стационарного процесса, см. работу [8] и библиографию в ней, но еще не вошел в современную классификацию способов повышения коэффициента теплоотдачи к жидкости [110]. Перспектива применения данного класса теплоносителей основана на большей надежности механизм теплоотдачи, чем при кипении теплоносителя. Вскипание сопровождается образованием «сухих пятен» и при определенном соотношении параметров может привести к кризису кипения. Спинодальный распад инициирует движение жидкости без ее перевода в парообразное состояние, вплоть до достижения температуры достижимого перегрева более легкокипящей фазы. Усиление теплосъема при распаде служит естественным препятствием для существенного повышения температуры стенки.

Для всех растворов, во всей области изменения концентрации обнаружено снижение интенсивности переноса теплоты относительно ее аддитивных значений. Количественные значения такого снижения зависят от формы представления концентрации (массовые, объемные или мольные доли) и, очевидно, от характерного размера нагревателя. Основным итогом исследования мы считаем подтверждение гипотезы Л.П. Филиппова новым экспериментальным материалом, основанном на существенном расширении области изменения объема смешения и температуры раствора.

С познавательной точки зрения, интерес представляет обнаруженное в кратковременных опытах подобие сигналов-откликов при переводе раствора из области устойчивых состояний в область не вполне устойчивых и неустойчивых состояний, перегретых относительно спинодали жидкость-жидкость, вплоть до начала распада неустойчивого состояния. Данное обстоятельство служит основой для развития процедуры экстраполяции теплофизических свойств растворов в область метастабильных и неустойчивых состояний, подобной тем, что были развиты в [111, 112] для чистых веществ.

Отметим факт несущественности зависимости приведенной тепловой проводимости $\Delta \dot{K}_{T}$ от температуры в опыте. Данный результат, наряду с выявленным подобием сигналов-откликов при повышении температуры T_{st} , косвенно указывает на объем смешения при исходной температуре раствора, то есть, $v^{E}(T = T_{0})$, как на ключевой фактор для значения $\Delta \dot{K}_{T}(T_{st})$. Если это действительно так, то о величине дополнительного теплового сопротивления импульсно перегретого раствора можно судить по данным для $v^{E}(T = T_{0})$, которые находятся стандартными методами. Проверка этой гипотезы потребует постановки опытов со специально подобранным раствором, значения v^{E} которого существенно изменяются с температурой, в том числе, с переходом через нулевое значение.

С практической точки зрения, представляет интерес предложенный способ мониторинга расслаивающихся растворов в непрозрачных сосудах в случае сис-

86

тем непредельный углеводород – фторуглерод. Способ позволяет на ранних этапах зарегистрировать предпосылки фазового перехода на более ранних этапах, чем это возможно при визуальном контроле. Показана востребованность данного подхода для перспективной методики синтеза противотурбулентных присадок [113, 114]. Возможность заблаговременного обнаружения начала процесса фазового перехода позволит избежать его осуществления и, следовательно, аварийной остановки синтеза.

Сформулируем основные результаты исследования.

1. В ходе импульсных опытов показана возможность определения коэффициента теплоотдачи от малоинерционного нагревателя-зонда, погруженного в бинарную жидкость. Опыты проведены в широкой области изменения давления и температуры, включая области не вполне устойчивых и неустойчивых состояний. Выбор тепловой моды, а именно, термостабилизации импульсно нагретого зонда, позволил сопоставить интенсивность переноса теплоты (параметром служило значение концентрации) в режиме преобладающей тепловой проводимости. Момент включения сложного теплообмена выявлялся по характерному возмущению сигнала-отклика.

2. Развит относительный вариант метода термостабилизации применительно к сопоставлению КТО к растворам. Важная особенность метода заключается в осуществлении тонкого изменения температуры зонда. Оно воспроизводится от опыта к опыту, в том числе, вблизи характерных температурных значений, связанных со вскипанием или спинодальным распадом раствора. Сопоставление КТО выполняется на основе первичных данных опыта и не требует модельных преобразований.

3. Показана перспектива применения растворов, имеющих НКТР, в качестве теплоносителей в технологиях, допускающих мощное локальное тепловыделение [101]. Спинодальный распад инициирует движение жидкости без ее перевода в парообразное состояние. Собственно усиление теплосъема при распаде служит естественным препятствием для существенного повышения темпера-

87

туры стенки, в том числе, до температуры достижимого перегрева легкокипящей фазы.

4. Получено новое знание о появлении дополнительного теплового сопротивления в растворах, основанное на существенном расширении области изменения значений v^{E} и *T*. Обобщение результатов опытов в координатах $\Delta K_{T} - v^{E}$ показало, что для всех исследованных растворов, во всем диапазоне концентраций наблюдается ухудшение тепловой проводимости растворов относительно аддитивных значений [12, 115–117].

5. Обнаружено, что с ростом объема смешения (по модулю) наблюдается повышение дополнительного теплового сопротивления в растворах. Оно имеет близкий к линейному характер относительно изменения абсолютного значения объема смешения. В свою очередь, зависимость приведенного коэффициента теплоотдачи от приведенной разности аддитивного и реального значения плотности растворов также имеет линейный характер. Причём прослеживается разбиение на отдельные группы линейных зависимостей, связанных с определенным классом растворов.

6. Результаты опытов косвенно указывают на объем смешения при исходной температуре раствора, то есть, $v^{\rm E}(T = T_0)$, как на ключевой фактор для значения теплоотдачи к импульсно перегретому раствору $\Delta \dot{K}_{\rm T}(T_{\rm st})$. Если это действительно так, то о величине дополнительного теплового сопротивления импульсно перегретого раствора можно предварительно судить по данным для $v^{\rm E}(T = T_0)$.

7. Определены линии фазового разделения по механизму жидкость-жидкость растворов с ВКТР непредельный углеводород – фторуглерод, используемых в качестве сред для синтеза противотурбулентных присадок. Продемонстрирована применимость метода двухимпульсного нагрева зонда для автономного контроля фазового состояния растворов вблизи линии фазового разделения.

8. Сопоставлена тепловая проводимость данных растворов при температурах, существенно превышающих значение ВКТР. На фоне существенного различия в значениях коэффициента теплоотдачи (и теплопроводности) компонентов оценен

88

масштаб изменения теплового сопротивления раствора при изменении содержания непредельного углеводорода, сопровождающем процесс синтеза присадок.

Перспективы дальнейшей разработки темы.

Подводя итог, укажем два основных направления развития исследования. Первое связано с дальнейшим выяснением степени общности гипотезы Л.П. Филиппова. Оно пойдет по пути изучения специфических случаев межмолекулярного взаимодействия компонентов, в том числе, для растворов в неустойчивых состояниях, перегретых относительно диффузионной спинодали. Второе направление связано с разработкой автономного устройства, осуществляющего предложенный способ мониторинга расслаивающихся растворов в непрозрачных сосудах, применительно к запросам синтеза противотурбулентных присадок.

Список сокращений и условных обозначений

Cp	- изобарная теплоёмкость
$C_{ m v}$	- изохорная теплоёмкость
G	- энергия Гиббса
Ι	- ток
K _T	- коэффициент теплоотдачи
m	- Macca
Р	- МОЩНОСТЬ
р	- давление
Т	- температура
t	- время
U	- напряжение
V	- объём
v ^E	- объём смешения
x	- концентрация
Δ	- абсолютная погрешность
δ	- относительная погрешность
λ	- коэффициент теплопроводности
μ	- химический потенциал
ρ	- ПЛОТНОСТЬ

	Подстрочные индексы относятся:
add	- к аддитивному значению
С	- к критическому значению
exp	- к экспериментальному значению
m	- к массе
max	- к максимальному значению величины по модулю
st	– к стабилизации температуры зонда
0	– к начальному состоянию
	Принятые сокращения
АЦП	- аналого-цифровой преобразователь
ВКТР	- верхняя критическая температура растворения
КТО	- коэффициент теплоотдачи
НКТР	- нижняя критическая температура растворения
ΠΤΠ	- противотурбулентные присадки
ЦАП	- цифро- аналоговый преобразователь
Остальные обозначения поясняются в тексте.	

Список литературы

- Курганов В.А. Теплообмен и сопротивление в трубах при сверхкритических давлениях теплоносителя: итоги научных исследований и практические рекомендации / В.А. Курганов, Ю.А. Зейгарник, Г.Г. Яньков, И.В. Маслакова. – Москва: ООО «Шанс», 2018. – 304 с.
- Плотников Л.В. Нестационарные тепломеханические процессы в системах газообмена поршневых двигателей с турбонаддувом / Л.В. Плотников, Б.П. Жилкин, Ю.М. Бродов, Е.Е. Баженов. – монография. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2020. – 204 с.
- Высокоморная О.В. Коагуляция, дробление и фрагментация капель жидкостей в многофазных и многокомпонентных газопарокапельных средах / О.В. Высокоморная, С.С. Кропотова, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак; ред. А.Н. Павленко. – Новосибирск: СО РАН, 2021. – 532 с.
- 4. Winterton R.H.S. Heat in History / R.H.S. Winterton // Heat Transfer Engineering. – 2001. – Vol. 22. – № 5. – P. 3-11.
- Володин О.А. Интенсификация теплообмена при кипении и испарении жидкостей на модифицированных поверхностях / О.А. Володин, Н.И. Печеркин, А.Н. Павленко // Теплофизика высоких температур. – 2021. – Т. 59. – № 2. – С. 280-312.
- 6. Рудяк В.Я. Современные проблемы микро- и нанофлюидики / В.Я. Рудяк. Новосибирск: Наука, 2016. 298 с.
- Bergles A.E. Current progress and new developments in enhanced heat and mass transfer / A.E. Bergles, R.M. Manglik // Journal of Enhanced Heat Transfer. 2013. Vol. 20. № 1. P. 1-15.
- 8. Xing W. Advancing micro-scale cooling by utilizing liquid-liquid phase separation / W. Xing, A. Ullmann, N. Brauner, J. Plawsky, Y. Peles // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 12093.
- 9. Igolnikov A.A. Short-term measurements in thermally-induced unstable states of mixtures with LCST / A.A. Igolnikov, S.B. Rutin, P.V. Skripov // Thermochimica Acta. 2021. Vol. 695. P. 178815.
- Grigull U. Heat conduction : International series in heat and mass transfer / U. Grigull, H. Sandner, J. Kestin, U. Grigull, U. Grigull. – Berlin Heidelberg: Springer, 1984. – 187 c.
- Скрипов П.В. Спонтанное вскипание высокомолекулярных систем при импульсном нагреве : диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук : 01.04.14 / П.В. Скрипов. – Екатеринбург: Институт теплофизики УрО РАН, 1999. – 268 с.
- Волосников Д.В. Теплоотдача к водным растворам гликолей в импульсно перегретых состояниях / Д.В. Волосников, И.И. Поволоцкий, А.А. Старостин, П.В. Скрипов // Теплофизика высоких температур. – 2021. – Т. 59. – № 3. – С. 384-393.
- Skripov V.P. Crystal-liquid-gas phase transitions and thermodynamic similarity [Электронный ресурс] / V.P. Skripov, M.Z. Faizullin. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 174 с. – electronic resource.

- 14. Skripov P.V. Heat transfer by unstable solution having the lower critical solution temperature / P.V. Skripov, A.A. Igolnikov, S.B. Rutin, A.V. Melkikh // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2022. Vol. 184. P. 122290.
- Филиппов Л.П. О теплопроводности растворов жидкостей / Л.П. Филиппов, С.Н. Кравчун // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56. – № 11. – С. 2753-2756.
- Кравчун С.Н. Теплопроводность бинарных жидких систем / С.Н. Кравчун // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 60. – № 9. – С. 2176-2179.
- Филиппов Л.П. Измерение теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева / Л.П. Филиппов. – Москва: Энергоатомиздат, 1984. – 105 с.
- Volosnikov D.V. Short-term thermal stability of transformer and motor oils at wide range of moisture contents / D.V. Volosnikov, I.I. Povolotskiy, P.V. Skripov // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – T. 946. – C. 012108.
- Артемьев Г.А. Разработка технологии производства субстанции противовирусного препарата «Триазавирин» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : 05.17.04 / Г.А. Артемьев. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2017. – 157 с.
- Ильина Е.Б. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах: учеб. пособие / Е.Б. Ильина, Н.М. Хохлачёва, Н.Ф. Истомина, Е.Е. Мареичева. – Москва: ИНФРА-М, 2019. – 130 с.
- 21. Вшивков С.А. Фазовые переходы и структура полимерных систем : монография / С.А. Вшивков. – Chisinau: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017.
- 22. Фрэнсис А. Равновесие жидкость жидкость / А. Фрэнсис. Москва: Химия, 1969. – 238 с.
- Jiang S. Pressure Effects on Thermodynamics of Polymer Containing Systems / S. Jiang, H. Li // Thermodynamics - Physical Chemistry of Aqueous Systems / ed. J.C. Moreno Pirajn. – InTech, 2011.
- 24. Jeschke P. Phase equilibria in binary mixtures containing fluorocarbons at high pressures and low temperatures V. Liquid-liquid and gas-gas equilibria for tetrafluoromethane + propane and + butane up to 200 MPa / P. Jeschke, G.M. Schneider // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1982. Vol. 14. № 6. P. 547-554.
- 25. Taniguchi Y. The effect of pressure on the cloud point of aqueous polymer solutions / Y. Taniguchi, K. Suzuki, T. Enomoto // Journal of Colloid and Interface Science. 1974. Vol. 46. № 3. P. 511-517.
- Wang J. Closed Solubility Loops in Liquid Mixtures / J. Wang, M.A. Anisimov, J.V. Sengers // Zeitschrift f
 ür Physikalische Chemie. 2005. Vol. 219. № 9. P. 1273-1297.
- Zeman L. Pressure effects in polymer solution phase equilibriums. II. Systems showing upper and low critical solution temperatures / L. Zeman, D. Patterson // The Journal of Physical Chemistry. 1972. Vol. 76. № 8. P. 1214-1219.

- 28. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов / А.А. Тагер. Екатеринбург: Урал. ун-та, 1993. – 312 с.
- Bazaev A.R. PVTx measurements for H2O+D2O mixtures in the near-critical and supercritical regions / A.R. Bazaev, I.M. Abdulagatov, J.W. Magee, E.A. Bazaev, A.E. Ramazanova // The Journal of Supercritical Fluids. 2003. Vol. 26. № 2. P. 115-128.
- 30. Abdulagatov I.M. High-pressure densities and derived volumetric properties (excess and partial molar volumes, vapor-pressures) of binary methanol+ethanol mixtures / I.M. Abdulagatov, F.Sh. Aliyev, M.A. Talibov, J.T. Safarov, A.N. Shahverdiyev, E.P. Hassel // Thermochimica Acta. 2008. Vol. 476. № 1-2. P. 51-62.
- 31. Siddiqi S.A. HIGH PRESSURE DENSITIES OF MIXTURES OF COAL CHEMICALS / S.A. Siddiqi, A.S. Teja // Chemical Engineering Communications. – 1988. – Vol. 72. – № 1. – P. 159-169.
- Тагер А.А. Объемы смешения жидкостей и их значение для современной теории растворов / А.А. Тагер, Л.В. Адамова // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 4. С. 618-636.
- 33. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость / В.П. Скрипов. Москва: Наука, 1972. 312 с.
- 34. Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем / Д.Ю. Иванов. Москва: Физико-математическая лит-ра, 2003. 248 с.
- Семенченко В.К. Фазовые переходы 2-го рода и критические явления. 3. Теплоемкость жидких бинарных смесей в критической области расслаивания / В.К. Семенченко, В.П. Скрипов // Журнал физической химии. – 1951. – Т. 25. – № 3. – С. 362-368.
- Семенченко В.К. Фазовые переходы II рода и критические явления / В.К. Семенченко // Журнал физической химии. – 1947. – Т. 21. – № 12. – С. 1461-1469.
- 37. Скрипов В.П. Теплоемкость жидких двойных смесей в критической области расслаивания : Дисс. к.-ф.м.н. / В.П. Скрипов. Москва: МГУ, 1953. 177 с.
- 38. Скрипов В.П. Фазовые переходы 2-го рода и критические явления. 5. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем / В.П. Скрипов, В.К. Семенченко // Журнал физической химии. 1955. Т. 29. № 1. С. 174-184.
- 39. Скрипов В.П. К вопросу о теплоемкости растворов / В.П. Скрипов // Журнал физической химии. – 1955. – Т. 29. – № 9. – С. 1634-1639.
- 40. Иванов Д.Ю. Глава 1 / Д.Ю. Иванов // Критическое поведение неидеализированных систем. Москва: Физматлит, 2003. С. 15.
- 41. Ziebland H. The thermal conductivity of nitrogen and argon in the liquid and gaseous states / H. Ziebland, J.T.A. Burton // British Journal of Applied Physics. 1958. T. 9. № 2. C. 52-59.
- Giordanengo B. Thermal conductivity of liquid metals and metallic alloys / B. Giordanengo, N. Benazzi, J. Vinckel, J.G. Gasser, L. Roubi // Journal of Non-Crystalline Solids. 1999. Vols. 250-252. P. 377-383.

- 43. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – Москва: Наука, 1972. – 721 с.
- 44. Yebra F. Thermal conductivity measurements for organic liquids at high pressure / F. Yebra, J. Troncoso, L. Romaní // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2020. Vol. 142. P. 106005.
- Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричяк. – Ленинград: Энергия, 1974. – 264 с.
- 46. Washburn E.W. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. T. 5 / E.W. Washburn. – New York: McGraw Hills Book, 1929. – 227 c.
- 47. Цедерберг Н.В. Теплопроводность газов и жидкостей / Н.В. Цедерберг. Москва Ленинград: Госэнергоиздат, 1963. 408 с.
- 48. Филиппов Л.П. Исследование теплопроводности жидкостей / Л.П. Филиппов. Москва: МГУ, 1970. 239 с.
- 49. Ганиев Ю.А. Теплопроводность индивидуальных жидкостей и растворов. Автореф. дис. . канд. техн. наук / Ю.А. Ганиев. – Одесса: Одесский технологический институт холодильной промышленности, 1971. – 27 с.
- 50. Bondi A.A. Thermal conductivity of nonassociated liquids / A.A. Bondi // AIChE Journal. 1962. Vol. 8. № 5. P. 610-616.
- 51. Assael M.J. Absolute measurements of the thermal conductivity of mixtures of alcohols with water / M.J. Assael, E. Charitidou, W.A. Wakeham // International Journal of Thermophysics. 1989. Vol. 10. № 4. P. 793-803.
- 52. Assael M.J. Absolute measurement of the thermal conductivity of alcohol + nhexane mixtures / M.J. Assael, E. Charitidou // International Journal of Thermophysics. – 1990. – Vol. 11. – № 6. – P. 1001-1009.
- 53. Скрипов В.П. Знать и помнить (Филиппов Л.П.) / В.П. Скрипов // Мониторинг. Наука и технологии. – 2020. – № 3. – С. 74-76.
- 54. Филиппов Л.П. Вариант относительного метода измерения теплопроводности газов и жидкостей / Л.П. Филиппов // Приборы и техника эксперимента. – 1957. – № 6. – С. 86-88.
- 55. Герц И.Г. Исследование теплопроводности вблизи критических точек жидких бинарных систем / И.Г. Герц, Л.П. Филиппов // Журнал физической химии. – 1956. – Т. 30. – № 11. – С. 2424.
- 56. Filippov L.P. Liquid thermal conductivity research at Moscow University / L.P. Filippov // International Journal of Heat and Mass Transfer. 1968. Vol. 11. № 2. P. 331-345.
- 57. Pittois S. Thermal conductivity, thermal effusivity, and specific heat capacity near the lower critical point of the binary liquid mixture *n* -butoxyethanol–water / S. Pittois, B. Van Roie, C. Glorieux, J. Thoen // The Journal of Chemical Physics. 2004. Vol. 121. № 4. P. 1866-1872.
- 58. Caerels J. Photopyroelectric thermal wave setup for the absolute measurement of the thermal conductivity of low density gases / J. Caerels, C. Glorieux, J. Thoen // Review of Scientific Instruments. – 2000. – Vol. 71. – № 9. – P. 3506-3512.

- 59. Кобаско Н.И. Закалка стали в жидких средах под давлением / Н.И. Кобаско. – Киев: Наукова думка, 1980. – 208 с.
- 60. Осколкова Т.Н. Закалка легированных сталей в водном растворе полимера «ТЕРМОВИТ-М» / Т.Н. Осколкова, О.В. Шорохова // Успехи современного естествознания. 2011. № 5. С. 141.
- Лексин М.А. Исследование интенсивного охлаждения высокотемпературных тел в бинарной смеси вода–изопропанол / М.А. Лексин, В.В. Ягов, А.Р. Забиров, П.К. Канин, М.М. Виноградов, И.А. Молотова // Теплофизика высоких температур. – 2020. – Т. 58. – № 3. – С. 393-401.
- 62. Борзенков П.В. Влияние наночастиц на параметры фазовых равновесий жидкость-жидкость. Часть 1 / П.В. Борзенков, В.П. Желсзный // Холодильная техника и технология. 2014. Т. 50. № 6. С. 4-9.
- 63. Борзенков П.В. Влияние наночастиц на параметры фазовых равновесий жидкость-жидкость. Часть 2 / П.В. Борзенков, В.П. Желєзный // Холодильная техника и технология. 2015. Т. 51. № 3. С. 66-75.
- 64. Семенюк Ю.В. Теоретическое исследование влияния примесей масла в хладагенте R245fa на эффективность работы теплового насоса / Ю.В. Семенюк, С.Н. Анчербак, В.П. Желєзний, А.Ж. Гребеньков, О.В. Беляева // Холодильная техника. – 2006. – № 10. – С. 44-47.
- 65. Желєзний В.П. Теплофизические свойства растворов хладагентов в компрессорных маслах / В.П. Желєзний, Ю.В. Семенюк. Одесса: Фенікс, 2013. 419 с.
- 66. Яновский Л.С. Основы химмотологии : учебник / Л.С. Яновский, А.А. Харин, В.И. Бабкин. 2-е изд., стер. Москва Берлин: Директ-Медиа, 2019. 482 с.
- Ягов В.В. Теплообмен при пузырьковом кипении реактивных топлив / В.В. Ягов, Л.С. Яновский, Ф.М. Галимов, А.В. Тимошенко // Теплофизика высоких температур. – 1994. – Т. 32. – № 6. – С. 867-872.
- Токталиев П.Д. Численное моделирование процесса термического разложения углеводородных смесей при течении в каналах системы охлаждения высокоскоростного летательного аппарата. Оптимизация состава топлива / П.Д. Токталиев, И.О. Галицкий, С.И. Мартыненко, В.М. Волохов, Е.С. Амосова, А.В. Волохов, Л.С. Яновский // Теплофизика и аэромеханика. 2019. Т. 26. № 1. С. 95-108.
- 69. Сафронов А.П. Термодинамика смешения нерегулярных растворов полимеров : диссертация на соискание ученой степени доктора физикоматематических наук : 01.04.14 / А.П. Сафронов. – Екатеринбург: Уральский государственный технический университет, 2000. – 374 с.
- 70. Гасанов Б.М. Экспериментальное исследование механизмов кипения эмульсий с низкокипящей дисперсной фазой : диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук : 01.04.14 / Б.М. Гасанов. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2021. – 224 с.

- 71. Волосников Д.В. Методология экспресс-контроля химических превращений в технологических условиях. ЧАСТЬ І. Методические основы / Д.В. Волосников, А.Л. Гурашкин, А.А. Смотрицкий, А.А. Старостин, А.Д. Ямпольский, П.В. Скрипов // Вестник ТГТУ. – 2012. – Т. 18. – № 3. – С. 538-545.
- Артемьев Г.А. Методология экспресс-контроля химических превращений в технологических условиях. ЧАСТЬ II. мониторинг реакции диазотирования / Г.А. Артемьев, Д.В. Волосников, А.Л. Гурашкин, А.А. Смотрицкий, А.А. Старостин, С.В. Яковлев, А.Д. Ямпольский, П.В. Скрипов // Вестник ТГТУ. – 2012. – Т. 18. – № 4. – С. 806-812.
- 73. Русинов П.Г. Способ получения противотурбулентной присадки и противотурбулентная присадка на его основе / П.Г. Русинов, А.В. Балашов, И.Э. Нифантьев. – RU, 2016.
- 74. Toms B.A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers / B.A. Toms // Proceedings of the 1st International Congress on Rheology 1st International Congress on Rheology. – Amsterdam: North Holland, 1949. – T. 2. – C. 135-141.
- 75. Lockett F.J. Fluid Dynamics Approach to the Toms Effect / F.J. Lockett // Nature. 1969. Vol. 222. № 5197. P. 937-939.
- Sellin R.H.J. Polymer Drag Reduction in Large Pipes and Sewers: Results of Recent Field Trials / R.H.J. Sellin, M. Ollis // Journal of Rheology. 1980. Vol. 24. Polymer Drag Reduction in Large Pipes and Sewers. № 5. P. 667-684.
- 77. Khalil M.F. Applications of Drag-Reducing Polymers in Sprinkler Irrigation Systems: Sprinkler Head Performance / M.F. Khalil, S.Z. Kassab, A.A. Elmiligui, F.A. Naoum // Journal of Irrigation and Drainage Engineering. 2002. Vol. 128. Applications of Drag-Reducing Polymers in Sprinkler Irrigation Systems. № 3. P. 147-152.
- Nifant'ev I.E. Tandem Synthesis of Ultra-High Molecular Weight Drag Reducing Poly-α-Olefins for Low-Temperature Pipeline Transportation / I.E. Nifant'ev, A.N. Tavtorkin, A.A. Vinogradov, S.A. Korchagina, M.S. Chinova, R.S. Borisov, G.A. Artem'ev, P.V. Ivchenko // Polymers. 2021. Vol. 13. № 22. P. 3930.
- Nesyn G.V. Drag reduction in transportation of hydrocarbon liquids: From fundamentals to engineering applications / G.V. Nesyn, R.Z. Sunagatullin, V.P. Shibaev, A.Ya. Malkin // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2018. Vol. 161. Drag reduction in transportation of hydrocarbon liquids. P. 715-725.
- 80. Bernardo Gil M.G. Mutual binary solubilities: perfluoromethylcyclohexane hydrocarbons / M.G. Bernardo Gil, L.J.S. Soares // Fluid Phase Equilibria. – 1988. – Vol. 41. – Mutual binary solubilities. – № 1-2. – P. 205-214.
- Bernardo-Gil M.G. Vapor liquid equilibrium of systems containing perfluoromethyl-cyclohexane and hydrocarbons / M.G. Bernardo-Gil, M.A. Ribeiro, L.J.S. Scares // Fluid Phase Equilibria. – 1993. – Vol. 88. – P. 159-170.
- 82. Синицын Е.Н. Теплофизические свойства жидких фторорганических соединений / Е.Н. Синицын, Л.А. Михалевич, О.П. Яновская, И.Ф. Гулецкая, В.Б.

Ивакин, Г.Н. Муратов, Г.В. Ермаков. – Екатеринбург: УИФ «Наука», 1995. – 180 с.

- 83. Пожарская Г.И. Фазовое равновесие и термодинамическая устойчивость бинарных расслаивающихся растворов : канд.физ.-мат.наук.: 01.04.14 / Г.И. Пожарская. – Свердловск: УПИ, 1986. – 180 с.
- 84. Скрипов В.П. Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие / В.П. Скрипов, М.З. Файзуллин. – Москва: Физматлит, 2003. – 160 с.
- 85. Yoshida J. Flash chemistry: fast organic synthesis in microsystems. Flash chemistry / J. Yoshida. Hoboken, N.J: Wiley, 2008. 234 c.
- 86. Yoshida J. Flash Chemistry: Fast Chemical Synthesis by Using Microreactors / J. Yoshida, A. Nagaki, T. Yamada // Chemistry A European Journal. 2008. Vol. 14. Flash Chemistry. № 25. P. 7450-7459.
- 87. Yoshida J. Flash chemistry: flow chemistry that cannot be done in batch / J. Yoshida, Y. Takahashi, A. Nagaki // Chem. Commun. – 2013. – Vol. 49. – Flash chemistry. – № 85. – P. 9896-9904.
- Nagaki A. Flash Generation of a Highly Reactive Pd Catalyst for Suzuki-Miyaura Coupling by Using a Flow Microreactor / A. Nagaki, N. Takabayashi, Y. Moriwaki, J. Yoshida // Chemistry A European Journal. 2012. Vol. 18. № 38. P. 11871-11875.
- 89. Starostin A.A. Pulse Heating as a Tool to Study the High-Temperature Properties of Unstable Liquids / A.A. Starostin, P.V. Skripov, A.R. Altinbaev // International Journal of Thermophysics. 1999. T. 20. № 3. C. 953-963.
- 90. Скрипов П.В. Перенос тепла в импульсно перегретых жидкостях / П.В. Скрипов, А.А. Старостин, Д.В. Волосников // Доклады Академии наук. – 2003. – Т. 390. – № 2. – С. 192-195.
- 91. Волосников Д.В. Метод управляемого импульсного нагрева для определения свойств короткоживущих жидкостей / Д.В. Волосников, А.В. Сивцов, П.В. Скрипов, А.А. Старостин // Приборы и техника эксперимента. 2000. № 1. С. 146-151.
- 92. Rutin S.B. Comments on "The Apparent Thermal Conductivity of Liquids Containing Solid Particles of Nanometer Dimensions: A Critique" (Int. J. Thermophys. 36, 1367 (2015)) / S.B. Rutin, P.V. Skripov // International Journal of Thermophysics. 2016. Vol. 37. Comments on "The Apparent Thermal Conductivity of Liquids Containing Solid Particles of Nanometer Dimensions. № 10. P. 102.
- 93. Степанова Е.А. Основы обработки результатов измерений: [учеб. пособие] / Е.А. Степанова, Н.А. Скулкина, А.С. Волегов; ред. Е.А. Степанова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 95 с.
- 94. Сапожников С.З. Метрология теплофизического эксперимента: учеб. пособие / С.З. Сапожников, В.Ю. Митяков, А.В. Митяков, А.А. Гусаков, Э.Р. Зайнуллина; ред. С.З. Сапожников. – Санкт-Петербург: Изд-во Политех. унта, 2017. – 108 с.

- 95. E14-440 внешний модуль АЦП/ЦАП на шину USB [Электронный ресурс]. URL: https://www.lcard.ru/products/external/e-440?qt-ltab=1#qt-ltab (дата обращения: 01.03.2022).
- 96. Precision LCR Meter LCR-800: User Manual. Tucheng City: Good Will Instrument Co., Ltd., . 144 c.
- 97. 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. – № 7. – С. 68-73.
- 98. Старостин А.А. Разработка автономного устройства для быстрого обнаружения летучих примесей в маслосистеме турбоагрегата / А.А. Старостин, В.В. Шангин, В.Г. Бухман, Д.В. Волосников, П.В. Скрипов // Теплоэнергетика. – 2016. – № 8. – С. 18-24.
- 99. 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. Vol. 106. P. 657-665.
- 100. Сименидо А.В. Некоторые физико-химические свойства смесей полиоксипропиленполиолов с водой : А / А.В. Сименидо, З.Н. Медведь, Л.Л. Денисова, О.В. Тараканов, Н.А. Старикова // Высокомолекулярные соединения. – 1979. – Т. 21. – № 8. – С. 1727-1731.
- 101. Volosnikov D.V. Intensification of heat transfer during spinodal decomposition of a superheated aqueous oligomer solution / D.V. Volosnikov, I.I. Povolotskiy, A.A. Igolnikov, M.G. Vasin, L.D. Son, P.V. Skripov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – T. 1787. – № 1. – C. 012032.
- 102. King A.D. The Solubility of Gases in Aqueous Solutions of Poly(propylene glycol) / A.D. King // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – Vol. 243. – № 2. – P. 457-462.
- 103. Taniguchi Y. The effect of pressure on the cloud point of aqueous polymer solutions / Y. Taniguchi, K. Suzuki, T. Enomoto // Journal of Colloid and Interface Science. 1974. Vol. 46. № 3. P. 511-517.
- 104. Firman P. Phase behavior of the ternary system H2O-oil-polypropyleneglycol (PPG) / P. Firman, M. Kahlweit // Colloid & Polymer Science. 1986. Vol. 264. № 11. P. 936-942.
- 105. Igolnikov A. Investigation of Binary Liquids in Unstable States—An Experimental Approach / A. Igolnikov, S. Rutin, P. Skripov // Liquids. – 2021. – Vol. 1. – № 1. – P. 36-46.
- 106. Skripov P.V. Heat transfer in pulse-superheated liquids / P.V. Skripov, A.A. Starostin, D.V. Volosnikov // Doklady Physics. 2003. Vol. 48. № 5. P. 228-231.
- 107. Rutin S.B. Returning to classic conditions of THW-technique: A device for the constant heating power mode / S.B. Rutin, D.A. Galkin, P.V. Skripov // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2017. Vol. 115. Returning to classic conditions of THW-technique. P. 769-773.

- 108. Rutin S.B. Investigation of not fully stable fluids by the method of controlled pulse heating. 3. Attainable superheat of solutions with different types of critical curve / S.B. Rutin, D.A. Galkin, P.V. Skripov // Thermochimica Acta. – 2017. – Vol. 651. – P. 47-52.
- 109. Галкин Д.А. Измерение коэффициента теплопроводности водного раствора ППГ-425 / Д.А. Галкин, П.В. Скрипов // Тезисы докладов XXI Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–21). – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2021. – С. 226.
- Pavlenko A.N. Development of Methods for Heat Transfer Enhancement During Nitrogen Boiling to Ensure Stabilization of HTS Devices / A.N. Pavlenko, D.V. Kuznetsov // Journal of Engineering Thermophysics. – 2021. – Vol. 30. – № 4. – P. 526-562.
- 111. 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, A.A. Smotritskiy, P.V. Skripov // Thermochimica Acta. 2019. Vol. 682. P. 178416.
- Ruan B. Estimation of thermophysical properties of a hydrocarbon fuel at supercritical pressure / B. Ruan, K. Yang, X. Gao, M. Cui // Applied Thermal Engineering. – 2020. – Vol. 171. – P. 115032.
- 113. Volosnikov D.V. Possibilities of heat pulse probing method for determining the phase diagram of partially-miscible liquid mixtures / D.V. Volosnikov, I.I. Povolotskiy // Journal of Physics: Conference Series. 2020. T. 1677. № 1. C. 012100.
- 114. Povolotsky I. Study of phase diagrams and evaluation of thermal conductivity of the delaminating solutions / I. Povolotsky, D. Volosnikov, P. Skripov // VII Information school of a young scientist VII Information school of a young scientist. Central Scientific Library of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, 2019. C. 78-86.
- 115. Волосников Д.В. Взаимосвязь тепловой проводимости импульсно нагретого раствора с его объемом смешения / Д.В. Волосников, И.И. Поволоцкий, П.В. Скрипов // Письма в журнал технической физики. 2021. Т. 47. № 22. С. 21.
- 116. Volosnikov D.V. Correlation of thermal resistance and excess volume for superheated aqueous solutions of glycols / D.V. Volosnikov, I.I. Povolotskiy, A.A. Igolnikov, D.A. Galkin // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – T. 1105. – C. 012153.
- 117. Povolotskiy I.I. Heat Conduction of Superheated Mixtures: Relationship with Excess Volume / I.I. Povolotskiy, D.V. Volosnikov, P.V. Skripov // Journal of Engineering Thermophysics. 2022. Vol. 31. Heat Conduction of Superheated Mixtures. № 1. P. 19-31.

Приложение. Акт внедрения результатов диссертационного исследования

NIKA PetroTech

000 «НИКА-ПЕТРОТЭК» 620075, г. Екатеринбург ул. Толмачева д.22, оф 5 ИНН/КПП 7734720936/667001001 ОГРН 1147746303737 Р/с 40702810000280009456 в филиале Банка ВТБ (ПАО) г. Екатеринбург К/с 3010181040000000952 БИК 046577952

info@nikapetrotech.com www.nikapetrotech.com

Исх. № НП-01/137-Е_от 12.05.2022 г. На № от

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Ильи Ильича Поволоцкого «Теплоотдача к неидеальным растворам в процессах импульсного тепловыделения»

Диссертационная работа И.И. Поволоцкого посвящена исследованию свойств практически важного для нефтетранспортной отрасли класса растворов, в частности, растворов фторорганических жидкостей с непредельными углеводородами. Им получены новые данные по температуре равновесия жидкость-жидкость и коэффициенту теплоотдачи к таким растворам в актуальной области изменения концентрации. Отметим, что растворы данного класса служат основой синтеза специальных реагентов противотурбулентных присадок (ПТП). Применение ПТП позволяет решить ключевую задачу современного трубопроводного транспорта жидких углеводородов, а именно, задачу повышения пропускной способности трубопроводных систем и энергоэффективность при их эксплуатации. С учетом комплекса требований к ПТП (применяемость совместно с ингибиторами коррозии и другими присадками, при отсутствии изменения физико-химические характеристик нефти и нефтепродуктов, а также адсорбции на поверхности трубопроводов и сопряженного оборудования и т.п.), их синтез представляет собой сложную научно-технологическую разработку, требующую знания, в том числе, деталей фазовой диаграммы и тепловых свойств исходных растворов.

Проект создания в России отечественного производства ПТП для нужд нефтетранспортной отрасли промышленности был одобрен 18 августа 2016 г. на заседании наблюдательного совета АО «ОЭЗ ППТ «Алабуга». Для его реализации было создано предприятие ООО «Транснефть-Синтез». На базе предприятия выполняется полный цикл производства ПТП – от производства катализатора полимеризации высокомолекулярного полиальфаолефина до создания товарной формы. Успешная реализация проекта была обеспечена в т.ч. благодаря взаимодействию с ведущими институтами УрО РАН. В итоге, в рамках программы импортозамещения 24 мая 2019 года введен в эксплуатацию завод по производству ПТП в Особой экономической зоне Алабуга.

Благодаря исследованию И.И. Поволоцкого получена отсутствующая ранее информация по теплофизическому аспекту синтеза присадок. Знание теплофизических свойств реакционно-способной смеси и тенденции их изменения в ходе реакции является ключевым условием осуществимости технологического процесса. Действительно, предложенный им способ мониторинга расслаивающихся растворов в непрозрачных сосудах позволяет выявить предпосылки фазового перехода и избежать аварийной остановки процесса синтеза. Далее, интенсивность теплоотдачи реакционно-способного раствора к стенке реактора является фактором, лимитирующим возможность масштабирования реагирующего объема вещества (объема реактора), а, значит, и повышения производительности энергоемкого технологического оборудования. Полученные в диссертации данные создают практическую основу для осуществления масштабирования и, в перспективе, позволяют выявить условия для сокращения продолжительности реакции за счет повышения температуры раствора.

Начальник ИТО

Директор

ини ответственной чилом ответственно чилом ответственно чилом ответственно чилом ответственно чилом ответ

С.В. Яковлев

А.Я. Степанов