Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Физико-технологический институт Кафедра технической физики

На правах рукописи

Jul

ИГОЛЬНИКОВ Александр Александрович

# НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ТЕПЛООБМЕН В БИНАРНОМ РАСТВОРЕ С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ РАСТВОРЕНИЯ

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент Мелких Алексей Вениаминович

Екатеринбург – 2022

# Оглавление

Введение	4
Глава 1. Теплообмен в двухкомпонентных растворах	13
1.1 Основные понятия и определения	13
1.2 Фазовое равновесие в двухкомпонентных растворах	15
1.3 Методы исследования фазового равновесия в растворах	18
1.4 Теплофизические свойства двухкомпонентных растворов с ограниченной областью смешения	19
1.4.1 Исследование теплоёмкости вблизи критической точки растворения	20
1.4.2 Исследование теплопроводности вблизи критической точки растворения	23
1.5 Перенос теплоты двухкомпонентными смесями с ограниченной областью смешения компонентов	<b>i</b> 26
1.6 Частичное равновесие растворов с критической точкой растворения	29
1.7 Выводы к первой главе	31
Глава 2. Свойства жидкостей в не вполне устойчивых состояниях	33
2.1 Методы измерения температуры достижимого перегрева	33
2.1.1 Метод всплывающей капли	34
2.1.2 Метод адиабатического сброса давления	36
2.1.3 Метод импульсного нагрева проволочного зонда	38
2.2 Свойства перегретых жидкостей	39
2.2.1 Измерение удельного объема	39
2.2.2 Измерение изобарной теплоёмкости	42
2.2.3 Измерение скорости распространения ультразвука	44
2.2.4 Измерение вязкости	45
2.3 Выводы ко второй главе	47
Постановка задачи	48
Глава 3. Экспериментальная установка и методика измерений	50
3.1 Объекты исследования и их подготовка	50
3.2 Подготовка проволочного нагревателя – термометра сопротивления	51

3.3 Моделирование нагрева платинового зонда в программе конечно	)-
элементного анализа	.53
3.4 Метод управляемого импульсного нагрева проволочного зонда	. 56
3.5 Неопределенности измерений	. 62
Глава 4. Экспериментальные результаты	. 66
4.1 Фазовая диаграмма водного раствора полипропиленгликоля-425	. 66
4.1.1 Оценка положения спинодали по теории регулярного раствора	. 67
4.1.2 Оценка положения спинодали по теории Флори-Хаггинса	. 68
4.2 Управляемый импульсный нагрев водного раствора ППГ-425 в	
режиме постоянного тока	.70
4.3 Управляемый импульсный нагрев водного раствора ППГ-425 в режиме постоянной мощности	.78
Глава 5. Теоретическая интерпретация экспериментальных результат	г <b>ов</b> 92
Заключение	103
Список сокращений и условных обозначений	107
Список литературы	109

#### Введение

Актуальность работы. Современный технологический тренд определяется повышением интенсивности процессов при одновременном уменьшении масштабов устройств до мини- и микроразмеров. В связи с этим, особый интерес представляют работы, направленные на изучение переноса теплоты в условиях мощного локального выделения тепла, т.е. при генерации тепловых потоков, плотность которых достигает 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> Вт/м<sup>2</sup> по порядку величины. Зачастую таким условиям отвечает масштаб малых характерных времен нагрева и размеров. Концепция микроканального теплообменника получила широкое распространение благодаря своей высокой эффективности в обсуждаемых условиях тепловыделения [1-2]. В совокупности с ними для надежного отвода тепла от термонапряженных элементов микросхем применяются как активные, так и пассивные методы [2-11]. В условиях ограниченного пространства более предпочтительными являются пассивные методы интенсификации теплообмена, т.к. они не требуют установки дополнительного оборудования (насосов, форсунок и т.д.). Среди них можно выделить модификацию поверхности теплообмена [2-4,8] И подбор соответствующего теплоносителя [9-11]. В настоящей работе особое внимание уделено проблеме поиска эффективного теплоносителя. Данная проблема является ключевой как с экономической, так и с инженерной точек зрения.

Однокомпонентные жидкости, традиционно используемые в качестве теплоносителей в микроканальных теплообменниках, в целом, достаточно хорошо справляются с поддержанием рабочей температуры интегральных схем на основе кремниевых полупроводников. Однако, в аэрокосмической промышленности зачастую используются приборы на основе полупроводников, изготовленных из арсенида и нитрида галлия. Такой выбор обусловлен их высокой стойкостью к радиационному и термическому воздействию. Предельная температура, при котором такие устройства стабильно работают, может достигать 400°C [12]. В этом случае выбор теплоносителя достаточно ограничен.

Для повышения теплоотдачи в однокомпонентные жидкости могут быть добавлены наночастицы оксидов металлов. Этот шаг способствует не только повышению теплопроводности (относительно теплопроводности базовой жидкости), но и обеспечивает стабильность теплообмена в условиях мощного тепловыделения [13]. В то же время, наночастицы склонны к агломерации и блокируя Изготовление осаждению, тем самым. микроканалы. определение их теплопроводности, наножидкостей, как И является нетривиальной задачей, Т.К. необходимо распределение отслеживать наночастиц по размерам и контролировать стабильность суспензии [9-11, 14].

Кипящие потоки также могут быть использованы В качестве теплоносителя В микроканальных теплообменниках. Такие течения обеспечивают увеличение коэффициента теплоотдачи за счет скрытой теплоты парообразования. Однако, несмотря на привлекательность их применения, параметры двухфазных потоков трудно регулировать. При высоких значениях плотности теплового потока могут возникать локальные сухие пятна, сокращающие срок службы микроэлектронных устройств [15].

Аналогичные ограничения применимы и к сверхкритическим жидкостям. Если их перспективность может быть формально обоснована невозможностью явления кризиса кипения, то режим ухудшенной теплоотдачи [16], проявляющийся с определенного значения плотности теплового потока при сверхкритических давлениях, делает эти перспективы менее очевидными.

Альтернативой упомянутым теплоносителям могут выступать двухкомпонентные растворы с ограниченной областью совместимости компонентов в координатах температура-концентрация. При пересечении границы сосуществования фаз такие смеси разделяются на две жидкие фазы. Процесс разделения может происходить либо путем зародышеобразования, либо спинодального распада [17-19]. Спинодальный распад, инициированный в маловязких системах, является естественным турбулизатором в заданных условиях потока теплоносителя.

**Предметом** исследования является перенос теплоты двухкомпонентным раствором с нижней критической температурой растворения (НКТР) в не вполне устойчивых и неустойчивых состояниях в условиях управляемого импульсного нагрева. Под не вполне устойчивыми будем понимать состояния перегрева относительно линии равновесия жидкость-пар или линии равновесия жидкость-жидкость. Неустойчивые состояния отвечают условиям перегрева раствора по отношению к диффузионной спинодали.

Степень разработанности Впервые темы исследования. экспериментальные исследования теплоотдачи к маловязкому раствору с ограниченной областью смешения компонентов были выполнены лишь в XXI веке [20-27]. Несмотря на активную разработку теоретических моделей, посвященных изучению процессов фазового разделения растворов [28-32], теплофизическое сообщество только недавно начало рассматривать такие системы в качестве перспективных теплоносителей в процессах с мощным выделением теплоты. При этом, на сегодняшний день остается практически неизученной область полной неустойчивости частично-смешивающихся жидкостей, ограниченная диффузионной спинодалью. Ввиду технических и методических трудностей современные исследования теплоотдачи к таким системам не включают нестационарный теплообмен в условиях малых характерных времен нагрева, размеров и больших плотностей теплового потока.

Цель исследования – получение нового знания о переносе теплоты частично-смешивающимися бинарными жидкостями в области не вполне устойчивых и неустойчивых состояний на примере водного раствора полипропиленгликоля-425 (ППГ-425), имеющего НКТР в удобной области температур.

#### Задачи:

- применение методов определения линии равновесия жидкостьжидкость и оценка положения диффузионной спинодали раствора в рамках теории регулярного раствора и теории Флори-Хаггинса;

постановка опытов по управляемому импульсному нагреву \_ проволочного зонда в заданных условиях тепловыделения. Параметрами опытов выступают массовая концентрация одного из компонентов в растворе и величина избыточного давления. В опытах отслеживается изменение средневзвешенной температуры проволочного термометра зонда сопротивления, электрическая мощность, рассеиваемая с поверхности нагревателя, и плотность теплового потока;

 сопоставление тепловой энергии, поглощенной раствором в процессе фазового разделения с энергией, поглощенной отдельными компонентами в одинаковых условиях опыта.

- разработка теоретической модели, обосновывающей результаты опытов, получаемые при нестационарном нагреве проволочного нагревателя в условиях малых характерных времен, размеров и больших тепловых потоков.

Исходя из цели, объектом исследования выступал двухкомпонентный раствор с нижней критической температурой растворения вода/ППГ-425. Критической точке растворения отвечают параметры:  $\omega_{\rm kp} \approx 27$  масс.% ППГ-425 в растворе и  $T_{\rm kp} \approx 50.2^{\circ}$ С.

Научная новизна. Выявлены характерные черты релаксации не вполне устойчивого и неустойчивого однофазного раствора вода/полипропиленгликоль-425 в стабильное двухфазное состояние при управляемом импульсном нагреве в масштабе малых характерных времен (0.4-180 мс), размеров (~10<sup>-5</sup>) и больших плотностей теплового потока (до 15 МВт/м<sup>2</sup>). Обнаружена пороговая интенсификация теплообмена, вызванная началом фазового разделения раствора.

Теоретическая значимость. Сформулирована теоретическая модель, которая на качественном уровне согласуется с результатами импульсных опытов. Показано, что значительное увеличение теплового потока к не вполне устойчивому и неустойчивому раствору может быть связано с движением доменов отдельных фаз в поле градиента температуры, что аналогично эффекту Марангони. Эффект Марангони, возникающий в условиях

импульсного нагрева, когда домены находятся под действием значительного температурного градиента и не успевают вырасти до достаточно больших размеров, ранее не изучался.

**Практическая значимость.** Полученные в исследовании данные о теплоотдаче к двухкомпонентной смеси с НКТР в условиях малых характерных времен нагрева и размеров демонстрируют перспективность использования таких систем в качестве теплоносителя в процессах с мощным локальным тепловыделением и создают практическую основу для их внедрения в микроканальные технологии.

Методология и методы исследования. Для изучения теплоотдачи к раствору с НКТР, в том числе, в области не вполне устойчивых и неустойчивых состояний был применен метод импульсного нагрева проволочного зонда в режимах постоянного тока, протекающего через платиновый нагреватель, постоянной рассеиваемой И мощности, С поверхности нагревателя [33-35]. Первичными величинами, регистрируемыми в эксперименте, являются: падение напряжения на зонде U(t) и ток I(t), протекающий через эталонное сопротивление, последовательно включенное в цепь зонда, за время t. Разработанный программный комплекс позволяет в режиме реального времени отслеживать и регистрировать первичные данные, мощность, рассеиваемую зондом  $P(t)=U(t)\cdot I(t)$ , и его сопротивление R(t)=U(t)/I(t). Изменение средневзвешенной температуры T(t)зонда рассчитывается на основе термометрической градуировки платины.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Метод импульсного нагрева проволочного зонда позволяет осуществлять перегрев водного раствора полипропиленгликоля-425, имеющего нижнюю критическую температуру растворения, относительно линии сосуществования фаз и/или диффузионной спинодали до 200°С в диапазоне давлений от 1 до 100 МПа.

2. Существует кратковременное состояние, при котором раствор с НКТР остается однофазным в области, ограниченной диффузионной

спинодалью. При этом, свойства системы, вовлеченные в формирование сигнала-отклика (теплопроводность, изобарная теплоёмкость и плотность), при переходе в область не вполне устойчивых и неустойчивых состояний в условиях малых характерных времен нагрева и размеров изменяются непрерывно.

3. Кратковременный нагрев водного раствора полипропиленгилколя-425 с массовым содержанием 20-30% ППГ в режиме постоянной мощности, рассеиваемой С поверхности нагревателя, пороговой интенсификацией теплообмена, сопровождается вызванной фазовым разделением жидкости по механизму спинодального распада.

4. Значительное увеличение теплового потока к неустойчивому раствору при достижении определенной степени перегрева связано с движением доменов отдельных фаз в поле градиента температуры, что аналогично эффекту Марангони.

Личный вклад автора состоит в постановке импульсных опытов в заданных режимах тепловыделения, интерпретации полученных результатов, (коэффициента характеристик теплопереноса расчете теплоотдачи, поглощенной тепловой энергии, коэффициента интенсификации). Автором диффузионной выполнена оценка положения спинодали раствора вода/полипропиленгликоль-425, разработана теоретическая модель, характеризующая особенности теплообмена при спинодальном распаде нестабильного раствора в импульсном опыте.

Достоверность результатов подтверждается применением импульсных методов теплофизических измерений, основанных на анализе первичных данных, оценкой относительных погрешностей измерений, высокой степенью повторяемости результатов в серии опытов, чувствительностью к малым изменениям параметров опыта и теплофизических свойств жидких систем.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

- Rostocker International Conference: "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", г. Росток, Германия (2020, 2021 г.);

- 15<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAT TRANSFER, FLUID MECHANICS AND THERMODYNAMICS, г. Амстердам, Нидерланды (2021 г.);

- 5<sup>th</sup> International Workshop on Heat/Mass Transfer Advances for Energy Conservation and Pollution Control, г. Новосибирск, Россия (2019 г.);

- Международная молодежная научная конференция "Физика. Технологии. Инновации", г. Екатеринбург, Россия (2018-2022 гг.);

- Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, г. Екатеринбург, Россия (2017-2019, 2021 гг.);

- Всероссийская конференция "Сибирский теплофизический семинар", г. Новосибирск, Россия (2018, 2020, 2021 г.);

- Всероссийская междисциплинарная молодежная научная конференция "VI Информационная школа молодого ученого", г. Екатеринбург, Россия (2018 г.);

- XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ, г. Москва, Россия (2018 г.);

 - XVI Всероссийская школа-конференция молодых ученых с международным участием "Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики", г. Новосибирск, Россия (2020 г.);

- XXIII Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева "Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках", г. Екатеринбург, Россия (2021 г.);

- XXXII Российская молодёжная научная конференция с международным участием "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", г. Екатеринбург, Россия (2022 г.); - XVI Минский международный форум по тепломассообмену, г. Минск, Беларусь (2022 г.);

- 1<sup>st</sup> World Conference on Multiphase Transportation, Conversion & Utilization of Energy, г. Сиань, Китай (2022 г.).

Публикации. Основные научные результаты исследования представлены в 13 научных работах, в том числе 12 статей опубликованы в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международную базу цитирования Scopus.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника в области физико-математических наук в части пунктов:

1) Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах.

2) Исследование и разработка рекомендаций по повышению качества и улучшению теплофизических свойств веществ в жидком, твердом (кристаллическом и аморфном) состояниях для последующего использования в народном хозяйстве.

 8) Численное и натурное моделирование теплофизических процессов в природе, технике и эксперименте, расчет и проектирование нового теплотехнического оборудования.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, насчитывающего 96 наименований, и списка сокращений и условных обозначений. Работа изложена на 115 страницах, содержит 52 рисунка и 3 таблицы.

Работа выполнена на кафедре технической физики Физикотехнологического института ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина" под руководством д.ф.-м.н., доцента, профессора кафедры технической физики ФТИ УрФУ, Мелких Алексея Вениаминовича. Основные результаты получены автором в рамках выполнения работ по проекту РНФ №19-19-00115 "Теплофизические свойства растворов в не вполне устойчивых и неустойчивых состояниях".

Благодарности. Особую благодарность соискатель выражает своим Учителям Скрипову Павлу Владимировичу, Рютину Сергею Борисовичу, Мелких Алексею Вениаминовичу и Мартюшеву Леониду Михайловичу. Неоценимая помощь в подготовке диссертационного исследования была Ильичом Поволоцким Ильей И Волосниковым оказана Дмитрием Владимировичем. Нельзя не отметить огромную моральную поддержку супруги и родителей, без которой автор едва ли бы завершил исследование. Своей работой соискатель отдает дань уважения основателю Уральской теплофизической научной школы – академику Скрипову Владимиру Павловичу.

### Глава 1. Теплообмен в двухкомпонентных растворах

# 1.1 Основные понятия и определения

Предметом исследования является перенос теплоты двухкомпонентными растворами в не вполне устойчивых и неустойчивых состояниях в условиях управляемого импульсного нагрева. Под не вполне устойчивыми будем понимать состояния перегрева относительно линии равновесия жидкость-пар или линии равновесия жидкость-жидкость. В условиях нестационарного нагрева, когда скорость изменения температуры *T*(*t*) прилегающего к нагревателю слоя жидкости достигает 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> К/с, возможно достижение двойной метастабильности системы. Неустойчивые состояния отвечают условиям перегрева растворов с ограниченной областью смешения относительно диффузионной компонентов спинодали. Управление импульсным нагревом осуществляется путем регулирования амплитуды электрической мощности P(t) или силы тока I(t), протекающего через нагреватель-зонд в течение импульса. На основе первичных данных, регистрируемых В импульсном опыте, рассчитывается изменение средневзвешенной температуры проволочного зонда во времени T(t). Понятие средневзвешенной температуры учитывает сток тепла через массивные токоподводы, в результате чего формируется куполообразный профиль температуры по длине зонда. Плотность теплового потока с поверхности нагревателя определяется как

$$q(t) = \frac{P(t) - P_{P_t}(t)}{\pi \cdot d \cdot l},$$
(1.1)

где  $P_{\text{Pt}}(t)$  – доля мощности, затрачиваемая на нагрев проволочного зонда, на момент времени *t*, *d* и *l* – диаметр (2·10<sup>-5</sup> м) и длина (~10<sup>-2</sup> м) зонда.

Нагрев жидких систем осуществляется в неидеальных условиях из-за наличия нагревающей поверхности и большого градиента температуры. В этом случае традиционные линейные модели теплообмена, используемые при описании результатов квазистационарных опытов, неприменимы. Авторами работ, выполняемых в рамках управляемого импульсного нагрева, принята величина тепловой проводимости в качестве характеристики теплообмена нагревателя с неподвижной средой. Тепловая проводимость определяется как отношение плотности теплового потока с поверхности нагревателя q(t) к температурному напору  $\Delta T = T(t) - T_0$ , где  $T_0$  – начальная температура в опыте. При нестационарном нагреве за единицы миллисекунд она является основным механизмом передачи теплоты от поверхности нагревателя к исследуемой характерное время "включения" конвективной моды жидкости, т.к. теплообмена превышает характерное время опыта. Вклад излучения пренебрежимо мал ввиду прозрачности жидкой среды и малого масштаба времени опыта [36]. В работе также используется понятие теплового сопротивления в качестве характеристики процесса теплообмена [34, 36]. Данная величина является обратной к тепловой проводимости, т.е. определяется как отношение температурного напора  $\Delta T$  к плотности теплового потока q(t). В серии опытов, когда q(t)=const, расчет относительного теплового сопротивления  $R_{\lambda i}/R_{\lambda 0}$ , где индекс «0» относится к образцу, принятому за базовый, а индекс «i» относится к образцам с измененным внешним параметром относительно базового, сводится к расчету отношения температурных напоров:  $\Delta T_{\rm i}/\Delta T_{\rm 0}$ .

Теплофизические свойства жидкостей в не вполне устойчивых состояниях и процессы теплообмена в них традиционно изучаются членами уральской теплофизической научной школы, основателем которой по праву считается академик В.П. Скрипов [37-38]. В рамках обсуждаемой работы объектами исследования выступают двухкомпонентные смеси с ограниченной областью смешения компонентов. Такие смеси имеют тенденцию к расслаиванию в процессе нагрева или охлаждения. Процесс фазового разделения сопровождается либо зародышеобразованием, либо спинодальным распадом [18-19]. Подробно процессы фазовых переходов в растворах, их теплофизические свойства, теплообмен и методы исследования фазового равновесия будут обсуждаться далее.

### 1.2 Фазовое равновесие в двухкомпонентных растворах

Развитие теории фазовых переходов началось с работ Гиббса и Ван-дер-Ваальса. Особый вклад в понимание картины фазовых переходов по типу жидкость-жидкость внесен нашими соотечественниками Алексеевым и Коноваловым. На сегодняшний день, опубликованы сотни работ, посвященных исследованию фазового разделения смесей и построению фазовых диаграмм (ФД).

Равновесие многофазных смесей определяется правилом фаз Гиббса, согласно которому число степеней свободы равновесной термодинамической системы (f) равно сумме числа независимых компонентов системы (n) и числа внешних факторов, влияющих на равновесие в данной системе (магнитные и электрические поля, температура, давление и т.д.) (k) за вычетом числа фаз в системе (r):

$$f = n + k - r. \tag{1.2}$$

Под компонентами системы понимают индивидуальные вещества, наименьшего числа которых достаточно для образования всех фаз данной термодинамической системы. Физический смысл числа степеней свободы – сколько термодинамических параметров, определяющих состояние системы, можно произвольно изменять, не вызывая пи этом изменение числа фаз в системе [39-40].

В рамках диссертационной работы рассматривается ситуация, когда внешние электрические и магнитные поля отсутствуют (за исключением естественных полей), а давление поддерживается постоянным на всем протяжении нагрева. Таким образом, k = 1, а значит однофазная бинарная смесь имеет две степени свободы, и ее термодинамическое состояние определяется температурой и концентрацией одного из компонентов. При достижении определенной температуры  $T_{\phi p}$ , называемой температурой фазового разделения, однофазная смесь расслаивается с образованием двух равновесных фаз различного состава [18].

Пограничная кривая, определяющая область не вполне устойчивых состояний, называется бинодалью. Она имеет вид параболы, ветви которой асимптотически приближаются к осям ординат. Уравнение бинодали определяется равенством химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах:

$$\mu_{i}(I) = \mu_{i}(II). \tag{1.3}$$

Внутри бинодали находится спинодаль – граница абсолютной неустойчивости системы. Она отделяет метастабильную область от полностью неустойчивой (лабильной) области. При этом выполняется условие равенства нулю второй производной энергии смешения Гиббса по составу:

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x_i^2}\right]_{p,T} = 0, \qquad (1.4)$$

где *x*<sub>i</sub> – мольная доля i-го компонента.

Спинодаль и бинодаль касаются друг друга в критической точке (КТ). Выделяют два вида критической температуры растворения: верхнюю (ВКТР) и нижнюю (НКТР). Известны растворы, имеющие обе КТ. В качестве примера на рис. 1.1 представлены ФД в координатах температура-концентрация некоторых двухкомпонентных водных растворов [41].

Критическая точка определяется следующими термодинамическими соотношениями:

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right]_{p,T} = \left[\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial x_i^2}\right]_{p,T} = 0, \quad \left[\frac{\partial^3 \mu_i}{\partial x_i^3}\right]_{p,T} > 0, \quad (1.5)$$

Пригожин и Дефей проанализировали изменения избыточных значений энтальпии ( $h^{E}$ ) и энтропии ( $s^{E}$ ) жидких систем при смешении компонентов и пришли к выводу, что для смесей с ВКТР характерны следующие соотношения [42]:

$$h^{E} > 0, s^{E} > 0,$$
 (1.6)

а для смесей с НКТР:

$$h^{E} < 0, s^{E} < 0.$$
 (1.7)



Рисунок 1.1 – Фазовые диаграммы бинарных водных растворов: (а) фенол-вода; (б) триэтиламин-вода; (в) никотин-вода;

Особенность фазового разделения двухкомпонентных растворов с ограниченной областью смешения компонентов заключается в существовании двух механизмов расслаивания: зародышевого и спинодального. В результате зародышеобразования релаксация не вполне устойчивой однофазной смеси к двухфазному стабильному состоянию происходит за счет флуктуаций

концентраций, размер которых превышает критический. При этом, могут образовываться и расти зародыши как низкоконцентрированной, так и высококонцентрированной новой фазы. Углубление в область не вполне устойчивых состояний сопровождается уменьшением характерного размера критического зародыша. Дальнейший рост зародышей обусловлен диффузией компонентов из неравновесного раствора. Диффузией определяется и интенсивность процесса. Механизм спинодального распада инициируется за счет флуктуаций любых размеров, т.к. процесс имеет безбарьерный характер. В данном случае растет не линейный размер флуктуаций, а их амплитуда, т.е. величина отклонения концентрации от исходного значения. Более того, при быстром переводе изначально стабильного однофазного раствора в область неустойчивых состояний неравновесная гетерогенная структура, непрерывная по всему объему системы, может сохраняться [19]. На рис. 1.2 представлены предполагаемые схемы распада раствора по теории Кана [18].



Рисунок 1.2 – Схема расслаивания раствора по теории Кана: (а) зародышеобразование; (б) спинодальный распад;

# 1.3 Методы исследования фазового равновесия в растворах

Экспериментальная оценка положения линии сосуществования фаз расслаивающихся растворов осуществляется несколькими методами:

1. Аналитический метод. Суть метода заключается в прямом определении состава разделившихся при заданной температуре равновесных фаз путем анализа отобранных проб.

2. Метод точек помутнения (Метод Алексеева). Процесс фазового разделения начинается с образования мельчайших зародышей. Свет, проходя

через релаксирующую жидкость, рассеивается, в результате чего наблюдатель обнаруживает помутнение системы. Явление опалесценции легло в основу метода, предложенного В.Ф. Алексеевым. В результате получают кривую точек помутнения, которая для строго бинарных растворов, не содержащих примесей, совпадает с линией сосуществования фаз – бинодалью. Позднее метод был модифицирован, и регистрация  $T_{\phi p}$ , при которой наблюдается помутнение раствора, осуществлялась не визуально, а по сигналу от рассеянного на зародышах новой фазы света [43]. Данная модификация повысила точность метода и значительно сократила характерное время опыта.

3. Метод Коновалова. При исследовании бинарных растворов важно соблюдать чистоту жидкости, т.к. наличие даже незначительного количества примесей третьего компонента приведет к искажению кривой точек помутнения. Она не будет совпадать с бинодалью, и её вершина не будет соответствовать критической точке растворения. В этом случае положение КТ может быть определено по соотношению объемов фаз. Данный метод был предложен Д.П. Коноваловым. Его суть состоит в измерении объема фаз, образованных после полного разделения. В КТ их отношение становится равным единице.

# 1.4 Теплофизические свойства двухкомпонентных растворов с ограниченной областью смешения

Растворы полимеров широко используются в технике, медицине, и сельском хозяйстве. Они распространены в природе и тесно связаны с процессами, происходящими в живых организмах. В связи с этим, особую актуальность приобретает исследование свойств растворов, содержащих компоненты с различной степенью термодинамической совместимости. Свойства растворов традиционно изучаются в абсолютно устойчивых состояниях. Для этих случаев разработаны многочисленные экспериментальные методы, подходы к сбору первичных данных и

преобразования их в реальные значения свойств, в частности, теплофизических. Рассмотрим основные результаты, полученные при изучении теплоемкости и теплопроводности растворов с ограниченной областью термодинамической совместимости компонентов.

# 1.4.1 Исследование теплоёмкости вблизи критической точки растворения

До 1950 года представление о характере изменения теплоемкости неидеальных растворов вдоль околокритической изотермы фактически отсутствовало. Первые работы были выполнены сотрудниками химического факультета МГУ К.Г. Хомяковым, В.А. Холлером и М.А. Некрашевичем на системе фенол-вода. Затем, в 1950-1951 гг. на базе физического факультета В.П. Скриповым под руководством профессора В.К. Семенченко были выполнены работы по исследованию теплоемкости систем нитробензолгептан и триэтиламин-вода. Суть работы заключалась в экспериментальной проверке ряда положений теории обобщенных критических явлений, выдвинутых В.К. Семенченко [44-45].

подробнее Рассмотрим результаты, полученные для системы триэтиламин-вода. Данный раствор наиболее часто используется при исследовании физико-химических свойств двухкомпонентных систем с НКТР. Параметры КТ отвечают  $T_{\rm kp} = 19.32 \pm 0.02$ °С и  $\omega_{\rm kp} = 34 \pm 1$  вес.% триэтиламина. В качестве метода исследования был выбран адиабатический периодический нагрев калориметра. Т.к. в окрестности фазового перехода скорость изменения свойств системы возрастает, к конструкции измерительной ячейки был предъявлен ряд требований. Подъем температуры снижен до 0.1°C (на крутом участке экспериментальной кривой – до 0.045°С), емкость калориметра 20 см<sup>3</sup>, поверхность теплоотдачи, ввиду отказа от уменьшена до перемешивания в окрестности фазового перехода, была, наоборот, увеличена, см. рис. 1.3. Таким образом, температурная чувствительность установки составила 3·10<sup>-4</sup>°C, калориметрическая чувствительность для незаполненного калориметра составила 3.8·10<sup>-3</sup> Дж, а для наполненного водой – 2.1·10<sup>-2</sup> Дж. В ходе опыта вещество пошагово переводилось из однофазного состояния в двухфазное. Расчет значения теплоёмкости производился по следующей формуле:

$$C = (Q / \Delta T) - C_0 = (0,239 \cdot I \cdot U \cdot t / \Delta T) - C_0, \qquad (1.8)$$

где  $C_0$  – это теплоёмкость незаполненного калориметра. Остальные переменные традиционно используются в ходе калориметрических измерений и не требуют дополнительных пояснений. Погрешность измерений при подъеме температуры на 0.1°C не превышала ±2%. Конструкция калориметра и результаты его тестирования на эталонных образцах подробно представлены в [41].



Рисунок 1.3 – Фотография корпуса калориметра, предназначенного для измерений теплоёмкости вблизи фазового перехода:

 крышка; 2 – корпус; 3 – отверстие для заполнения калориметра жидкостью; 4 – колпачок для герметизации сосуда; 5 – нагреватель; 6 – сквозное серебряное гнездо; 7 – кольцевая обойма; 8 – вырез для вывода проводов; 9 – бортик; 10 – латунные держатели, с помощью которых калориметр зажимается в обойме. На рис. 1.4 представлены результаты двух серий измерений, проведенных с интервалом в один день [41]. Содержание триэтиламина в рассматриваемом растворе составило 34.11 вес.%, а масса исследуемой смеси – 0.012 кг. Ключевым результатом стало обнаружение экстремума в окрестности КТ. Вид зависимости теплоёмкости от температуры нагрева имеет  $\lambda$ -образную форму, характерную для фазовых переходов второго рода [46]. Обнаружено, что возрастание теплоёмкости происходит в достаточно широкой области температур и концентраций, окружающих КТ. Схожие результаты были получены и для других составов раствора, при этом амплитуда пиков убывала, а ширина области под ними увеличивалась.



Рисунок 1.4 – Теплоёмкость системы триэтиламин-вода в окрестности КТ: 1 – данные, полученные 3 апреля 1951 года; 2 – данные, полученные 4 апреля 1951 года;

Полученные результаты спустя два года были подтверждены группой американских ученых, также изучавших теплоёмкость раствора триэтиламинвода вблизи КТ [47]. Максимум теплоемкости был обнаружен и для систем с ВКТР, что говорит об общности явления, относительно изменения объектов исследования. Результаты калориметрических и оптических опытов с частично-смешивающимися жидкостями в широкой области параметров дали основания полагать, что, как и теплоёмкость, подобные изменения вблизи КТ испытывают интенсивность рассеянного света и флуктуации концентрации [48]. Таким образом, положение, выдвинутое профессором Семенченко об общности критических явлений и фазовых переходов второго рода, в целом, было подтверждено. Рост теплоемкости связан с ростом флуктуаций энергии системы, что, согласно обсуждаемой теории, является фундаментальным признаком любого из обобщенных критических явлений [49]. Тем не менее, положительный отклик среди научного сообщества данная работа получила только в 60-ых годах.

Интересно, что, если в случае исследования теплоёмкости в окрестности КТ результаты опытов, полученные разными научными группами, не противоречат друг другу, то в случае исследования теплопроводности результаты имеют принципиальное отличие.

# 1.4.2 Исследование теплопроводности вблизи критической точки растворения

Исследование теплопроводности вблизи КТ жидкость-пар и жидкостьжидкость осложняется сильной неравновесностью системы, и, как следствие, аномально большой ролью переноса тепла конвекцией. По мере приближения к КТ коэффициент расширения стремится к бесконечности, что накладывает ограничение на значение числа Грандсгофа [50]. Значительное уменьшение перепадов температур в опыте сводит к минимуму влияние этих факторов.

Впервые исследование теплопроводности вблизи КТ жидких двухкомпонентных систем было выполнено И.Г. Герцем и Л.П. Филипповым в 1956 году [50-51]. В основу метода исследования был заложен принцип, используемый в тепловых газоанализаторах и манометрах Пирани: две одинаковые ячейки включаются в качестве двух параллельных плеч в мост Уинстона. Мост уравновешивается при заполнении ячеек одинаковой средой. В этом случае сигнал разбаланса моста при замене среды в одной из ячеек пропорционален разности теплопроводности этих сред. Измерительные ячейки помещались в ванну с проточной водой из термостата. Вода в холодильнике термостатировалась вспомогательным жидкостным термостатом, ванна с прибором помещалась в термостатируемой воздушной камере. Совокупность мер позволила поддерживать температуру с точностью до 0.001°C. Расчет теплопроводности производился по следующей формуле:

$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} = \frac{B \cdot e}{E^3},\tag{1.9}$$

где  $\lambda$  и  $\lambda_0$  – это теплопроводность исследуемой и эталонной сред, *e* – разбаланс моста, *E* – напряжение на его входе, *B* – постоянная, зависящая от ряда параметров (сопротивления плеч моста, геометрических размеров трубок и т.д.). Для определения величины *B* была выполнена градуировка установки с помощью веществ с известной теплопроводностью. Результаты градуировки и подробная схема экспериментальной установки представлены в работе [51]. Минимальные перепады температур, доступные для выполнения измерений определялись следующий выражением:

$$\Delta T = \frac{1}{\sqrt[3]{10 \cdot B \cdot \lambda \cdot \alpha}},\tag{1.10}$$

где  $\alpha$  – требуемая точность измерения теплопроводности в процентах. Для  $\alpha$  = 1% в случае воды получаем, что  $\Delta T$  = 0.02°С. Исследование теплопроводности вблизи КТ было выполнено для систем триэтиламин-вода, нитробензол-гексан, нитробензол-гептан и гексан-метиловый спирт. Измерения начинались с растворов в однофазном состоянии с последующим переводом системы в двухфазное состояние. В интервале последних двух десятых долей градуса до расслаивания измерения производились через каждые 0.02-0.03°С. Одновременно отслеживалась критическая опалесценция системы. Основным результатом работы является установление факта отсутствия аномального изменения теплопроводности системы в окрестности КТ, см. рис. 1.5 [51].

Данное обстоятельство является обоснованным, если проанализировать выражение для теплопроводности, полученное А.С. Предводителевым [50]:

$$\lambda = C \cdot \rho^{4/3}, \tag{1.11}$$

где *С* – некоторая константа, а *р* – плотность жидкой системы. Аномалий плотности упомянутых смесей вблизи КТ не обнаружено. Аналогичные по сути результаты были получены в работах [52-53] при рассмотрении других систем. Однако, существует ряд исследований [54-58], в которых установлено наличие пика теплопроводности аналогичного теплоёмкости. Тем не менее, в таких работах как правило отсутствуют сведения об условиях проведения эксперимента, не известна толщина слоя жидкости и величина перепадов температуры. Отсутствие даже одного параметра заставляет с осторожностью относиться к данным результатам. На сегодняшний день существует ряд теоретических моделей, описывающих результаты исследования теплопроводности в окрестности КТ с обнаружением пика, однако до сих пор проблема экспериментальной проверки выдвинутых гипотез не решена. Современное состояние проблемы измерения коэффициентов переноса в окрестности КТ представлено в обзоре [59].



Рисунок 1.5 – График зависимости обратной величины разбаланса моста (~ λ) от температуры для раствора триэтиламин-вода.

# 1.5 Перенос теплоты двухкомпонентными смесями с ограниченной областью смешения компонентов

Первые работы по исследованию переноса теплоты двухкомпонентными смесями с критической температурой растворения сразу продемонстрировали большой потенциал таких систем в качестве перспективных теплоносителей в процессах с мощным локальным выделением тепла [22-23]. Уникальные характеристики теплопереноса обусловлены механизмами расслаивания, упомянутыми ранее в параграфе 1.2. Спинодальный распад, инициированный в маловязких системах, является естественным турбулизатором в заданных условиях потока теплоносителя [18, 22-23].

В частности, обнадеживающие результаты были получены при исследовании переноса теплоты двухкомпонентным раствором триэтиламинвода в микроканале [21, 25-26]. Свойства данной системы обсуждались в предыдущих параграфах, где было показано, что вблизи КТ наблюдается пик теплоёмкости. В ходе исследования была спроектирована трехслойная конструкция, см. рис. 1.6. Жидкость в стабильном однофазном состоянии при заданной скорости потока подавалась в микроканал с характерными размерами 22×2×0.4 мм, где располагались титановый нагреватель и сопротивления. Плотность теплового температурные датчики потока пошагово изменялась, пока измеренная средняя температура стенки не достигала 80°С. Регистрируемыми величинами являлись массовый расход жидкости, перепад давления на входе и выходе микроканала, падение напряжения и сила тока, протекающего через нагреватель. Каждая зарегистрированная точка соответствовала равновесному состоянию при заданных плотности теплового потока (от  $0.025 \text{ MBt/m}^2$  до  $1.8 \text{ MBt/m}^2$ ) и массовом расходе жидкости (от 208.4 кг/(м<sup>2</sup>·с) до 2841 кг/(м<sup>2</sup>·с)). Скоростная съемка велась со скоростью 1000 к/с и временем экспозиции 2 мкс. Характеристикой теплообмена выступала величина среднего коэффициента теплоотдачи, рассчитываемого по формуле:

$$\kappa = \frac{Q_{corrected}}{T_{w} - \frac{1}{2} \cdot (T_{in} + T_{out})},$$
(1.12)

где  $T_{\rm w}$  – температура стенки микроканала, содержащей нагреватель,  $T_{\rm in}$  – температура смеси на входе в микроканал,  $T_{\rm out}$  – температура смеси на выходе из микроканала.  $Q_{\rm corrected}$  рассчитывается по следующей формуле:

$$Q_{corrected} = m \cdot \int_{T_{in}}^{T_{out}} c_p dT , \qquad (1.13)$$

где *m* – массовый расход смеси, *c*<sub>p</sub> – изобарная теплоемкость смеси.



Рисунок 1.6 – Схема установки по исследованию теплопереноса раствором триэтиламин-вода в микроканале.

Результаты опытов при массовом расходе жидкости  $m = 208.4 \text{ кг/(m}^2 \cdot \text{с})$ представлены на рис. 1.7. При малых тепловых потоках смесь остается в однофазном состоянии, что соответствует области I. Увеличение плотности теплового потока сопровождается началом фазового разделения и, как следствие, интенсификацией теплообмена за счет "включения" конвективной моды с процесс переноса тепла (область II). В результате расширения области расслаивания жидкости с ростом теплового потока влияние конвективной моды усиливается за счет развития конвективных течений разных масштабов. После завершения фазового разделения смеси в прилегающем к источнику тепла слое расслаивание переходит в объем с постепенным удалением от поверхности нагревателя, что приводит к замедлению роста коэффициента теплоотдачи (область III) [26].



Рисунок 1.7 – График изменения коэффициента теплоотдачи в зависимости от плотности теплового потока с поверхности нагревателя в опыте по нагреву смеси триэтиламин-вода в микроканале.

Не менее важным результатом исследования является рассчитанный коэффициент усиления, характеризующий интенсификацию теплообмена в количественном выражении. Фазовое разделение смеси триэтиламин-вода увеличивает перенос тепловой энергии вплоть до 2.5 раз по сравнению с однофазным потоком той же системы, до 1.6 раз по сравнению с водой и до 2.2 раз по сравнению с двухкомпонентным раствором этиленгликоль-вода при одинаковых начальных условиях [21, 25-26]. При исследовании теплоотдачи к модифицированной смеси В микроканале С поверхностью нагрева коэффициент усиления может достигать 1.8 при  $q = 5 \text{ MBt/m}^2$  и m = 600 $\kappa \Gamma / (M^2 \cdot c) [27].$ 

Исследования переноса теплоты частично-смешивающимися системами в микроканалах не ограничиваются системами с НКТР. Так, в работе [22] представлено экспериментальное изучение характеристик переноса тепла смесью ацетон-гексадекан в изначально ламинарном потоке, где однофазная система с ВКТР ( $T_{\rm kp} = 27^{\circ}$ С и  $x_{\rm kp} = 79.9$  мол.% ацетона) охлаждается в микротеплообменнике. Опуская схему экспериментальной установки и процедуру сбора и обработки первичных данных опыта, подробное описание которых представлено в работе [22], отметим, что распад критической смеси в микроканале сопровождался усилением теплообмена до 1.5 раз. Таким образом, результаты, полученные в ходе экспериментального изучения переноса теплоты частично-смешивающимися жидкостями, могут служит практической основной для поиска нового поколения теплоносителей, применимых в процессах с мощным локальным выделением тепла (когда плотность теплового потока достигает единиц-десятков МВт/м<sup>2</sup> по порядку величины).

#### 1.6 Частичное равновесие растворов с критической точкой растворения

Отметим, что обсуждаемые предыдущей В главе результаты исследования теплопереноса двухкомпонентными частичносмешивающимися системами относятся к термодинамически равновесному состоянию систем, когда регистрация первичных данных происходит после установления режима течения в микроканале. Перегрев смеси на десятые доли градуса сопровождается ее распадом по нуклеационному или спинодальному механизму. Таким образом, область не вполне устойчивых и неустойчивых состояний, ограниченная линией сосуществования фаз и диффузионной спинодалью соответственно, остается практически неизученной ввиду ограничений, накладываемых на продолжительность измерений и объем перегретых образцов. В то же время, явление перегрева жидкостей привлекает особое внимание исследователей в связи с большим потенциалом таких систем применительно к режимам, интенсифицирующим теплообмен. При описании результатов нестационарных опытов, когда в момент регистрации первичных данных система не успевает прийти к полному равновесию, встает вопрос о применимости равновесной термодинамики к не вполне равновесным системам.

Существует несколько допущений, позволяющий перейти к упрощенному термодинамическому описанию [60]:

1. Вводится постулат о локальном равновесии.

2. В неравновесной системе выделяют квазиравновесные подсистемы, к которым применима равновесная термодинамика. В этом случае речь идет о частичном или расщепленном равновесии. Понятие частичного равновесия применительно также к определенной группе свойств, а не подсистем.

3. Для сред с памятью или последействием вводят интегральную форму уравнений связи между характеристиками неравновесной системы.

Остановимся на обсуждении частичного равновесия термодинамической системы. Приближение частичного равновесия основано на существовании в физических системах иерархии времен. Так, если рассмотреть фазовометастабильную систему и в качестве времени релаксации не вполне стабильного фазового состояния принять время ожидания формирования жизнеспособного зародыша стабильной фазы  $t_3$  в объеме v, то систему можно считать термически и барически равновесной при

$$t_T, t_p < t < t_3,$$
 (1.14)

где  $t_T$ ,  $t_p$  – времена релаксации температуры и давления в объеме v, t – характерное время опыта. Величина  $t_3$  резко изменяется при углублении за линию фазового равновесия [60]. На фазовой диаграмме в координатах T-p существует область хорошо определенных метастабильных состояний, в которой можно проводить физические измерения и применять соотношения из равновесной термодинамики, связывающие различные свойства объекта исследования.

#### 1.7 Выводы к первой главе

Проведенный анализ литературы, посвященной исследованию процессов тепло- и массообмена в двухкомпонентных растворах с ограниченной областью смешения компонентов, позволяет сделать следующие выводы:

1. Фазовое разделение растворов с критической температурой растворения может происходить по нуклеационному (при пересечении линии сосуществования фаз) или спинодальному (при пересечении диффузионной спинодали) механизму. С точки зрения теплообмена особый интерес представляет второй механизм, т.к. спинодальный распад, инициированный в маловязких системах, сопровождается активным вовлечением конвективной моды теплообмена в процесс переноса тепла. Отвод тепловой энергии с поверхности нагревателя кратно увеличивается в результате фазового разделения.

2. Работы, посвященные исследованию тепло- и массообмена в бинарных смесях, как правило, относятся к термодинамически равновесному состоянию рассматриваемых систем, когда регистрация первичных данных происходит после установления режима течения в микроканале или трубе малого диаметра. Таким образом, область не вполне устойчивых и неустойчивых состояний остается малоизученной ввиду ограничений, накладываемых на продолжительность измерений и объем перегретых образцов.

3. Анализ работ по исследованию теплофизических свойств бинарных растворов, дает основания полагать, что в окрестности КТ функция теплоёмкости растет, достигая максимального значения в КТ. Вид зависимости теплоёмкости от температуры имеет λ-образную форму, характерную для фазовых переходов второго рода. При этом, возрастание теплоёмкости происходит в достаточно широкой области температур и концентраций, окружающих КТ. Явление справедливо как для разных составов одной смеси, так и для разных смесей с НКТР и/или ВКТР.

4. Исследование теплопроводности бинарных растворов С ограниченной областью смешения компонентов сопровождается рядом работах сложностей, В результате В зачастую представлены чего противоречивые результаты. Так, Л.П. Филиппов отмечает, что отсутствие сведений об условиях проведения эксперимента, толщине слоя исследуемой жидкости и величине перепадов температуры заставляет с осторожностью относиться к данным результатам, т.к. исследование теплопроводности вблизи КΤ осложняется сильной жидкость-пар И жидкость-жидкость неравновесностью системы, и, как следствие, аномально большой ролью переноса тепла конвекцией. По мере приближения к КТ коэффициент объемного расширения стремится с бесконечности, что накладывает ограничение на значение числа Грандсгофа.

5. Допущение о частичном или расщепленном термодинамическом равновесии позволяет описывать процессы тепло- и массообмена и теплофизические свойства объектов исследования в нестационарных опытах с помощью соотношений из равновесной термодинамики. Приближение частичного равновесия основано на существовании в физических системах иерархии времен.

### Глава 2. Свойства жидкостей в не вполне устойчивых состояниях

# 2.1 Методы измерения температуры достижимого перегрева

Постановка опытов с перегревом жидких систем сопровождается рядом сложностей, связанных с преждевременным вскипанием жидкости. Наличие растворенных газов, примесей, твердых частиц, неидеальность стенок сосуда приводят к фазовому переходу до образования зародышей новой фазы в чистых условиях. На сегодняшний день не существует универсальной теории гетерогенного зародышеобразования, способной с хорошей точностью описывать процессы нуклеации на готовых центрах. Таким образом, для минимизации воздействия внешних факторов на методику измерения жидкостей температуры достижимого перегрева накладывается ряд ограничений: выбор объема изучаемой системы V и характерное время опыта (нагрева) t. Как правило, эти величины ограничены сверху значениями 0.1 см<sup>3</sup> и 10<sup>2</sup> с соответственно. В экспериментальных приложениях достижение целевых значений обычно происходит не одновременно, поэтому фазовая плоскость эксперимента имеет вогнутый вид, см. рис. 2.1. При больших значениях произведения V·t гетерогенное вскипание очисткой системы и устранением дефектов стенок сосуда исключить не удается ввиду воздействия корпускулярного излучения, инициирующего появление зародышей новой фазы [38].



Рисунок 2.1 – Фазовая плоскость V-t.

Впервые перегрева жидких систем удалось достичь двумя способами: пересечением линии равновесия жидкость-пар в ходе изобарического нагрева и квазиадиабатического сброса давления. Рассмотрим подробнее реализацию этих подходов.

## 2.1.1 Метод всплывающей капли

В основе метода всплывающей капли лежит нагрев капли исследуемой жидкости при постоянном давлении. Нагрев осуществляется в фоновой жидкости, температура кипения которой значительно превышает температуру кипения исследуемой системы. В качестве фоновой жидкости обычно использовалась серная кислота, глицерин, этиленгликоль и силиконовое масло. Всплытие капли (порядка 1 мм в диаметре) происходит при наличии установленного по высоте измерительного канала градиента температуры. Размер капли оценивается путем определения скорости ее движения на участке с примерно постоянной температурой. Поднятие капли сопровождается ее перегревом относительно линии равновесия жидкость-пар при заданном в системе давлении и последующим взрывообразным вскипанием в узком интервале температур. Температура слоя жидкости, в котором произошел акт спонтанного вскипания, регистрируется с помощью подвижной термопары (подвижный чехол термопары с кварцевым элементом для остановки капель и сохранения их в условиях определенного значения температуры) [61].

Экспериментальная установка, действующая по описанному принципу была создана на базе кафедры молекулярной физики физико-технического факультета УПИ (ныне Физико-технологический институт УрФУ, г. Екатеринбург) в 60-ых годах [62]. Данное устройство позволяло работать в диапазоне давлений до 30 бар. Этот диапазон применим к широкому классу веществ, таких как предельные и фторированные углеводороды. Фото и схема установки представлены на рис. 2.2. Подробное описание установки и экспериментальной методики заинтересованный читатель может найти в работе [63].



Рисунок 2.2 – Экспериментальная установка для определения температуры достижимого перегрева жидкостей методом всплывающей капли:
1 – магнитная мешалка; 2 – ячейка с эмульсией исследуемой жидкости в фоновой; 3 – капилляр; 4 – стеклянная трубка; 5 – риски для оценки характерного размера капель; 6 – камера из нержавеющей стали; 7 – блок нагрева со смотровым окошком; 8 – стеклянное окно; 9 – подвижная термопара; 10 – капля; 11 – трасса избыточного давления; 12 – управление термопарой.

В ходе проведенных исследований были получены ценные результаты, на основе которых было выдвинуто предположение о термодинамическом подобии веществ различной природы по отношению к условиям спонтанного вскипания. Так, на рис. 2.3 представлены результаты опытов в координатах приведённая температура – приведённое давление [64]. Видно, что линии достижимого перегрева для разных жидкостей располагаются близко друг к другу. В то же время сотрудниками кафедры молекулярной физики

разрабатывался независимый от представленного метод исследования перегрева жидких систем.



Рисунок 2.3 – Зависимость приведенной температуры достижимого перегрева (вверху) и температуры равновесия жидкость-пар (внизу) от приведенного давления для:

1 – н-гексана; 2 – н-гептана; 3 – циклогексана; 4 – перфторпентана; 5 – перфтороктана; 6 – перфторгептана.

# 2.1.2 Метод адиабатического сброса давления

Перегрев жидких систем может быть осуществлен не только путем изобарического нагрева, но и квазиадиабатического сброса давления, когда линия равновесия жидкость-пар пересекается не по вертикали, а по горизонтали. Для исследования кинетики вскипания перегретых жидкостей и зависимости среднего времени жизни метастабильной системы *т* от степени её перегрева в УПИ была разработана пузырьковая камера малого объема. Преимущество спроектированной системы заключалось в ее полной автономности и знании объема/массы образца [63].

Для перевода жидкости в область не вполне устойчивых состояний при заданной температуре в системе создавалось избыточное давление – давление поджатия *p*<sub>п</sub>. Для этого через электромагнитный клапан в камеру поступал газ из баллона. Передача давления осуществлялась через промежуточный объем,
заполненный этиловым спиртом. С целью минимизации влияния эффекта адиабатического охлаждения жидкости сброс давления осуществлялся в два этапа: сначала давление сбрасывалось до промежуточного значения  $p_{\rm np} > p_{\rm pash}$ , где  $p_{\text{равн}}$  – давление на линии равновесия жидкость-пар при заданной температуре, и затем оно сбрасывалось до заданного в опыте значения  $p_3$ . После этого сигнал от электромагнитного клапана поступал на таймер, тем самым задавая начало отсчета времени. Таймер останавливался по сигналу фотодиода при рассеянии на зародышах новой фазы светового луча. Рассеяние света происходит за счет разницы в коэффициентах преломления жидкости и пара. Для уменьшения статистической погрешности определения т в каждой экспериментальной точке проводилось от 20 до 300 измерений [63-64]. полулогарифмическом Характерные результаты опытов В масштабе представлены на рис. 2.4 [65]. При приближении к границе достижимого перегрева среднее время жизни системы в метастабильном состоянии резко уменьшается.



Рисунок 2.4 – График зависимости среднего времени жизни перегретого жидкого хлора от температуры по изобарам:

 $1 - p_3 = 0.88$  МПа (температура насыщения  $30.1^{\circ}$ C);  $2 - p_3 = 1.6$  МПа (температура насыщения  $60.2^{\circ}$ C).

#### 2.1.3 Метод импульсного нагрева проволочного зонда

Универсальным с точки зрения доступных к изучению жидкостей является метод изобарического импульсного нагрева проволочного зонда – сопротивления, помещенного В термометра исследуемую жидкость. Рассмотренные ранее методы малопригодны ДЛЯ исследования термонеустойчивых жидкостей и веществ с высокими значениями критических параметров, т.к. они моделируют квазистационарные условия перевода системы в метастабильное состояние. Суть метода заключается в поддержании заданной функции тепловыделения с поверхности нагревателя на всем протяжении нагрева. К нагревателю предъявляется ряд требований:

- диаметр зонда по его длине должен быть постоянным;
- монотонность и достаточная крутизна зависимости удельного электрического сопротивления нагревателя от температуры, её повторяемость;
- материал зонда должен быть химически инертным.

Указанным требованиям отвечает нагреватель, изготовленный из платины. Металл является инертным к воздействию органических и неорганических жидкостей. Термометрическая градуировка платины хорошо известна в широком интервале температур.

Платиновый зонд ( $l \sim 0.01$  м и  $d = 2 \cdot 10^{-5}$  м) помещается в ячейку, заполненную исследуемой жидкостью. Сжатие ячейки производится в камере давления, соединенной с гидропрессом, включающим манометр. За счет малых величин характерного времени нагрева (0.01-10 мс) и толщины прогретого слоя (~ 10 мкм) в рамках метода удается достичь перегревов в сотни градусов. Функция нагрева определяется электрической мощностью тока, протекающего через платиновую проволочку [66]. Далее в работе будет подробно обсуждаться импульсный нагрев проволочного зонда, как основной экспериментальный метод, использованный при решении поставленных в исследовании задач. Отметим лишь, что в экспериментах на основе первичных

данных рассчитывается средневзвешенная температура зонда [36]. Момент спонтанного вскипания жидких систем сопровождается характерным сигналом-откликом, обусловленным поглощением системой скрытой теплоты парообразования в ходе фазового перехода. Температура в средней части зонда на момент вскипания принимается за температуру достижимого перегрева при заданной длительности нагрева. Впоследствии, управляемый импульсный нагрев был использован в том числе для оценки критических параметров жидкость-пар [67-69].

Использование трех независимых методов обеспечило накопление массива данных по температуре спонтанного вскипания и среднему времени жизни метастабильных жидких систем. Далее рассмотрим методы исследования свойств веществ в не вполне устойчивых состояниях.

#### 2.2 Свойства перегретых жидкостей

Перегретые жидкости обладают большим потенциалом в прикладных приложениях, в частности при обеспечении надежного теплоотвода в процессах с мощным локальным тепловыделением. При моделировании процессов теплопереноса необходимо знать теплофизические свойства таких систем и параметры уравнения состояния. Однако, экспериментальное исследование свойств перегретых жидкостей сопровождается рядом сложностей ввиду ограниченного времени жизни и влияния внешних факторов на процесс преждевременного вскипания. Рассмотрим некоторые методы изучения свойств жидких систем в перегретых состояниях и ключевые результаты, полученные в рамках исследований.

# 2.2.1 Измерение удельного объема

Проведение экспериментальных исследований p - v - T данных перегретых жидкостей началось с работы Висмера [70], в которой использовался стеклянный пьезометр с оригинальным устройством для

квазиадиабатического сброса давления (метод достижения метастабильных состояний обсуждался в предыдущем параграфе на примере пузырьковой камеры малого объема). Принципиальная блок-схема установки представлена на рис. 2.5 [64].



Рисунок 2.5 – Блок-схема экспериментальной установки для измерения *p* – *v* – *T* данных перегретых жидкостей:

1 – поршень; 2 – масляная камера для передачи давления; 3 – капилляр; 4 – ртутная пробка; 5 – стеклянный термостат; 6 – фотокамера; 7 – жидкий образец; 8 – стальной термостат; 9 – термопара; 10 – катетометр; 11 – регулятор температуры; 12 – магнит; 13 – арматура; 14 – нагрузка; 15 – датчик давления.

Избыточное давление в измерительной камере создавалось поршнем 1 при включении магнита 12. Сброс давления осуществлялся при выключении магнита. С помощью арматуры 13 и нагрузки 14 устанавливалось давление опыта. Для измерений объема использовалась ртутная пробка 4. Принцип измерений состоял в определении положения ртутного мениска относительно калибровочных линий, нанесенных на измерительном капилляре пьезометра. Измерения могут быть проведены вдоль изотерм, изохор и изобар. На рис. 2.6 представлены характерные результаты опытов для диэтилового эфира, полученные вдоль изотерм в широком диапазоне параметров, включая область не вполне устойчивых состояний [64]. Анализ полученных данных дал основания полагать, что переход однофазной системы через линию равновесия жидкость-пар не сопровождается какими-либо аномальными изменениями свойств жидкостей. Образование новой фазы не успевает произойти за время проведения опыта.



Рисунок 2.6 – Изменение удельного объема диэтилового эфира в зависимости от давления при температурах:

1 – 150.7°С; 2 – 147.4°С; 3 – 140.4°С; 4 – 133.3°С; 5 – 126.2°С; 6 – 122.5°С; штриховая линия – линия насыщения.

На основании результатов, представленных в работах [38, 63-64], можно сделать вывод о том, что изотермы, изохоры и изобары непрерывны на кривой равновесия. Более того, изотермы и изохоры имеют вид практически линейной зависимости вплоть до границы спонтанного вскипания. С точки зрения интерпретации экспериментальных изохоры являются более данных предпочтительными, Т.К. термодинамика не накладывает никаких ограничений на изохоры в области не вполне устойчивых состояний.

Полученные результаты по изучению p - v - T данных перегретых жидкостей помогли понять их поведение в метастабильной области и

снабдили ключевой информацией, необходимой при построении эмпирических уравнений состояния перегретых жидких систем [63-64]. Полученные данные также заложили основу для изучения границы неустойчивости жидких систем – спинодали, которая является огибающей семейства изохор на ФД в координатах *T-p*.

Характер изменения плотности  $\rho$  жидких систем в широкой области параметров, в том числе в области перегретых состояний, аналогичен изменению удельного объема v (обратно пропорциональная зависимость) и обсуждаться в настоящей работе не будет. Заинтересованный читатель может ознакомиться как с классическими, так и современными методами измерения плотности жидкостей в не вполне устойчивых состояниях, обратившись к работам [38, 63-64].

# 2.2.2 Измерение изобарной теплоёмкости

В ходе анализа тепловых и гидродинамических процессов в перегретых жидкостях необходимо наличие данных по теплоёмкости в широкой области давлений и температур. Несмотря на изобилие экспериментальных методов исследования свойств жидкостей, функция теплоёмкости в метастабильной области напрямую, как правило, не измеряется. Для этих целей используется процедура экстраполяции. Точность прямой экстраполяции зависит от ряда параметров: общих термодинамических соотношений, связи термодинамических величин между собой, поведения термодинамических функций в характерных точках диаграммы состояния [63]. В этом случае, оценка погрешности может составлять 5-10% и без экспериментальных данных фактически не может быть надёжно проведена.

Сотрудниками УПИ, работавшими в области исследований жидкостей в метастабильных состояниях, была разработана экспериментальная методика для прямого измерения изобарной теплоёмкости перегретых жидкостей [64, 71]. В качестве инструмента был использован специально изготовленный

проточный калориметр, состоящий из двух небольших стеклянных сосудов  $V_1$ = 2.8 см<sup>3</sup> и  $V_2$  = 1.0 см<sup>3</sup>, соединенных между собой измерительным капилляром с параметрами: длина l = 40 мм, внутренний диаметр  $d_{\rm BH}$  = 0.5 мм, внешний диаметр  $d_{\rm BHEIII}$  = 1.5 мм. Гидравлическая система калориметра включала: поршневое устройство для установки давления, датчик давления, плунжерный насос для обеспечения заданного расхода измеряемой жидкости m через капилляр и реле потока для установки односторонней циркуляции в системе. Управляемым параметром в опыте выступала электрическая мощность W, подводимая к измерительному капилляру и определяющая величину температурного напора  $\Delta T = T_2 - T_1$  на его концах при заданных m,  $p_3$  и температуре нижнего сосуда  $T_1$ . Таким образом, удельная изобарная теплоёмкость перегретых жидкостей  $c_p$  определялась по следующей формуле:

$$c_{p} = c_{p_{Hac}} + \frac{W - q_{w}}{m \cdot \Delta T} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{\Delta T}{\Delta T_{Hac}} \right) \right], \qquad (2.1)$$

где нижний индекс "нас" относится к значениям параметров на линии насыщения  $T_{\text{hac}}(p_3)$ ,  $q_w$  – потери тепла в электрической цепи, определяемые экспериментально при  $\Delta T = 0$ . Можно заметить, что полученные результаты для изобарной теплоёмкости зависят от соответствующих значений на линии насыщения. Такой подход позволяет исключить влияние на измерения стока тепла через стенки капилляра.

Авторами работы [64, 71] было обнаружено, что функция изменения теплоёмкости жидких систем, в том числе в области не вполне устойчивых состояний,  $c_p(p)$  имеет вид аналогичный v(p) (характерные данные представлены в предыдущем разделе). Каких-либо аномалий при переходе в область перегрева обнаружено не было. Функция теплоёмкости сохраняет монотонный вид. Однако, её зависимость от давления оказалась существенной при повышенных температурах, особенно в окрестности КТ, где  $c_p$  достигает максимального значения.

# 2.2.3 Измерение скорости распространения ультразвука

Измерение изобарной теплоёмкости может быть проведено не напрямую, а через измерение скорости распространения ультразвука в перегретой жидкости. Такой подход является более простым И удобным С экспериментальной точки зрения. Установки по измерению скорости звуковых волн отличаются главным образом конструкцией акустической ячейки, системой термостатирования и гидравлической схемой. Первые измерения были выполнены для пентана, гексана, гептана, бензола, ацетона и диэтолового эфира [64, 72]. Для этих целей был использован относительный импульсный метод [63]. Перегрев жидкости достигался, как и предыдущих случаях, адиабатическим сбросом давления. Установка включала в себя стеклянную акустическую ячейку с внутренним диаметром  $d_{\rm BH} = 10$  мм и длиной l = 100 мм, интегрированную в гидравлическую систему. В опытах среднее прохождения ультразвуковым измерялось время импульсом ЭТОМ заданного акустического пути. В случае расчет скорости распространения ультразвука производился по формуле:

$$\omega = \frac{L}{t - t_{z}},\tag{2.2}$$

где *L* – длина акустического пути, *t* – измеренное в опыте время, *t*<sub>3</sub> – время задержки импульса в звуководах и электрических цепях (измеряется экспериментально в ходе калибровочных опытов). При этом, в типовых опытах удалось достичь погрешности измерений  $\omega$  близкой к 0.2%.

Как и в случае измерений удельного объема v(p) и изобарной теплоёмкости  $c_p(p)$  изотермы скорости ультразвука  $\omega(p)$  не проявляют аномального поведения на кривой равновесия жидкость-пар. В качестве примера на рис. 2.7 представлены результаты опытов по измерению скорости распространения ультразвука в ацетоне в стабильных и метастабильных состояниях [64, 72].



Рисунок 2.7 – Изменение скорости распространения ультразвука в ацетоне в зависимости от давления при температурах: 1 – 152°C; 2 – 157°C; 3 – 162.5°C; 4 – 167°C; 5 – 173.4°C; 6 – 177.6°C; штриховая линия – линия насыщения.

# 2.2.4 Измерение вязкости

Вязкость является ключевым свойством, определяющим природу жидкого состояния вещества. Существует несколько экспериментальных методов определения этой величины, в том числе в области метастабильных состояний [63]. Первые измерения были выполнены при рассмотрении течения Пуазейля в капилляре под действием градиента давления [73-74]. Капиллярный вискозиметр позволяет исследовать перегретые жидкости при атмосферном давлении, а также измерять вязкость в некотором диапазоне избыточных давлений. В ходе опытов регистрируемым параметром является время прохождения мениска исследуемой жидкости t<sub>пр</sub> через капилляр известной длины *l*. Как правило, формула для определения вязкости включает поправку, учитывающую диссипацию кинетической энергии при движении жидкости в капилляре, которая определяется расчетным путем. Основная экспериментальная сложность, возникающая В определения ходе

коэффициента динамической вязкости – неравномерное распределение температурного поля по длине капилляра. При этом, величина ошибки возрастает с увеличением степени перегрева и ограничивает применение метода при углублении в область метастабильных состояний.

Характерные результаты по измерению вязкости жидкостей в стабильном и метастабильном состояниях представлены на рис. 2.8 [75]. Зависимость вязкости от температуры непрерывна при переводе жидкостей из области устойчивых в область не вполне устойчивых состояний. Дополнительные серии опытов показали, что изотермы вязкости имеют линейную зависимость от давления. В целом, эта зависимость достаточно слабая и тангенс угла наклона линейной функции мал.



Рисунок 2.8 – Изменение вязкости некоторых жидкостей в зависимости от температуры при атмосферном давлении:

 1 – бензол; 2 – гексан; 3 – диэтиловый эфир; горизонтальные линии – точки на линии насыщения для каждого вещества.

Таким образом, были рассмотрены некоторые методы исследования основных свойств перегретых жидкостей и полученные характерные результаты. К ключевому результату можно отнести факт непрерывности функций свойств жидких систем при переходе в область не вполне устойчивых состояний.

#### 2.3 Выводы ко второй главе

1. Исследование свойств жидких систем в области метастабильных состояний сопровождается рядом сложностей, связанных с преждевременной релаксацией перегретых жидкостей на готовых центрах зародышеобразования. В связи с этим, разработка экспериментальных методов требует особого подхода, учитывая особенности изучаемых систем.

2. На сегодняшний день существуют надежные экспериментальные методы, позволяющие исследовать температуру достижимого перегрева ряда жидкостей, среднее время жизни метастабильных систем и их свойства (теплоёмкость, вязкость, плотность и т.д.). Тем не менее, применимость большинства методов ограничена небольшой глубиной захода за линию равновесия жидкость-пар, т.к. углубление в область метастабильных состояний сопровождается ростом ошибок измерения или преждевременным образованием новой фазы, т.к. не удается свести к минимуму неидеальность условий опыта.

3. Анализ функциональных зависимостей свойств жидких систем от ряда параметров дает основания полагать, что переход однофазной жидкости через линию равновесия жидкость-пар не сопровождается какими-либо их аномальными изменениями. В частности, в обсуждаемой главе были представлены характерные данные по измерению удельного объема v(p), скорости распространения ультразвука  $\omega(p)$ , теплоёмкости  $c_p(p)$  и вязкости  $\eta(T)$ . По этим измерениям также можно сделать аналогичные выводы для ряда других свойств, не представленных здесь. Показано, что монотонность зависимостей в заданных экспериментальных условиях не нарушается.

4. Анализ рассматриваемых в рамках диссертации работ и упомянутых в тексте ссылок позволяет сделать вывод о том, что большинство

из них посвящено изучению перегрева сравнительно простых систем (однокомпонентных жидкостей с достаточно невысокой температурой фазового перехода), что кажется обоснованным с экспериментальной точки зрения. Тем не менее, недостаточно неизученным остается большой класс веществ, имеющих огромный потенциал в теплофизических приложениях – многокомпонентные растворы с ограниченной областью смешения главу 1). Более работы, компонентов (см. того, посвященные систематическому исследованию области неустойчивых состояний таких систем, ограниченной диффузионной спинодалью, фактически отсутствуют экспериментальных трудностей и, ввиду очевидных как следствие, недостаточного развития инструментальной и методологической базы.

#### Постановка задачи

Действительно, рассмотрение двухкомпонентных растворов в рамках изучения характеристик теплоотдачи при нестационарном нагреве в широком диапазоне параметров является интересным и перспективным направлением исследований. Принимая во внимание современную тенденцию к увеличению производительности микроэлектронных устройств одновременному И уменьшению их характерных размеров, поиск новых теплоносителей, способных отводить тепловые потоки, плотность которых достигает десятков MBт/м<sup>2</sup> по порядку величины является практически важной и актуальной задачей. На основе выводов, сделанных В первой главе, уместно предположить, что растворы с КТ растворения гипотетически могут быть рассмотрены как новый вид теплоносителей. При этом, целесообразно начать исследования с передачи теплоты по наиболее простому и определенному механизму с точки зрения теоретического описания и компьютерного моделирования тепловой проводимости. Нетривиальность задачи подтверждается анализом существующих методов исследования перегретых

жидкостей и характерных черт фазового перехода в рассматриваемой области ФД, выполненным при подготовке второй главы диссертации.

Диссертационная работа направлена на получение нового знания о характеристиках переноса теплоты частично-смешивающимися двухкомпонентными системами В области не вполне устойчивых И неустойчивых состояний, отвечающих перегреву относительно линии равновесия жидкость-пар или жидкость-жидкость и диффузионной спинодали при заданном давлении, соответственно. Для достижения этой цели, в рамках исследования, решается ряд амбициозных задач с применением метода управляемого импульсного нагрева проволочного нагревателя, помещённого в исследуемую систему. Применяемый метод обладает рядом характерных преимуществ: возможность в режиме реального времени контролировать и изменять параметры нагрева в микросекундном масштабе; доступ к первичным данным опыта, полученным в ходе нагрева; широкая область изменения температур и давлений (до 800°С и 100 МПа), доступных для исследования, благодаря которым удается достичь перегревов в сотни градусов.

### Глава 3. Экспериментальная установка и методика измерений

### 3.1 Объекты исследования и их подготовка

Для исследования характеристик переноса теплоты частичносмешивающимися двухкомпонентными системами в области не вполне устойчивых и неустойчивых состояний был выбран водный раствор полипропиленгликоля-425 (ППГ-425). Водные системы, содержащие ППГ-425, широко используются в косметологии, пищевой промышленности, гидравлических системах и т.д. Компоненты раствора не токсичны и легкодоступны.

Растворы заданных концентраций были получены путем смешения деионизированной воды и соответствующего полимера, который был предоставлен фирмой "Sigma-Aldrich Rus". Состав систем определялся с помощью электронных весов Сартогосм «СЕ224-С». Минимальная нагрузка весов составляет 0.01 г, максимальная – 220 г. Действительная цена деления – 0.1 мг. Масса образцов составляла ~ 10 г. Точность определения – ±0,01 г. Массовая концентрация одного из компонентов в растворе рассчитывалась по формуле:

$$\omega_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}, \tag{3.1}$$

где *m*<sub>1</sub> и *m*<sub>2</sub> являются значениями массы первого и второго компонента в растворе, соответственно. Приведенная неопределенность концентрации рассчитывалась по следующей формуле:

$$\delta \omega = \sqrt{\left(\frac{\partial \omega_1}{\partial m_1} \cdot \frac{\Delta m_1}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial m_2} \cdot \frac{\Delta m_2}{m_2}\right)^2}, \qquad (3.2)$$

где  $\Delta m_1$  и  $\Delta m_2$  – это абсолютные неопределенности измерения массы первого и второго компонента, соответственно, и равнялась ±0,1 масс.%. Смешивание компонентов происходило при комнатной температуре, что соответствует области их полной совместимости на ФД в координатах *T*-*c*.

#### 3.2 Подготовка проволочного нагревателя – термометра сопротивления

Экспериментальная часть включает в себя предварительную подготовку проволочного зонда и его аттестацию. Платиновая проволочка диаметром d =20 мкм припаивается к медным токоподводам с помощью оловянного или серебросодержащего припоя и паяльной кислоты. Длина зонда выбирается в зависимости ОТ задач исследования И оценивается ПО значению электрического сопротивления. В настоящей работе длина проволочки l составляла ~ 1 см. Выбор материала зонда обусловлен его химической монотонной инертностью И зависимостью удельного электрического сопротивления платины от температуры в широком измерительном диапазоне. Использование платиновой проволочки в опытах по нестационарному нагреву целесообразно ввиду большой величины отношения площади поверхности нагревателя к его объему. Измерительный преобразователь такого типа обладает высокой чувствительностью к изменению свойств нагреваемой среды.

Непосредственно после изготовления нагревательного элемента выполняется его визуальная аттестация на предмет качества спайки и наличия дефектов на поверхности. Периодически выполняется исследование поверхности проволоки с помощью микроскопа. На рис. 3.1 представлено изображение зонда, полученное с помощью растрового электронного микроскопа COXEM EM-30 PLUS. Предельно допустимое увеличение прибора составляет 150 000, разрешение – 5 нм. Ускоряющее напряжение изменяется в пределах 1-30 кВ с шагом 1 кВ. Электронная пушка – вольфрамовый филамент. Видно, что диаметр зонда остается практически постоянным и составляет 22.7 мкм. Наблюдается неоднородность поверхности из-за наличия загрязнений.

Процедура очистки выполняется путем помещения измерительной ячейки в этиловый спирт на сутки. Затем проводится процедура отжига проволоки, которая позволяет не только избавиться от загрязнений на

51

поверхности нагревателя, но и снять механические напряжения, возникшие в процессе пайки. При отжиге зонд находится в воздухе. Параметры нагрева отвечают длительности t = 25 мс и температуре отжига  $T_{\text{отж}} = 700-750^{\circ}$ С. По окончании процедур измеряются значения начального электрического сопротивления зонда  $R_0$  и начальная температура  $T_0$ . Измеренные параметры вводятся в программный комплекс управления установкой.



Рисунок 3.1 – Изображение платинового зонда, полученное с помощью растрового электронного микроскопа COXEM EM-30 PLUS.

После завершения подготовительных процедур проводится серия калибровочных опытов на "эталонных" жидкостях. Под "эталонными" будем понимать органические соединения, свойства которых хорошо известны. В частности, речь идет о температуре достижимого перегрева при атмосферном давлении и критических параметрах  $T_{\rm c}$ ,  $p_{\rm c}$ . В данной работе такими системами выступали изопропиловый спирт и толуол с классификацией по чистоте не ниже "химически чистый". Суть калибровочных опытов заключается в оценке фактической температурой разницы между спонтанного вскипания изопропилового спирта (температурой в центральной части зонда) и регистрируемой экспериментальным комплексом температурой  $\Delta T^* = T_{\text{факт}} - T_{\text{факт}}$  $T^*$ . Разница этих величин обусловлена стоком тепла через спаи в ходе нагрева,

в результате чего температурное поле искажается на концах нагревателя, см. следующий параграф.

Качество изготовления измерительного преобразователя считается приемлемым, если получен сосредоточенный по температуре и времени сигнал, отвечающий спонтанному вскипанию изопропилового спирта. Калибровка при повышенных температурах и давлениях осуществляется на основе оценки критических параметров толуола. Эти данные известны, общедоступны и получены с высокой точностью. Результаты многочисленных опытов показывают, что  $\delta T$  составляет не более 5% после выполнения всех необходимых процедур. Эта поправка учитывается при обработке первичных данных последующих опытов.

# 3.3 Моделирование нагрева платинового зонда в программе конечноэлементного анализа

Для моделирования импульсного нагрева проволочного зонда, помещенного в исследуемую жидкость, был использован программный комплекс конечно-элементного анализа Ansys. В качестве модельной жидкости была выбрана вода, т.к. ее свойства хорошо известны, и она часто используется как теплоноситель. При моделировании была использована упрощенная геометрия: платиновый цилиндр длиной 1 см и диаметром 20 мкм, окутанный слоем жидкости толщиной 0.5 см. Наличие массивных токоподводов не учитывалось, т.к. результаты предварительный расчетов показали, что их температура не изменяется в процессе нагрева. Вместо этого были заданы граничные условия в виде постоянной температуры на концах ячейки. Расчет был выполнен в модуле Transient Thermal. Данный модуль приспособлен процессов К трехмерному анализу нестационарного теплообмена, в том числе при малых временах нагрева и больших тепловых потоках. Ключевые элементы сетки представлены на рис. 3.2. Для увеличения точности расчетов была выполнена процедура её уплотнения вблизи границы

раздела нагреватель-жидкость. Сетка имеет симметричный вид и сходится к центру платинового зонда.



Рисунок 3.2 – Изображение расчетной сетки: а) в разрезе; б) в профиль.

Условия расчета:

- Плотность теплового потока  $q = 10-12 \text{ MBt/m}^2$ ;
- Начальная температура  $T_0 = 25^{\circ}$ С;
- Температура на концах зонда зафиксирована и составляет 25°С (массивные токоподводы);
- Длительность импульса t = 10 мс;
- Коэффициент черноты платины  $\varepsilon = 0.1$  (для учета излучения);
- Плотность воды  $\rho = 998.2 \text{ кг/м}^3$ ;
- Теплопроводность воды  $\lambda = 0.6$  Вт/(м·К);
- Изобарная теплоёмкость воды  $c_p = 4182 \text{ Дж/(кг·K)}.$

Характерные результаты расчета распределения температуры вдоль поверхности зонда в заданные моменты времени представлены на рис. 3.3-3.5. Видно, что температура по длине зонда распределена практически равномерно за исключением участков, близких к концам нагревателя. Этот эффект, как упоминалось ранее, вызван стоком тепла через массивные медные токоподводы. При этом, отличие среднеинтегрального значения температуры от максимального значения в центре составляет 1.9 и 2.2%, соответственно (см. рис 3.4). Данный результат также подтверждает необходимость проведения калибровочных опытов, предшествующих основным измерениям, для учета этой разницы.



Рисунок 3.3 – Распределение температуры по длине платинового зонда, погруженного в воду при плотности теплового потока *q* = 10 MBt/м<sup>2</sup> в заданные моменты времени: 1 – 1 мс; 2 – 3 мс; 3 – 5 мс; 4 – 10 мс.



Рисунок 3.4 – Распределение температуры по длине платинового зонда, погруженного в воду при заданных плотностях теплового потока в момент



•4 l, MKM

среднеинтегральное значение температуры.

Рисунок 3.5 – Радиальное распределение температуры в слое жидкости при плотности теплового потока *q* = 12 MBt/м<sup>2</sup> в заданные моменты времени (за начало отсчета принята поверхность зонда): 1 – 2 мс; 2 – 4 мс; 3 – 6 мс; 4 – 8 мс; 5 – 10 мс.

## 3.4 Метод управляемого импульсного нагрева проволочного зонда

Исследование характеристик теплопереноса системой вода/ППГ-425 в области не вполне устойчивых и неустойчивых состояний осуществлялось с помощью метода импульсного нагрева проволочного зонда-термометра сопротивления в заданном режиме тепловыделения. Установка представляет собой программно-аппаратный комплекс, реализующий управление током I(t), протекающим через проволочный нагреватель, или мощностью P(t), рассеиваемой на зонде в ходе нестационарного нагрева. В основе установки заложено быстродействующее аналоговое устройство, управление которым осуществляется внешним импульсом напряжения прямоугольной формы. В архитектуре устройства используется ПИД-контроллер и система обратных связей [33, 35]. Специально разработанное программное обеспечение

позволяет задавать количество звеньев в импульсе (от 1 до 3), их амплитуду, длительность нагрева и регистрировать первичные данные опытов в режиме Таким образом, реального времени. функция нагрева проволочного нагревателя может быть подобрана под решение конкретной теплотехнической задачи, подразумевающей нелинейный подвод теплоты. Связь между аналоговой и цифровой частями осуществляется с помощью связки АЦП (аналого-цифровой преобразователь)/ЦАП (цифро-аналоговый преобразователь). Блок-схема экспериментальной установки представлена на 3.6. Подробное рис. описание архитектуры аналоговой части экспериментальной установки заинтересованный читатель может найти в работах [33, 35]. Измерительная ячейка, содержащая исследуемое вещество и зонд, помещается в камеру давления. Стенки ячейки выполнены из силикона и являются гибкими. В крышку камеры впаяны токоподводы, выдерживающие избыточное давление более 110 МПа.



Рисунок 3.6 – Блок-схема экспериментальной установки.

Суть метода заключается в поддержании заданных условий тепловыделения в процессе нагрева: P(t) = const или I(t) = const. Первичными

регистрируемыми эксперименте, величинами, В являются: падение напряжения на зонде U(t) и ток I(t), протекающий через эталонное сопротивление, последовательно включенное в цепь зонда, за время *t*, см. рис. 3.7. Разработанный программный комплекс позволяет в режиме реального времени отслеживать и регистрировать первичные данные, мощность, рассеиваемую зондом  $P(t)=U(t)\cdot I(t)$ , и его сопротивление R(t)=U(t)/I(t). Изменение средневзвешенной температуры зонда T(t) рассчитывается на основе термометрической градуировки платины, см рис. 3.8-3.9. Отклонение вверх кривой T(t) относительно экстраполяции ее невозмущенного пути соответствует уменьшению теплового потока в вещество (например, за счет перехода сжатой жидкости в сверхкритическую область температур), а отклонение вниз соответствует его возрастанию (например, за счет вскипания) [76-77]. Регулятор с высокой точностью (99.5%) поддерживает заданное значение мощности или тока от импульса к импульсу, в том числе на фоне изменения свойств зонда и структурных превращений исследуемой жидкости. Повторяемость первичных данных в серии из 10 опытов в двух режимах тепловыделения представлена на рис. 3.10.

Избыточное давление создается и поддерживается С помощью WIKA CPP1200-X c гидравлического пресса предельно допустимым МПа. значением 120 Измерения величины избыточного давления осуществляются манометром WIKA CPG1500 с пределом измерения 100 МПа и классом точности 0.025.



Рисунок 3.7 – Характерный вид первичных данных опытов по импульсному нагреву [77]: а) в режиме постоянной мощности тепловыделения; б) в режиме постоянного тока, протекающего в цепи зонда.



Рисунок 3.8 – Изменение средневзвешенной температуры проволочного зонда, погруженного в деионизированную воду, при заданном давлении в режиме постоянной мощности тепловыделения [77] (*q* = 16 MBt/м<sup>2</sup>, *t* = 10 мс): 1 – 19 МПа; 2 – 23 МПа; 3 – 25 МПа; 4 – 30 МПа; 5 – 50 МПа; 6 – 70 МПа; 7 – 90 МПа; 8 – 110 МПа.

59



Рисунок 3.9 – Изменение средневзвешенной температуры проволочного зонда, погруженного в толуол, при заданном давлении в режиме постоянного тока (*I* = 0.7 A, *t* = 5 мс): 1 – 5.0 МПа; 2 – 4.5 МПа; 3 – 4.3 МПа; 4 – 4.2 МПа; 5 – 4.1 МПа; 6 – 4.0 МПа; 7 – 3.9 МПа; 8 – 3.8 МПа; 9 – 3.7 МПа; 10 – 3.5 МПа; 11 – 3.0 МПа; 12 – 2.0 МПа.



Рисунок 3.10 – Результаты серии из 10 опытов: а) в режиме постоянной мощности тепловыделения; б) в режиме постоянного тока, протекающего в цепи зонда.

60

Высокая чувствительность регистрируемых величин К малому изменению внешнего параметра (избыточного давления или концентрации полимера в растворе), см. рис. 3.9, позволяет сделать вывод о том, что метод управляемого импульсного нагрева применим для изучения характеристик теплопереноса частично-смешивающимися системами в области не вполне устойчивых и неустойчивых состояний. Анализ характеристик сводится к расчету отводимого средой теплового потока, плотность которого определяется как:

$$q(t) = \frac{P(t) - P_{P_t}(t)}{\pi \cdot d \cdot l},$$
(3.3)

и коэффициента теплоотдачи:

$$\kappa(t) = \frac{P(t) - P_{P_t}(t)}{\pi \cdot d \cdot l \cdot \Delta T(t)}$$
(3.4)

где  $P_{Pt}(t)$  – доля мощности, затрачиваемая на нагрев проволочного зонда, на момент времени t, d и l – диаметр (2·10<sup>-5</sup> м) и длина (~10<sup>-2</sup> м) зонда,  $\Delta T(t)$  – температурный напор в заданный момент времени t.  $P_{Pt}(t)$  рассчитывается в отдельном опыте: из камеры давления откачивается воздух с помощью мембранного насоса «Вакуумтех НВМ-3D» до значения давления ~ 10<sup>-2</sup> атм, и регистрируется электрическая мощность, необходимая для нагрева проволочного зонда до заданной температуры.

Для того чтобы исключить неопределённость, вносимую при расчете площади поверхности нагревателя, может быть использован относительный вариант анализа характеристик теплопереноса. При этом изменяется один из внешних параметров: давление при заданной концентрации полимера в растворе или концентрация полимера в растворе при заданном давлении. В этом случае, в качестве анализируемой величины может быть использовано тепловое сопротивление  $R_{\lambda}(t)$ :

$$R_{\lambda}(t) = \frac{\Delta T(t)}{q(t)}.$$
(3.5)

В ходе проведения экспериментального исследования автор диссертации стремился протоколу импульсных зондовых следовать измерений, представленному в [14]. Изначально он был разработан для исследования жидких систем, содержащих наночастицы оксидов металлов, однако его применение также справедливо для исследования водных растворов по избежать Таким образом, мнению полимеров. автора, удается методических ошибок и ошибок в интерпретации полученных результатов.

### 3.5 Неопределенности измерений

Неопределенности измерений были рассчитаны в соответствии с указаниями ГОСТ Р 54500.3-2011 по методике, предложенной в работе [78]. Так, неопределенности измерения рассеиваемой мощности P(t) и электрического сопротивления зонда R(t) определяются по следующим формулам, соответственно:

$$\Delta P(t) = \sqrt{\left(\frac{\partial P(t)}{\partial U(t)} \cdot \Delta U(t)\right)^2 + \left(\frac{\partial P(t)}{\partial I(t)} \cdot \Delta I(t)\right)^2} = \sqrt{\left(I(t) \cdot \Delta U(t)\right)^2 + \left(U(t) \cdot \Delta I(t)\right)^2}, \quad (3.6)$$
$$\Delta R(t) = \sqrt{\left(\frac{\partial R(t)}{\partial U(t)} \cdot \Delta U(t)\right)^2 + \left(\frac{\partial R(t)}{\partial I(t)} \cdot \Delta I(t)\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{1}{I(t)} \cdot \Delta U(t)\right)^2 + \left(\frac{U(t)}{I^2(t)} \cdot \Delta I(t)\right)^2}. \quad (3.7)$$

Неопределённость измерения первичных данных опыта определяется характеристиками применяемых аналого-цифровых преобразователей. В данном случае использовались АЦП фирмы L-Card E-502. Основные характеристики устройства: разрешение – 16 бит, отношение сигнал-шум – 82 дБ, чистота дискретизации – 2 МГц. Неопределенность измерения составляет 0.05%. В сочетании с неопределенностью, вносимой масштабирующим усилителем, относительная погрешность измерения U(t) и I(t) составляет 0.2%.

Для расчета относительных погрешностей измерения P(t) и R(t) воспользуемся результатами опытов по нагреву деионизированной воды в режиме постоянной мощности тепловыделения при давлении 110 МПа, см. рис. 3.8. В конце импульса первичные и расчетные данные отвечают

следующим значениям: I = 1.16 A, U = 9.05 B, P = 10.44 BT, R = 7.85 Ом.  $\Delta I$  и  $\Delta U$  равны 0.00232 A и 0.0181 B, соответственно. В результате расчета по формулам (3.6) и (3.7) получим, что  $\delta I$ ,  $\delta U \approx 0.3\%$ .

Измерение начальной температуры  $T_0$  проводилось с помощью лабораторного ртутного термометра. Относительная погрешность измерений  $\delta T_0$  не превышала 1%. Измерение электрического сопротивления платинового нагревателя до начала основной серии опытов  $R_0$  осуществлялось с помощью LCR-метра GW Instek LCR-819. Неопределенность измерения  $\delta R_0$  по паспорту прибора не превышает 0.05%.

Температура платинового нагревателя рассчитывается по термометрической градуировке платины, представленной в ГОСТ 6651-2009 в виде следующего соотношения:

$$T(t) = \frac{\sqrt{A^2 - 4 \cdot B \cdot \left(1 - \frac{R(t) \cdot (1 + A \cdot T_0 + B \cdot T_0^2)}{R_0}\right) - A}}{2 \cdot B},$$
(3.8)

где  $A = 3.969 \cdot 10^{-3} \text{ °C}^{-1}$  и  $A = -5.841 \cdot 10^{-7} \text{ °C}^{-2}$ .

Выполним оценку неопределенности измерения средневзвешенной температуры зонда, воспользовавшись следующей формулой:

$$\Delta T(t) = \sqrt{\left(\frac{\partial T(t)}{\partial R(t)} \cdot \Delta R(t)\right)^2 + \left(\frac{\partial T(t)}{\partial R_0} \cdot \Delta R_0\right)^2 + \left(\frac{\partial T(t)}{\partial T_0} \cdot \Delta T_0\right)^2},$$
(3.9)

где 
$$\frac{\partial T(t)}{\partial R(t)} = \frac{1}{2 \cdot B} \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{A^2 - 4 \cdot B \cdot \left(1 - \frac{R(t) \cdot (1 + A \cdot T_0 + B \cdot T_0^2)}{R_0}\right)}} \cdot \frac{4 \cdot B \cdot (1 + A \cdot T_0 + B \cdot T_0^2)}{R_0},$$

$$\frac{\partial T(t)}{\partial R_0} = \frac{1}{2 \cdot B} \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{A^2 - 4 \cdot B \cdot \left(1 - \frac{R(t) \cdot (1 + A \cdot T_0 + B \cdot T_0^2)}{R_0}\right)}} \cdot \left(-\frac{4 \cdot B \cdot R(t) \cdot (1 + A \cdot T_0 + B \cdot T_0^2)}{R_0^2}\right),$$

$$\frac{\partial T(t)}{\partial T_0} = \frac{1}{2 \cdot B} \cdot \frac{1}{2 \cdot A^2 - 4 \cdot B \cdot \left(1 - \frac{R(t) \cdot (1 + A \cdot T_0 + B \cdot T_0^2)}{R_0}\right)} \cdot \left(\frac{4 \cdot B \cdot A \cdot R(t)}{R_0} + \frac{8 \cdot B^2 \cdot R(t) \cdot T_0}{R_0}\right).$$

Вновь воспользуемся результатами опытов по нагреву деионизированной воды в режиме постоянной мощности тепловыделения при давлении 110 МПа:  $T = 475^{\circ}$ C; R = 7.85 Ом,  $\Delta R = 0.0235$  Ом;  $R_0 = 3.12$  Ом,  $\Delta R_0 = 0.00156$  Ом;  $T_0 = 25^{\circ}$ C,  $\Delta T_0 = 0.25^{\circ}$ C. Подставив все величины в формулу (3.9) и выполнив расчет, получим, что относительная неопределенность измерения средневзвешенной температуры зонда  $\delta T(t)$  не превышает 0.4%.

Аналогичным образом можно оценить неопределённости измерения плотности теплового потока с поверхности нагревателя и коэффициента теплоотдачи, приняв погрешности определения радиуса  $\delta r$  и длины платинового зонда  $\delta l$ , равными 5% и 1%, соответственно. Результаты всех расчетов представлены в таблице 3.1.

В заключении параграфа отметим, что при использовании относительного варианта сопоставления результатов опытов удается пренебречь неопределенностями измерений геометрических параметров зонда.

N⁰	Величина	Относительная
		погрешность
		измерений, %
1	Падение напряжения на зонде, $U(t)$	0.2
2	Ток в цепи зонда, <i>I</i> ( <i>t</i> )	0.2
3	Рассеиваемая мощность, $P(t)$	0.3
4	Электрическое сопротивление зонда, $R(t)$	0.3
5	Начальная температура, T <sub>0</sub>	1
6	Начальное электрическое сопротивление зонда, <i>R</i> <sub>0</sub>	0.05
7	Средневзвешенная температура зонда, <i>T</i> ( <i>t</i> )	0.4
8	Радиус зонда, <i>r</i>	5
9	Длина зонда, <i>l</i>	1

Таблица 3.1 – Результаты расчета неопределенностей измеряемых величин.

# Продолжение таблицы

10	Плотность теплового потока, $q(t)$	5.11
11	Коэффициент теплоотдачи, $\kappa(t)$	5.13
12	Избыточное давление, р	0.025
13	Тепловая энергия, поглощенная жидкостью в	0.3
	процессе нагрева, $\Delta E$	

# Глава 4. Экспериментальные результаты

# 4.1 Фазовая диаграмма водного раствора полипропиленгликоля-425

Перед началом исследования характеристик переноса теплоты водным раствором ППГ-425 в области не вполне устойчивых и неустойчивых состояний необходимо определить эти области на ФД жидкость-жидкость вещества в координатах температура-концентрация. На сегодняшний день существует ряд работ, посвященных определению положения линии фазового равновесия жидкость-жидкость раствора вода/ППГ-425 [79-80], однако результаты плохо согласуются между собой. По этой причине было принято решение оценить положение бинодали самостоятельно в отдельном опыте. В качестве метода исследования был выбран метод точек помутнения. С его краткой характеристикой читатель может ознакомиться при прочтении параграфа 1.3 настоящей работы. Подробно на технике эксперимента останавливаться не будем, т.к. построение ФД не является предметом диссертации. Результаты опыта представлены на рис. 4.1.



Рисунок 4.1 – Положение бинодали раствора вода/ППГ-425: 1 – настоящая работа; 2 – [79]; 3 – [80].

Критической точке отвечают параметры:  $\omega_{\kappa p}=27$  масс.% ППГ-425 в растворе и  $T_{\kappa p}=50.2^{\circ}$ С.

Наряду с линией сосуществования фаз необходимо оценить положение диффузионной спинодали, ограничивающей область полной неустойчивости двухкомпонентного раствора. Как правило, для этого используется теория регулярного раствора или теория Флори-Хаггинса. Взяв за основу результаты, полученные для бинодали, выполним оценку положения спинодали по обеим теориям.

# 4.1.1 Оценка положения спинодали по теории регулярного раствора

Согласно теории регулярного раствора термодинамический потенциал является функцией температуры, концентрации полимера в растворе и имеет следующий вид:

$$F(x,T) = a(T) \cdot x^{2} + \lambda(T) \cdot x - T \cdot (x \cdot \ln(x) + (1-x) \cdot \ln(1-x)), \qquad (4.1)$$

где x – мольная концентрация полимера в растворе, a(T) и  $\lambda(T)$  – параметры, зависящие от температуры. Химический потенциал является производной термодинамического потенциала по концентрации полимера и имеет следующий вид:

$$\mu(x,T) = 2 \cdot a(T) \cdot x + \lambda(T) - T \cdot \ln(\frac{x}{1-x}).$$
(4.2)

В результате расслаивания при достижении  $T_{\phi p}$  система разделяется на разбавленную и концентрированную по содержанию полимера фазы. При этом, уравнению бинодали отвечает равенство химических потенциалов этих фаз:

$$\mu_1(x,T) = \mu_2(x,T), \qquad (4.3)$$

где  $\mu_1(x,T)$  – химический потенциал разбавленной фазы,  $\mu_2(x,T)$  – химический потенциал концентрированной фазы. Подставим уравнение (4.2) в уравнение (4.3) и получим:

$$2 \cdot a(T) \cdot x_1 - T \cdot \ln(\frac{x_1}{1 - x_1}) = 2 \cdot a(T) \cdot x_2 - T \cdot \ln(\frac{x_2}{1 - x_2}).$$
(4.4)

Из уравнения (4.4) можно выразить отношение  $2 \cdot a(T)/T$ :

$$\frac{2 \cdot a(T)}{T} = \frac{1}{(x_1 - x_2)} \cdot \ln(\frac{x_1 \cdot (1 - x_2)}{x_2 \cdot (1 - x_1)}).$$
(4.5)

Уравнению спинодали отвечает равенство нулю второй производной термодинамического потенциала по концентрации полимера в растворе:

$$2 \cdot a(T) - T \cdot \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1 - x}\right) = 0.$$
(4.6)

Подставив выражение (4.5) в (4.6), получим окончательное уравнение для расчета спинодали по известной бинодали:

$$x^{2} - x + \frac{x_{1} - x_{2}}{\ln(\frac{x_{1} \cdot (1 - x_{2})}{x_{2} \cdot (1 - x_{1})})} = 0.$$
(4.7)

Результаты расчета представлены на рис. 4.2.

# 4.1.2 Оценка положения спинодали по теории Флори-Хаггинса

Согласно теории Флори-Хаггинса изменение химического потенциала растворителя при образовании раствора линейного полимера определяется уравнением:

$$\Delta \mu_1 = RT \Big[ \ln(1 - \varphi_2) + (1 + 1/x)\varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \Big], \tag{4.8}$$

где  $\varphi_2$  – объемная доля полимера в растворе; *x* – степень полимеризации раствора;  $\chi$  – обменная энергия, нормированная на *R*·*T* и определяемая как  $\chi = \alpha + \beta/T, \alpha, \beta = const$ .

В результате фазового разделения образуются разбавленный (I) и концентрированный (II) по полимеру растворы. Тогда,

$$\Delta \mu_{1}(I) = RT \Big[ \ln(1 - \varphi'_{2}) + (1 + 1/x) \varphi'_{2} + \chi \varphi'_{2}^{2} \Big], \qquad (4.9)$$

$$\Delta \mu_1(H) = RT \left[ \ln(1 - \varphi''_2) + (1 + 1/x)\varphi''_2 + \chi \varphi''_2^2 \right].$$
(4.10)

Одинарные и двойные апострофы обозначают концентрацию компонента в разбавленном и концентрированном растворе, соответственно. Изменения химических потенциалов полимера в сосуществующих фазах равны:

$$\Delta \mu_2(I) = RT \Big[ \ln \varphi'_2 - (x - 1) \varphi'_1 + \chi \varphi'_1^2 \Big], \qquad (4.11)$$

$$\Delta \mu_2(II) = RT \left[ \ln \varphi''_2 - (x - 1)\varphi''_1 + \chi \varphi''_1^2 \right].$$
(4.12)

Линии термодинамического равновесия фаз соответствует система уравнений:

$$\Delta \mu_1(I) = \Delta \mu_1(II), \qquad (4.13)$$

$$\Delta \mu_2(I) = \Delta \mu_2(II). \tag{4.14}$$

Подставив в (4.13) уравнения (4.9) и (4.10) и выполнив преобразования, получим следующее выражение для  $\chi$ :

$$\chi = \frac{\ln \frac{1 - \varphi'_2}{1 - \varphi''_2} + (1 - 1/x)(\varphi'_2 - \varphi''_2)}{\varphi''_2^2 - \varphi'_2^2}.$$
(4.15)

Уравнение спинодали:

$$\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_2} = 0 \tag{4.16}$$

Для критической точки также справедливо условие:

$$\frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial^2 \varphi_2} = 0. \tag{4.17}$$

Выполнив операцию дифференцирования и преобразовав полученные выражения, получим следующие уравнения для оценки положения диффузионной спинодали:

$$\varphi_2^2 + \frac{1}{2\chi} (1 - 2\chi - \frac{1}{x})\varphi_2 + \frac{1}{2x\chi} = 0$$
(4.18)

$$\chi_{\kappa p} = \frac{1}{2(1 - \varphi_{2,\kappa p})^2}$$
(4.19)

$$\varphi_{2,\kappa p} = \frac{1}{1 + x^{1/2}} \Longrightarrow x = (\frac{1}{\varphi_{2,\kappa p}} - 1)^2$$
 (4.20)

На основании результатов, полученных в ходе опытов по оценке положения бинодали раствора, можно рассчитать значения  $\alpha$ ,  $\beta$  и x, которые используются в уравнении (4.18) при расчете спинодали. Результаты представлены на рис. 4.2 при  $\alpha$  = 1.61 и  $\beta$  = -33.76.



Рисунок 4.2 – Фазовая диаграмма раствора вода/ППГ-425: 1 – бинодаль (экспериментальные данные); 2 – спинодаль (теория Флори-Хаггинса); 3 – спинодаль (теория регулярных растворов).

Несмотря на то, что исследование переноса теплоты раствором вода/ППГ-425 осуществляется в широкой области избыточных давлений, вплоть до 100 МПа, а результаты, представленные на рис. 4.2, получены при атмосферном давлении, автор находит такое сопоставление целесообразным, т.к. в работе [81] показано, что изменение давления на несколько сотен МПа незначительно сказывается на изменении ФД раствора в координатах *T-c*.

# 4.2 Управляемый импульсный нагрев водного раствора ППГ-425 в режиме постоянного тока

Рассмотрим основные результаты, полученные в ходе управляемого импульсного нагрева в режиме постоянного тока, протекающего через

платиновый нагреватель. Основываясь на подходе, представленном на рис. 3.8 и 3.9, на рис. 4.3-4.9 представлены температурные кривые и их производные по времени для заданного массового содержания ППГ-425 в растворе. Параметром, пошагово изменяемым в опыте, служит значение избыточного давления.



Рисунок 4.3 – Результаты импульсного нагрева раствора с содержанием 10 масс.% ППГ-425 в режиме постоянного тока, протекающего через нагреватель: а) характерные температурные кривые нагрева при различных давлениях: 1 – 25 МПа; 2 – 23 МПа; 3 – 21 МПа; 4 – 19 МПа; 5 – 18 МПа; 6 – 17 МПа; 7 – 15 МПа; б) производные температурных кривых по времени: обозначение цветных линий аналогичное; красная пунктирная линия – производная температурной кривой нагрева воды в тех же условиях при давлении 25 МПа; стрелками отмечена область появления признаков, характерных для начала фазового разделения раствора по механизму жидкость-жидкость.



Рисунок 4.4 – Результаты импульсного нагрева раствора с содержанием 20 масс.% ППГ-425 в режиме постоянного тока, протекающего через нагреватель: а) характерные температурные кривые нагрева при различных давлениях: 1 – 22 МПа; 2 – 20 МПа; 3 – 18 МПа; 4 – 16 МПа; 5 – 14 МПа; 6 – 12 МПа; 7 – 10 МПа; 8 – 8 МПа; 9 – 6 МПа; б) производные температурных кривых по времени: обозначение цветных линий аналогичное; стрелками отмечена область появления признаков, характерных для начала фазового

разделения раствора по механизму жидкость-жидкость.

72


Рисунок 4.5 – Результаты импульсного нагрева раствора с содержанием 30 масс.% ППГ-425 в режиме постоянного тока, протекающего через нагреватель: а) характерные температурные кривые нагрева при различных давлениях: 1 – 20 МПа; 2 – 18 МПа; 3 – 16 МПа; 4 – 14 МПа; 5 – 12 МПа; 6 – 10 МПа; 7 – 8 МПа; 8 – 6 МПа; 9 – 4 МПа; б) производные температурных кривых по времени: обозначение цветных линий аналогичное; черная пунктирная линия – производная температурной кривой нагрева воды в тех же условиях при давлении 20 МПа; стрелками отмечена область появления признаков, характерных для начала фазового разделения раствора по

механизму жидкость-жидкость.



Рисунок 4.6 – Результаты импульсного нагрева раствора с содержанием 40 масс.% ППГ-425 в режиме постоянного тока, протекающего через нагреватель: а) характерные температурные кривые нагрева при различных давлениях: 1 – 17 МПа; 2 – 16 МПа; 3 – 15 МПа; 4 – 14 МПа; 5 – 13 МПа; б) производные температурных кривых по времени: обозначение цветных линий аналогичное; стрелками отмечена область появления признаков, характерных для начала фазового разделения раствора по механизму жидкость-жидкость.



Рисунок 4.7 – Результаты импульсного нагрева раствора с содержанием 50 масс.% ППГ-425 в режиме постоянного тока, протекающего через нагреватель: а) характерные температурные кривые нагрева при различных давлениях: 1 – 20 МПа; 2 – 19 МПа; 3 – 18 МПа; 4 – 17 МПа; 5 – 16 МПа; 6 – 15 МПа; 7 – 14 МПа; 8 – 13 МПа; 9 – 12 МПа; 10 – 11 МПа; б) производные

температурных кривых по времени: обозначение цветных линий аналогичное; стрелками отмечена область появления признаков, характерных для начала фазового разделения раствора по механизму жидкость-жидкость.

Анализ температурных кривых нагрева проволочного зонда, помещенного в растворы с заданным массовым содержанием ППГ-425, при различных значениях избыточного давления и их производных по времени позволяет сделать следующие выводы:

- В опытах по управляемому импульсному нагреву проволочного нагревателя в режиме постоянного тока удается добиться перегрева двухкомпонентного раствора на сотни градусов относительно линии равновесия жидкость-жидкость;

- Возможны существование кратковременных состояний раствора и измерение его свойств в области неустойчивых состояний;

- Теплофизические свойства раствора при переходе в область не вполне устойчивых и неустойчивых состояний в условиях малых характерных времен нагрева и размеров изменяются непрерывно. Так, формирование сигналаотклика непосредственно связано с величиной тепловой активности, которая определяется теплопроводностью, изобарной теплоёмкостью и плотностью. Скачкообразное изменение одной из этих величин при переходе в область не вполне устойчивых и неустойчивых состояний, как показывает опыт, отразилось бы на функциональной зависимости температуры нагревателя от времени;

- Операция дифференцирования температурных кривых позволяет проводить более тщательный анализ экспериментальных результатов;

- Для растворов с содержанием 10-50 масс.% ППГ-425 характерно возмущение монотонного хода кривой нагрева в результате разделения системы на разбавленную и концентрированную по содержанию полимера фазы. Для растворов с содержанием 80-90 масс.% ППГ фазового разделения, предшествующего спонтанному вскипанию жидкой системы, не наблюдается [82-83];

- Дальнейший нагрев системы сопровождается спонтанным вскипанием раствора, при этом зависимость температуры спонтанного вскипания  $T^*$  от концентрации оказывается существенно нелинейной. Так, для растворов с масс.% ППГ-425 содержанием 10-30 параметры фазового перехода (температура достижимого перегрева при заданном давлении и критические параметры) соответствуют деионизированной воде. При дальнейшем увеличении концентрации ΠΠΓ происходит смещение температуры спонтанного вскипания  $T^*$  в область больших значений. Характерный вид температурных кривых нагрева при суб- и сверхкритических давлениях простых систем в импульсном опыте и их интерпретация представлены в работах [14, 33, 36, 76-77];

- С ростом избыточного давления в измерительной ячейке наблюдается сдвиг вправо по временной шкале момента начала фазового разделения жидкой системы, см. врезку на рис. 4.5.



Рисунок 4.8 – Результаты импульсного нагрева раствора с содержанием 80 масс.% ППГ-425 в режиме постоянного тока, протекающего через нагреватель: а) характерные температурные кривые нагрева при различных давлениях: 1 – 20 МПа; 2 – 18 МПа; 3 – 16 МПа; 4 – 14 МПа; 5 – 12 МПа; 6 – 10 МПа; 7 – 8 МПа; 8 – 6 МПа; 9 – 4 МПа; б) производные температурных кривых по времени: обозначение цветных линий аналогичное.



Рисунок 4.9 – Результаты импульсного нагрева раствора с содержанием 90 масс.% ППГ-425 в режиме постоянного тока, протекающего через нагреватель: а) характерные температурные кривые нагрева при различных давлениях: 1 – 15 МПа; 2 – 14 МПа; 3 – 13 МПа; 4 – 12 МПа; 5 – 11 МПа; 6 – 10 МПа; 7 – 9 МПа; 8 – 8 МПа; 9 – 7 МПа; б) производные температурных кривых по времени: обозначение цветных линий аналогичное.

# 4.3 Управляемый импульсный нагрев водного раствора ППГ-425 в режиме постоянной мощности

Аналогичные по сути результаты были получены в ходе управляемого импульсного нагрева проволочного зонда, погруженного в растворы с массовым содержанием ППГ-425, равным 10, 40 и 50%, в режиме постоянной мощности тепловыделения. Таким образом, представленные на рис. 4.10-4.12 результаты подтверждают выдвинутые выше утверждения [82-83].



Рисунок 4.10 – Результаты импульсного нагрева раствора с содержанием 10 масс.% ППГ-425 в режиме постоянной мощности, рассеиваемой с поверхности нагревателя: а) характерные температурные кривые нагрева при различных давлениях: 1 – 30 МПа; 2 – 28 МПа; 3 – 26 МПа; 4 – 24 МПа; 5 – 22 МПа; 6 – 20 МПа; 7 – 18 МПа; 8 – 16 МПа; б) производные температурных кривых по времени: обозначение цветных линий аналогичное; стрелками отмечена область появления признаков, характерных для начала расслаивания раствора.



Рисунок 4.11 – Результаты импульсного нагрева раствора с содержанием 40 масс.% ППГ-425 в режиме постоянной мощности, рассеиваемой с поверхности нагревателя: а) характерные температурные кривые нагрева при различных давлениях: 1 – 30 МПа; 2 – 28 МПа; 3 – 26 МПа; 4 – 24 МПа; 5 – 22 МПа; 6 – 20 МПа; 7 – 18 МПа; 8 – 16 МПа; б) производные температурных кривых по времени: обозначение цветных линий аналогичное; стрелками отмечена область появления признаков, характерных для начала фазового разделения раствора по механизму жидкость-жидкость.



Рисунок 4.12 – Результаты импульсного нагрева раствора с содержанием 50 масс.% ППГ-425 в режиме постоянной мощности, рассеиваемой с поверхности нагревателя: а) характерные температурные кривые нагрева при различных давлениях: 1 – 30 МПа; 2 – 25 МПа; 3 – 20 МПа; 4 – 19 МПа; 5 –

18 МПа; 6 – 17 МПа; б) производные температурных кривых по времени: обозначение цветных линий аналогичное; стрелки – предполагаемый момент начала фазового разделения раствора по механизму жидкость-жидкость.

Уникальными, с точки зрения характеристик переноса теплоты двухкомпонентными растворами с ограниченной областью смешения компонентов, являются результаты, полученные для систем с содержанием 20 и 30 масс.% полипропиленгликоля-425, см. рис. 4.13. При рассмотрении температурных кривых можно выделить две характерные особенности:

- Несмотря на достаточно большую плотность теплового потока с поверхности платинового нагревателя (*q*=9.2 MBt/м<sup>2</sup>), кривые имеют тенденцию к выравниванию (на врезках выделены участки, на которых температура зонда остается практически постоянной);

- При углублении в область неустойчивых состояний обычный порядок температурных кривых по отношению к ступенчатому росту давления изменяется на противоположный: более низким значениям интенсивности теплообмена начинают соответствовать более высокие значения давления [84-86].



Рисунок 4.13 – Результаты импульсного нагрева раствора в режиме постоянной мощности, рассеиваемой с поверхности нагревателя: а) характерные температурные кривые нагрева раствора с содержанием 20 масс.% ППГ при различных давлениях: 1 – 30 МПа; 2 – 25 МПа; 3 – 20 МПа;

4 – 18 МПа; 5 – 16 МПа; 6 – 14 МПа; 7 – 12 МПа; б) характерные температурные кривые нагрева раствора с содержанием 30 масс.% ППГ при различных давлениях: 1 – 30 МПа; 2 – 25 МПа; 3 – 20 МПа; 4 – 15 МПа; 5 – 10 МПа.

Эффект формирования температурного "плато", по мнению автора, связан с действием механизма спинодального распада неустойчивой системы, т.к. этот механизм является наиболее мощным и естественным релаксационным процессом в данной области ФД.

В процессе изучения особенностей переноса теплоты водным раствором ППГ-425 в области неустойчивых состояний был проведен более детальный анализ результатов, полученных для околокритической смеси с содержанием 27 масс. % ППГ в растворе, см. рис. 4.14. Исследование теплоотдачи к раствору было выполнено в широком диапазоне давлений от 1 до 100 МПа. При этом, формирование температурного "плато" наблюдалось во всем диапазоне изменения параметра опыта. Для разрешения начальной стадии распада была выполнена процедура дифференцирования. При рассмотрении второй производной температурных кривых по времени было замечено, что фазе повышенной теплоотдачи предшествует фаза её ухудшения. Исходя из опыта работы С двухкомпонентными жидкостями И суспензиями, содержащими наночастицы оксидов металлов, явление ухудшения теплообмена может быть связано С дополнительным тепловым сопротивлением, возникающим из-за флуктуаций концентрации и наличия границ раздела микрофаз [14]. Интенсификация теплообмена, по-видимому, связана с формированием доменов различных фаз, движение которых инициирует конвективную моду теплообмена.

Картина оказалась устойчивой к изменению параметров нагрева. Увеличение плотности теплового потока с поверхности платинового нагревателя не приводит к существенному изменению картины переноса теплоты раствором. Однако, в этом случае удается достичь большей величины перегрева относительно диффузионной спинодали при заданном давлении, см. рис. 4.15. Увеличение длительности нагрева на порядок (с 15 до 180 мс) также качественно не изменило картину теплообмена вплоть до появления признаков макроконвекции, см. рис. 4.16.

Попытки изменить ход кривых нагрева за счет применения ступенчатого нагрева с повышенной мощностью второго импульсного звена оказались успешными лишь частично. Сдвиг температурного "плато" происходил на небольшую величину, непропорциональную приросту рассеиваемой нагревателем мощности, см. рис. 4.17.



Рисунок 4.14 – Результаты импульсного нагрева раствора с содержанием 27 масс.% ППГ-425 в режиме постоянной мощности: а) температурные кривые нагрева: 1 – 100 МПа; 2 – 90 МПа; 3 – 80 МПа; 4 – 70 МПа; 5 – 60 МПа; 6 –

50 МПа; 7 – 40 МПа; 8 – 30 МПа; 9 – 20 МПа; 10 – 10 МПа; б) первая производная температурных кривых по времени: обозначение цветных линий аналогичное; в) вторая производная температурных кривых по времени: обозначение цветных линий аналогичное.



Рисунок 4.15 – Изменение средневзвешенной температуры зонда,

погруженного в раствор с содержанием ППГ-425, равным 27 масс.%, в заданных условиях: 1 - p = 25 МПа, q = 13.7 МВт/м<sup>2</sup>; 2 - p = 30 МПа, q = 13.7МВт/м<sup>2</sup>; 3 - p = 40 МПа, q = 13.7 МВт/м<sup>2</sup>; 4 - p = 25 МПа, q = 9.2 МВт/м<sup>2</sup>; 5 - p = 30 МПа, q = 9.2 МВт/м<sup>2</sup>; 6 - p = 40 МПа, q = 9.2 МВт/м<sup>2</sup>.



Рисунок 4.16 – Результаты нагрева раствора с содержанием 27 масс.% ППГ-425 при увеличении длительности нагрева: а) температурные кривые при различных давлениях: 1 – 5 МПа; 2 – 40 МПа; штриховая линия – предполагаемое место начала проявления макроконвекции; б) Тепловая энергия, поглощенная жидкой средой в ходе нагрева.



Рисунок 4.17 – Результаты нагрева раствора с содержанием 27 масс.% ППГ425 в режиме ступенчатого увеличения мощности: а) температурные кривые нагрева при давлении 5 МПа и заданных значениях мощности второго импульсного звена: 1 – 6.9 Вт; 2 – 7.5 Вт; 3 – 8.1 Вт; 4 – 8.7 Вт; 5 – 9.2 Вт; 6 –
9.8 Вт; 7 – 10.4 Вт; б) температурные кривые нагрева при давлении 40 МПа и заданных значениях мощности второго импульсного звена: обозначение цветных линий аналогичное.

Для оценки эффективности применения водного раствора полипропиленгликоля-425 в качестве теплоносителя необходим переход к энергетической шкале [87]. Количество энергии, поглощаемой жидкой средой в процессе нагрева, может быть рассчитано по следующей формуле:

$$\Delta E = E - E_{w}, \tag{4.21}$$

где  $E = P(t) \cdot t$  – полная энергия, затраченная на нагрев платинового зонда в веществе,  $E_w$  – энергия, затраченная только на нагрев зонда. Методика определения  $E_w$  представлена в главе 3. Сопоставление характеристик теплоотдачи к раствору с содержанием 27 масс.% ППГ-425 с характеристиками теплоотдачи к чистым компонентам (ППГ-425 и воде) было осуществлено путем проведения дополнительного опыта. Суть опыта состоит в нагреве выбранных жидкостей в одинаковых условиях от начальной температуры  $T_0$  до заданного значения  $T_1$ . Выбор значения  $T_1$  соответствовал наибольшему повышению температуры, достигнутому в опытах по нагреву раствора с содержанием 27 масс.% ППГ-425. Из рис. 4.18, построенного по данным экспериментов с раствором и его чистыми компонентами, можно оценить эффект интенсификации теплообмена, вызванный спинодальным случае, величиной, характеризующей распадом. В ЭТОМ усиление коэффициент интенсификации теплообмена, может выступать AF(augmentation factor), определяемый как:

$$AF_i = \frac{E_{dec} - E_i}{E_i},\tag{4.22}$$

где  $E_{dec}$  – тепловая энергия, поглощенная критической смесью в импульсном опыте,  $E_i$  – тепловая энергия, поглощенная веществом "i" в импульсном опыте. Под "i"-ми веществами будем понимать: воду ( $E_{water}$ ), ППГ-425 ( $E_{PPG}$ ) и модельный раствор, не подвергающийся разложению ( $E_{mix}$ ).  $E_{mix}$  определяется следующим образом:

$$E_{mix} = E_{water} \cdot \omega_{water} + E_{PPG} \cdot \omega_{PPG}, \qquad (4.23)$$

где  $\omega_{\text{water}}$  – массовая доля воды в растворе (0.73),  $\omega_{\text{PPG}}$  – массовая доля ППГ-425 в растворе (0.27).

Результаты, полученные при длительностях импульса  $t_1 = 10$  мс и  $t_2 = 15$  мс, представлены на рис. 4.19. Относительная погрешность расчета *AF* составляет 0.4%. Небольшое снижение *AF* с ростом избыточного давления может быть связано со смещением вверх области несовместимости компонентов раствора [86]. Так, уменьшение степени перегрева влечет за собой уменьшение вклада конвективной моды теплообмена, вызванной фазовым разделением раствора. В целом, релаксация неустойчивой однофазной смеси к двухфазному равновесному состоянию сопровождается увеличением теплоотдачи до 80% по отношению к воде, до 130% по отношению к модельной смеси и до 550% по отношению к ППГ-425 в

заданных условиях тепловыделения (*p* = 25 МПа и *t* = 15 мс). Результаты расчета коэффициента теплоотдачи для аналогичных условий представлены в таблице 4.1.



Рисунок 4.18 – Результаты нагрева до заданной температуры *T*<sub>1</sub> критического раствора и отдельных компонентов смеси: а) кривые нагрева: 1 – критической смеси; 2 – воды; 3 – ППГ-425; б) тепловой поток с поверхности нагревателя: обозначение цветных линий аналогичное; в) поглощенная средой тепловая энергия: обозначение цветных линий аналогичное.

Изменяя параметры тепловыделения, можно манипулировать характеристиками переноса теплоты и настраивать их для конкретных задач, в том числе задач, связанных с ограниченным пространством и малым временем тепловыделения [86].

	2	1 11		
Вещество	<i>Q</i> , Вт	<i>S</i> , м <sup>2</sup>	∆ <i>T</i> , ⁰C	<i>к</i> , кВт/(м <sup>2</sup> .ºС)
Критическая	9.49±0.02	$(6.28\pm0.31)\cdot10^{-7}$	260±1	58.09±0.09
смесь				
Вода	5.37±0.02	(6.28±0.31)·10 <sup>-7</sup>	260±1	32.87±0.06
ППГ-425	1.53±0.01	$(6.28\pm0.31)\cdot10^{-7}$	260±1	9.36±0.02

Таблица 4.1 – Результаты расчета коэффициента теплоотдачи.



Рисунок 4.19 – Коэффициент интенсификации  $AF_i$  в зависимости от величины избыточного давления для двух длительностей импульса (10 мс и 15 мс):  $1 - AF_{mix}$ , t = 15 мс;  $2 - AF_{water}$ , t = 15 мс;  $3 - AF_{PPG}$ , t = 15 мс;  $4 - AF_{mix}$ , t = 10 мс;  $5 - AF_{water}$ , t = 10 мс;  $6 - AF_{PPG}$ , t = 10 мс.

Сравнительный анализ интенсивности теплоотдачи может быть также выполнен при соблюдении одинаковых условий нагрева: плотности теплового

потока с поверхности зонда, начальной температуры и длительности импульса. Как отмечалось ранее, см. разд. 3.5, относительный вариант представления результатов является более предпочтительным, т.к. позволяет исключить неопределенность измерения площади поверхности нагревателя и, в итоге, существенно повысить точность метода. Так, на рис. 4.20 представлены температурные кривые нагрева деионизированной воды и раствора с околокритической концентрацией ППГ при различных давлениях. Условия опыта соответствовали следующим параметрам: плотность теплового потока  $q = 13.7 \text{ MBt/m}^2$ , длительность нагрева t = 15 мс, начальная температура  $T_0 = 25^{\circ}$ C. Видно, что в то время, как температура поверхности зонда при нагреве раствора остается практически постоянной, температура поверхности зонда в случае нагрева воды достигает 700°С при p = 25 МПа, что отвечает сверхкритической области на ФД Т-р [77]. На основе полученных данных может быть найдено отношение тепловых сопротивлений сопоставляемых систем при определенных значениях избыточного давления, см. рис. 4.21. Отметим, что величина теплового сопротивления обратно пропорциональна коэффициенту теплоотдачи. При этом, на начальной стадии нагрева отношение  $R_{\text{water}}/R_{\text{mix}}$ , где  $R_{\text{water}}$  – тепловое сопротивление деионизированной воды, R<sub>mix</sub> – тепловое сопротивление раствора с околокритической концентрацией ППГ-425, становится меньше 1. Это связано с тем, что вид температурных зависимостей определяется величиной тепловой активности b, определяемой как  $\sqrt{\rho \cdot c_p \cdot \lambda}$ . Теплопроводность и изобарная теплоёмкость вода/ППГ-425 однофазного бинарного раствора меньше, чем соответствующие величины для воды, согласно измерениям, выполненным сотрудниками лаборатории БПиФК Института теплофизики УрО РАН. По этой причине нагрев двухкомпонентной системы происходит быстрее вплоть до момента начала её фазового разделения. Таким образом, использование смесей, имеющих НКТР, и, в частности, водного раствора ППГ в качестве теплоносителя приводит к существенному замедлению роста температуры «стенки» в режиме кратковременного теплового воздействия постоянной мощности за счёт кратного роста коэффициента теплоотдачи, вызванного механизмом спинодального распада.



Рисунок 4.20 – Сопоставление кривых нагрева в режиме *P*(*t*) = *const*: 1 – околокритической смеси; 2 – воды; цифры – значение давления в МПа.



Рисунок 4.21 – Изменение отношения теплового сопротивления околокритической смеси к тепловому сопротивлению воды с течением в заданных условиях тепловыделения (см. рис. 4.20) при различных давлениях: 1 – 25 МПа; 2 – 30 МПа; 3 – 40 МПа.

#### Глава 5. Теоретическая интерпретация экспериментальных результатов

В ходе теоретической интерпретации экспериментальных результатов учитывался тот факт, что капли (или домены) двух жидких фаз, образующиеся и растущие в растворе, перегретом по отношению к бинодали жидкостьжидкость, возникают в поле градиента температуры. Эти капли переносятся из более холодной области в более горячую ввиду уменьшения поверхностного натяжения с ростом температуры. Из-за низкой сжимаемости раствора остальная часть жидкости будет двигаться в противоположном направлении. Когда капли становятся достаточно большими, в это движение вовлекается вся жидкость, прилегающая к зонду, см. рис. 5.1 [85].



Рисунок 5.1 – Движение капель жидкой фазы при спинодальном распаде.

В процессе перегрева раствора относительно бинодали жидкостьжидкость наиболее естественным механизмом релаксации является зарождение и рост капель двух жидких фаз. Интенсивность процесса возрастает по мере приближения к диффузионной спинодали. При углублении в область неустойчивых состояний основным механизмом становится спинодальный распад. В этом случае структурными элементами являются домены новых фаз. Чтобы не усложнять описание модели, сохраним термин "капли" для начальной стадии формирования доменов. Оценим скорость капли в растворе. Для простоты будем считать, что капля сферическая и состоит из чистой жидкости первого (или второго) компонента. Пусть существует градиент температуры dT/dr вблизи проволочного зонда. В этом поле находится капля радиусом *R*. Характерная разность температур для этой капли будет определяться как:

$$\Delta T_{R} = 2R \frac{dT}{dr}.$$
(5.1)

Этой разности соответствует изменение коэффициента поверхностного натяжения, определяемое как:

$$\Delta \sigma = \frac{d\sigma}{dT} \cdot \Delta T = \frac{d\sigma}{dT} \cdot 2R \frac{dT}{dr}.$$
(5.2)

Поскольку коэффициент поверхностного натяжения уменьшается с ростом температуры, то на дальней от зонда стороне капли он будет больше, чем на ближней. Оценим силу, действующую на каплю:

$$F = \Delta \sigma \cdot 2\pi R = \frac{d\sigma}{dT} \cdot 4\pi R^2 \frac{dT}{dr}.$$
 (5.3)

Эта сила приближенно равна силе вязкого трения, возникающего при движении:

$$\frac{d\sigma}{dT} \cdot 4\pi R^2 \frac{dT}{dr} = 6\pi\eta R\upsilon.$$
(5.4)

Такое предположение сделано на основе того, что вязкостное время много меньше остальных характерных времен. Таким образом, при движении капли её скорость успевает установиться примерно постоянной. Покажем это:

$$t_{\eta} = \frac{m}{6\pi\eta R}.$$
(5.5)

Для воды и радиуса капли, равного 10 мкм, получим, что  $t_{\eta}=10^{-4}$  с.

Выразим скорость движения капли из (5.4):

$$\upsilon = \frac{d\sigma}{dT} \cdot \frac{2R}{3\eta} \cdot \frac{dT}{dr}.$$
(5.6)

Тогда, плотность конвективного потока тепла будет определяться по следующей формуле:

$$j_{conv} = \rho c_{p} \Delta T \upsilon = \rho c_{p} \Delta T \frac{d\sigma}{dT} \cdot \frac{2R}{3\eta} \cdot \frac{dT}{dr}.$$
(5.7)

Найдем, закон роста капли в зависимости от степени пересыщения. Рассмотрим образование капли в растворе преимущественно из молекул первого компонента (рассмотрение роста капель из второго компонента аналогично). Равновесная концентрация первого компонента у поверхности капли с радиусом *R* является следствием формулы Лапласа:

$$n_{0R} = n_{0x} + \frac{2\sigma}{kTR}, \qquad (5.8)$$

где  $n_{0\infty}$  - концентрация насыщения молекул первого компонента вдали от капли.

Рассмотрим изменение объема капли за счет приходящих в нее за счет диффузии частиц первого компонента:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = 4\pi R^2 \cdot \frac{1}{n_1} \cdot D_{12} \cdot \frac{\partial n}{\partial r}\Big|_{r=R}.$$
(5.9)

Здесь *n*<sub>1</sub> – размерная концентрация (числовая плотность) молекул первого компонента внутри капли, *D*<sub>12</sub> – коэффициент диффузии. Смысл левой и правой частей в этом выражении – изменение объема капли в единицу времени за счет прихода в нее молекул первого компонента.

Определим зависимость концентрации от координат в пространстве вокруг капли. Будем считать, что капля растет настолько медленно, что будет успевать устанавливаться стационарное распределение концентрации окружающих молекул. Характерное время установления стационарной концентрации (диффузионное время) можно оценить по следующей формуле:

$$t_D = \frac{R^2}{D_{12}}.$$
 (5.10)

Стационарное уравнение диффузии имеет вид:

$$D_{12} \cdot \Delta n = D_{12} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dn}{dr} \right) = 0.$$
 (5.11)

Решая уравнение (5.11) в сферических координатах, получим уравнение для радиуса капли:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{B}{R} \cdot \left(\frac{1}{R_k} - \frac{1}{R}\right),\tag{5.12}$$

где  $B = \frac{2D_{12}\sigma}{kTn_1}$ ,  $R_k = \frac{2\sigma}{kT \cdot (n_{\infty} - n_{0\infty})}$ . Разность  $(n_{\infty} - n_{0\infty})$  характеризует

пересыщение раствора. При  $R > R_k$  капля растет, а при  $R < R_k$  она растворяется.

Введем характерное тепловое время – время установления квазистационарного распределения температуры вблизи зонда:

$$t_T = \frac{R_p^2}{\chi}.$$
(5.13)

Для воды получим, что  $t_{\rm T}=7\cdot10^{-4}$  с. Т.к.  $t_{\eta} < t_{\rm T} < t$  (где t – характерное время опыта), то можно считать, что распределение температуры вблизи зонда устанавливается сравнительно быстро. В этом поле температур и движутся капли. Таким образом, можно считать, что пересыщение остается практически постоянным.

Для случая *R* << *R*<sub>k</sub> получим следующее выражение для радиуса капли:

$$R = \sqrt{R_0^2 + \frac{2Bt}{R_k}}.$$
 (5.14)

Величина  $R_0$  представляет собой радиус капли в начальный момент времени. Спинодальный распад – это фазовый переход второго рода, т.е. этот процесс не требует образования критического зародыша и происходит во всей системе одновременно. В этом случае, под  $R_0$  можно понимать размер молекулы, поскольку рассматриваются капли, размер которых гораздо больше молекулярного размера. Таким образом, первым слагаемым под корнем можно пренебречь. В результате, уравнение (5.14) примет следующий вид:

$$R = \sqrt{\frac{2Bt}{R_k}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (n_x - n_{0x}) \cdot D_{12} \cdot t}{n_1}} = \sqrt{2D_{12}t\tau} \sim \sqrt{t}$$
(5.15)

Величина  $\tau = \frac{n_{x} - n_{0x}}{n_{1}}$  может рассматриваться как движущая сила роста капель, которая остается практически постоянной. Рассмотрение роста доменов второго компонента аналогично. В равновесии рост прекращается. Для больших пересыщений эта величина может быть порядка или меньше единицы.

Рассмотрим отношение конвективного потока к потоку, создаваемому за счет теплопроводности (число Нуссельта):

$$\frac{j_{conv}}{j_{cond}} = \frac{\rho c_p \Delta T \frac{d\sigma}{dT} \cdot \frac{2R}{3\eta} \cdot \frac{dT}{dr}}{\lambda \cdot \frac{dT}{dr}} = \rho c_p \Delta T \frac{d\sigma}{dT} \frac{2R}{3\lambda\eta} = \Delta T \frac{d\sigma}{dT} \frac{2R}{3\eta\chi}.$$
(5.16)

Полученное выражение по виду практически совпадает с числом Марангони [85]. Подставив уравнение (5.15) в (5.16), получим:

$$\frac{j_{conv}}{j_{cond}} = \Delta T \frac{d\sigma}{dT} \frac{2\sqrt{2D_{12}t\tau}}{3\eta\chi} = A\Delta T \sqrt{t} , \qquad (5.17)$$

где  $A = \frac{d\sigma}{dT} \frac{2\sqrt{2D_{12}\tau}}{3\eta\chi}.$ 

При малых *t* отношение тепловых потоков будет мало, т.к. капли маленькие, и сила, действующая на них, мала. На больших временах вклад конвективного потока становится велик.

Построим график зависимости температуры проволочного зонда от времени. Для этого запишем уравнение баланса энергии для нагревателя:

$$\rho c_{p} V \frac{dT}{dt} = -(j_{cond} + j_{conv})S + q_{v}V, \qquad (5.18)$$

где V, S – объем и площадь поверхности проволочного зонда,  $q_V$  – источник тепла. Для плотности кондуктивного потока теплоты можно записать следующее уравнение:

$$j_{cond} = \lambda \cdot \frac{T - T_0}{\delta}, \qquad (5.19)$$

где  $T_0$  – температура вдали от зонда,  $\delta$  - характерная длина теплопроводности. Эта длина может быть записана следующим образом:  $\delta = \sqrt{\chi t}$ . В результате получим следующее выражение:

$$\frac{dT}{dt} = -\left(\chi \frac{T - T_0}{\sqrt{\chi t}}\right) \cdot \left(1 + A \cdot (T - T_0) \cdot \sqrt{t}\right) \cdot \frac{2}{R_p} + \frac{q_v}{\rho c_p}.$$
(5.20)

Введем безразмерные переменные:  $t = \frac{R_p^2}{\chi}t'$ ,  $T = T_{\kappa p} \cdot T'$ ,  $B' = \frac{q_v \cdot R_p^2}{\lambda \cdot T_{\kappa p}}$ ,

 $A' = T_{\kappa p} \frac{d\sigma}{dT} \frac{2\sqrt{2D_{12}\tau}}{3\eta\chi} \cdot \frac{R_p}{\sqrt{\chi}}.$  Безразмерное время фактически совпадает с числом

Фурье. Уравнение (5.20) сводится к следующему выражению:

$$\frac{dT'}{dt'} = -2\left(\frac{T'-1}{\sqrt{t'}}\right) \cdot (1 + A' \cdot (T'-1) \cdot \sqrt{t'}) + B'.$$
(5.21)

Начальное условие: *T*<sup>\*</sup>(0) = 1. Результаты численного решения представлены на рис. 5.2-5.3.

Оценим отношение тепловых потоков из уравнения (5.16). Для водного раствора пропиленгликоля-425 при длительности нагрева 10 мс получим:  $\frac{j_{conv}}{j_{cond}} = 60$  при  $\tau = 1$  и  $\frac{j_{conv}}{j_{cond}} = 42$  при  $\tau = 0.5$ . Учет вязкости ППГ, вероятно, приведет к уменьшению этой величины. Однако, ясно, что конвективный поток существенно больше, чем поток, создаваемый за счет теплопроводности. Изменение отношения тепловых потоков в зависимости от безразмерного времени представлено на рис. 5.4.

Результаты решения уравнения (5.21) при подстановке мощности тепловыделения в виде ступенчатой функции представлены на рис. 5.5.

Безразмерные кривые нагрева платинового нагревателя с учетом изменения свойств жидкости при увеличении избыточного давления приобретают вид, представленный на рис. 5.6.



Рисунок 5.2 – Зависимость безразмерной температуры проволочного зонда от безразмерного времени (числа Фурье) при различных *A*' и *B*': a) *A*' = 1 и *B*' = 1: штриховая линия – нагрев в простой жидкости; б) *A*' = 300 и *B*' = 1.5:

штриховая линия – нагрев в простой жидкости.



Рисунок 5.3 – Сопоставление результатов опыта с результатами расчета при *q* = 13.7 MBт/м<sup>2</sup>: 1 – расчетная кривая для воды; 2 – экспериментальная кривая для воды; 3 – экспериментальная кривая для критической смеси; 4 – расчетная кривая для критической смеси.



Рисунок 5.4 – Отношение полного потока теплоты при наличии конвективной составляющей к потоку только за счет теплопроводности в зависимости от числа Фурье.



Рисунок 5.5 – Характерный вид безразмерных кривых нагрева в режиме ступенчатого увеличения мощности при заданных значениях мощности второго импульсного звена: 1 – 6.9 Вт; 2 – 7.5 Вт; 3 – 8.1 Вт; 4 – 8.7 Вт; 5 – 9.2 Вт.



Рисунок 5.6 – Характерный вид безразмерных кривых нагрева при различных значениях избыточного давления: 1 – 1 МПа; 2 – 100 МПа.

Учёт изменения свойств раствора с ростом температуры и давления при численном решении уравнения теплового баланса для нагревателя является нетривиальной задачей, т.к. оказалось, что эти свойства изучены крайне мало. Так, автором диссертационной работы была найдена только одна статья [88], посвященная определению плотности околокритической смеси в диапазоне температур от 5.2 до 75.2°C. В связи с этим, сотрудниками лаборатории быстропротекающих процессов и физики кипения Института теплофизики УрО РАН было выполнено исследование, посвященное определению коэффициентов теплопроводности (метод импульсного нагрева проволочного зонда) температуропроводности (метод лазерной вспышки) И околокритического раствора. В таблице 5.1 представлены результаты, полученные м.н.с. Галкиным Дмитрием Алексеевичем и с.н.с Богатищевой Натальей Сергеевной, соответственно. Экстраполяция данных В неисследованную область температур и давлений осуществлялась на основе результатов для воды, представленных в справочнике [89]. Выбранный подход

обусловлен тем обстоятельством, что данный компонент составляет большую часть исследуемого раствора (0.73 массовых долей).

Коэффициент теплопроводности		Коэффициент		
		температуропроводности		
T, °C	λ, Вт/(м·К)	T, °C	χ, m <sup>2</sup> /c	
23.2	0.419	30	1.24.10-7	
24.6	0.423	35	1.26.10-7	
29.8	0.421	40	1.27.10-7	
34.5	0.427	45	1.28.10-7	
39.5	0.429			
44.6	0.435			

Таблица 5.1 – Результаты измерения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности.

Таким образом, в рамках сформулированной модели получена зависимость температуры зонда от времени нагрева. Расчетные кривые имеют качественное согласование с экспериментальными данными, в том числе при изменении величины избыточного давления и электрической мощности, рассеиваемой с поверхности нагревателя. В частности, модель предсказывает формирование температурного "плато" как характерного признака релаксации нестабильной смеси через механизм спинодального распада в заданных условиях опыта.

Уточним, что модель описывает раннюю стадию фазового разделения. На этом этапе основным считается диффузионный механизм роста доменов, т.е. возможность их слияния не учитывается. Это предположение косвенно подтверждается гладкостью экспериментальных кривых T(t). При наличии коллективных явлений их вид существенно изменяется [76, 83-84].

Значительное увеличение теплового потока к не вполне устойчивому и неустойчивому раствору может быть связано с движением капель в поле градиента температуры, что аналогично эффекту Марангони. Марангониподобные эффекты движения капель при фазовом разделении ранее изучались как экспериментально, так и на основе компьютерных моделей. В одной из работ [90] было проведено численное моделирование движения смеси и отдельных капель при наличии градиента температуры в канале. В другой работе [91] наблюдалось хаотическое движение растущих капель, возникающее в результате спинодального распада. С современными работами, посвященными исследованию влияния термокапиллярных сил на тепло- и массоперенос в жидкостях, заинтересованный читатель может ознакомиться, пройдя по ссылкам [92-96]. В то же время, эффект Марангони, возникающий при импульсном нагреве, когда капли находятся под действием значительного температурного градиента и не успевают вырасти до достаточно больших размеров, ранее не изучался.

#### Заключение

В рамках диссертационной работы было выполнено систематическое исследование теплоотдачи К раствору, имеющему ограничение ПО совместимости компонентов. Впервые в исследование была вовлечена область неустойчивых состояний, перегретых относительно диффузионной спинодали. Его осуществление предусматривало перевод аппаратуры и методики измерения в масштаб малых характерных времен нагрева (0.4-180) мс), размеров (~10<sup>-5</sup> м) и больших плотностей теплового потока (до 15 MBт/м<sup>2</sup>). На основе обработки первичных данных импульсного опыта обнаружена пороговая интенсификация теплообмена при углублении в область неустойчивых состояний. Полученные результаты убедительны, поскольку основаны на анализе первичных данных опыта. Они имеют практическое значение для развития научно-технологического комплекса в условиях новых вызовов, свойственных области конструирования и внедрения эффективных и экономически выгодных теплообменных устройств.

По мнению автора, основным итогом исследования является факт осуществления перегрева раствора с НКТР относительно диффузионной спинодали и выделения температурно-временных условий начала его распада. До сегодняшнего дня в литературных источниках фактически отсутствовали данные об исследованиях, выполненных в области неустойчивости раствора. Метод. использованный В настоящей работе, позволил изучить характеристики переноса тепла в этой области, которая ранее была недоступна для рассмотрения ввиду технических и методических трудностей. Анализ температурных кривых позволил выяснить характерные черты теплоотдачи к раствору вода/полипропиленгликоль-425 в широком диапазоне температур и давлений, вплоть до 800°С и 100 МПа, соответственно. Существенным этапом исследования является разработанная теоретическая модель, поясняющая характерные черты переноса тепла растворов с НКТР в условиях кратковременного нагрева. Результаты численного моделирования имеют

качественное согласование с результатами, полученными в серии опытов, что говорит о непротиворечивости выбора концепции, заложенной в модели.

#### Сформулируем основные результаты исследования:

1. Проведены опыты по определению положения линии равновесия жидкость-жидкость раствора вода/полипропиленгликоль-425 методом точек помутнения. На основе полученных данных выполнена оценка положения диффузионной спинодали с помощью теории регулярного раствора и теории Флори-Хаггинса. Построена фазовая диаграмма раствора в координатах температура-концентрация.

2. В опытах по управляемому импульсному нагреву проволочного нагревателя удалось добиться перегрева водного раствора ППГ-425 на сотни градусов относительно линии равновесия жидкость-жидкость и/или диффузионной спинодали. Показаны существование кратковременных состояний раствора и измеримость его свойств в области неустойчивых состояний. Теплофизические свойства жидкой системы при переходе в область не вполне устойчивых и неустойчивых состояний в условиях малых характерных времен нагрева и размеров изменяются непрерывно.

3. Исследована теплоотдача к системе с НКТР в двух режимах тепловыделения. Обнаружен эффект формирования температурного "плато" в режиме постоянной мощности, рассеиваемой с поверхности нагревателя, для систем с содержанием 20-30 масс.% ППГ-425. Изменение внешних факторов (увеличение плотности теплового потока с поверхности нагревателя, длительности импульса, переход в режим ступенчатого нагрева) не приводит к существенному изменению картины переноса теплоты растворами.

4. Процесс релаксации однофазного неустойчивого раствора в двухфазное стабильное состояние условно можно разделить на три стадии:

- диффузионная стадия, на которой происходит ухудшение теплоотдачи из-за появления границ раздела жидких фаз разного состава;

- конвективная стадия, сопровождающаяся усилением теплообмена за счет движения доменов разных фаз в поле градиента температуры;

- гравитационная стадия, на которой начинает играть роль сила тяжести.

5. Продемонстрирована перспектива применения растворов с НКТР в качестве теплоносителей в процессах с мощным тепловыделением в условиях ограниченного пространства и малого времени нагрева. В кратковременных опытах распад водного раствора полипропиленгликоля-425 сопровождается увеличением теплоотдачи до 80% по сравнению с водой, до 130% по сравнению с модельной смесью, не претерпевающей распада, и до 550% по сравнению с ППГ-425 в заданных условиях тепловыделения.

6. Разработана теоретическая модель, которая предсказывает формирование температурного "плато" при распаде нестабильной смеси через спинодального распада В режиме постоянной мощности механизм тепловыделения. Модель описывает раннюю стадию доменообразования. На этом этапе основным считается диффузионный механизм роста доменов, т.е. возможность их слияния не учитывается. Согласно модели значительное увеличение теплового потока к не вполне устойчивому и неустойчивому раствору связано с движением капель в поле градиента температуры, что аналогично эффекту Марангони. Эффект Марангони, возникающий при импульсном нагреве, когда капли находятся под действием значительного температурного градиента и не успевают вырасти до достаточно больших размеров, ранее не изучался.

### Перспективы дальнейшей разработки темы.

Подводя итог, укажем основные направления, по которым планируется развивать настоящую работу. Одно из направлений берет за основу выяснение характерных черт процесса разделения фаз перегретых растворов с НКТР, как класса жидкостей, в условиях кратковременного теплового воздействия, в том числе, с использованием высокоскоростной видеосъёмки. Второе направление связано с развитием теоретической модели, представленной в диссертационном исследовании. На данный момент существует ряд факторов, которые необходимо учесть для более точного описания наблюдаемых процессов. В первую очередь, речь идет об учете кратковременного ухудшения теплоотдачи в результате образования границ раздела фаз разного состава и наличия перегрева относительно диффузионной спинодали.

Необходимо также отметить, что на данный момент фактически отсутствуют данные о теплофизических свойствах растворов с ограниченной областью совместимости компонентов в широком диапазоне температур и давлений, включая область не вполне устойчивых и неустойчивых состояний. Поиск данной информации, в том числе, на основе первичных данных импульсного опыта, позволит повысить точность результатов теоретических выкладок.

## Список сокращений и условных обозначений

T(t) – температура платинового зонда, °C;

*P*(*t*) – электрическая мощность, рассеиваемая с поверхности нагревателя,
 Вт;

I(t) – сила тока, протекающего через нагреватель, А;

U(t) – падение напряжения на проволочном зонде, В;

q(t) – плотность теплового потока с поверхности нагревателя,  $BT/M^2$ ;

 $P_{\rm Pt}(t)$  – доля мощности, затрачиваемая на нагрев проволочного зонда, Вт;

*d* – диаметр зонда, м;

*l* –длина зонда;

 $\Delta T$  – температурный напор, °C;

 $R_{\lambda}$  – тепловое сопротивление, °C·м<sup>2</sup>/Вт;

 $T_{\phi p}$  – температура фазового разделения, °C;

*µ* – химический потенциал, Дж/моль;

*x*<sub>i</sub> – мольная доля і-го компонента;

 $T_{\rm кp}$  – критическая температура растворения, °C;

 $\omega_{\rm кр}$  – критическая концентрация, масс.%;

 $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Bт/(м·K);

 $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;

 $\kappa$  – коэффициент теплоотдачи, Bт/(м<sup>2</sup>·K);

 $c_{\rm p}$  – изобарная теплоемкость, Дж/(кг.°С);

*t* – характерное время опыта, с;

*p* – давление, МПа;

 $T_0$  – начальная температура, °С;

*R*<sup>0</sup> – начальное сопротивление зонда, Ом;

*E* – полная энергия, затраченная на нагрев платинового зонда в веществе, мДж;

*E*<sub>w</sub> – энергия, затраченная только на нагрев зонда, мДж;

Δ*E* – количество энергии, поглощаемой жидкой средой в процессе нагрева, мДж;

*АF* – коэффициент интенсификации;

Q – тепловой поток, Вт;

S – площадь поверхности зонда, м<sup>2</sup>;

V – объем зонда, м<sup>3</sup>;

*R* – радиус капли, м;

 $R_{\rm p}$  – радиус зонда, м;

 $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения, Н/м;

 $\chi$  – коэффициент температуропроводности, м<sup>2</sup>/с;

 $t_{\eta}$  – вязкостное время, с;

 $t_{\rm T}$  – тепловое время, с;

 $t_{\rm D}$  – диффузионное время, с;

*v* – средняя скорость роста капли, м/с;

 $\eta$  – коэффициент динамической вязкости, Па·с;

 $n_{\infty}$  – концентрация молекул первого компонента вдали от капли,  $1/m^3$ ;

 $n_{0\infty}$  – концентрация насыщения молекул первого компонента вдали от капли,  $1/m^3$ ;

 $n_{0R}$  – равновесная концентрация первого компонента у поверхности капли с радиусом *R*, 1/м<sup>3</sup>;

 $n_1$  – концентрация молекул первого компонента внутри капли,  $1/M^3$ ;

 $j_{\text{conv}}$  – плотность конвективного потока тепла, Вт/м<sup>2</sup>;

 $j_{cond}$  – плотность кондуктивного потока тепла,  $BT/M^2$ ;

 $D_{12}$  – коэффициент взаимной диффузии, м<sup>2</sup>/с;

т – безразмерное пересыщение;

 $\delta$  - характерная длина теплопроводности, м.
## Список литературы

- Kadam S. T., Kumar R. Twenty first century cooling solution: Microchannel heat sinks // International Journal of Thermal Sciences. – 2014. – T. 85. – C. 73-92.
- Smakulski P., Pietrowicz S. A review of the capabilities of high heat flux removal by porous materials, microchannels and spray cooling techniques // Applied thermal engineering. – 2016. – T. 104. – C. 636-646.
- Li S. et al. A state-of-the-art overview on the developing trend of heat transfer enhancement by single-phase flow at micro scale // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – T. 143. – C. 118476.
- Benther J. D. et al. Heat transfer during multiple droplet impingement and spray cooling: Review and prospects for enhanced surfaces // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2021. – T. 178. – C. 121587.
- Krishan G., Aw K. C., Sharma R. N. Synthetic jet impingement heat transfer enhancement–a review // Applied Thermal Engineering. – 2019. – T. 149. – C. 1305-1323.
- Castanet G. et al. The Leidenfrost transition of water droplets impinging onto a superheated surface // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2020. – T. 160. – C. 120126.
- Володин О. А., Печеркин Н. И., Павленко А. Н. Интенсификация теплообмена при кипении и испарении жидкостей на модифицированных поверхностях // Теплофизика высоких температур. – 2021. – Т. 59. – №. 2. – С. 280-312.
- Jung S. Y., Park H. Experimental investigation of heat transfer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluid in a microchannel heat sink // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2021. – T. 179. – C. 121729.
- Ali A. M. et al. Thermo-hydraulic performance of a circular microchannel heat sink using swirl flow and nanofluid // Applied Thermal Engineering. – 2021. – T. 191. – C. 116817.
- Heidarshenas A. et al. Experimental investigation of heat transfer enhancement using ionic liquid-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid nanofluid in a cylindrical microchannel heat sink // Applied Thermal Engineering. – 2021. – T. 191. – C. 116879.
- 12. Kirschman R. GaN Based Transistors for High Temperature Applications. 1999.
- 13. Imre A. R., Kraska T. Stability limits in binary fluids mixtures // The Journal of chemical physics. 2005. T. 122. №. 6. C. 064507.

- 14. Rutin S. B., Skripov P. V. Comments on "the apparent thermal conductivity of liquids containing solid particles of nanometer dimensions: a critique"(Int. J. Thermophys. 36, 1367 (2015)) // International Journal of Thermophysics. 2016. T. 37. №. 10. C. 1-6.
- Kandlikar S. G. Fundamental issues related to flow boiling in minichannels and microchannels // Experimental Thermal and Fluid Science. – 2002. – T. 26. – №. 2-4. – C. 389-407.
- 16. Wang H. et al. A review on recent heat transfer studies to supercritical pressure water in channels // Applied Thermal Engineering. – 2018. – T. 142. – C. 573-596.
- 17. Скрипов В. П., Скрипов А. В. Спинодальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // Успехи физических наук. 1979. Т. 128. №. 6. С. 193-231.
- 18. Тагер А. А. Основы учения о растворах неэлектролитов // Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. унта. 1993.
- 19. Вшивков С. А., Адамова Л. В., Сафронов А. П. Термодинамика полимерных систем. 2011.
- 20. Gat S., Brauner N., Ullmann A. Heat transfer enhancement via liquid–liquid phase separation // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2009. T. 52. №. 5-6. C. 1385-1399.
- 21. Shem-Tov I. et al. Enhancement of forced convection heat transfer in mini and micro channels by liquid-liquid phase separation of lower critical solution temperature systems // International Heat Transfer Conference Digital Library. Begel House Inc., 2018.
- Farisè S. et al. Heat transfer enhancement by spinodal decomposition in micro heat exchangers // Experimental thermal and fluid science. 2012. T. 42. C. 38-45.
- Poesio P., Lezzi A. M., Beretta G. P. Evidence of convective heat transfer enhancement induced by spinodal decomposition // Physical Review E. – 2007. – T. 75. – №. 6. – C. 066306.
- 24. Ullmann A., Poesio P., Brauner N. Enhancing heat transfer rates by inducing liquid-liquid phase separation: applications and modeling // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. 2015. T. 3. №. 1.
- 25. Xing W. et al. Advancing micro-scale cooling by utilizing liquid-liquid phase separation //Scientific reports. 2018. T. 8. №. 1. C. 1-10.
- 26. Xing W. et al. Liquid/liquid phase separation heat transfer at the microscale // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2017. T. 107. C. 53-65.
- 27. Xing W. et al. Liquid-liquid phase separation heat transfer in advanced micro structure // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2018. T. 127. C. 989-1000.

- 28. Goldburg W. I. et al. Spinodal decomposition in a binary liquid mixture // The Journal of Chemical Physics. 1978. T. 68. №. 2. C. 484-494.
- 29. Imre A. R. et al. Semiempirical method for the prediction of the theta (Lower Critical Solution Temperature) in Polymer Solutions // Industrial & engineering chemistry research. 2004. T. 43. №. 1. C. 237-242.
- 30. Molin D., Mauri R. Enhanced heat transport during phase separation of liquid binary mixtures // Physics of Fluids. 2007. T. 19. №. 7. C. 074102.
- 31. Molin D., Mauri R. Spinodal decomposition of binary mixtures with composition-dependent heat conductivities // Chemical engineering science. - 2008. - T. 63. - №. 9. - C. 2402-2407.
- 32. Вшивков С. А. Фазовые переходы и структура полимерных систем. 2017.
- 33. Рютин С. Б. Установка для исследования нестационарного теплообмена в жидких средах // Приборы и техника эксперимента. 2021. №. 5. С. 152-155.
- 34. Рютин С. Б. Исследование теплопереноса в перспективных теплоносителях при мощном тепловом воздействии : Дисс. к.ф.-м.н. / С. Б. Рютин. – Екатеринбург: УрФУ, 2015. – 118 с.
- 35. Rutin S. B. Voltage-controlled precision electronic power regulator // Review of Scientific Instruments. 2021. T. 92. №. 12. C. 124708.
- 36. Rutin S. B., Skripov P. V. Investigation of not fully stable fluids by the method of controlled pulse heating. 1. Experimental approach // Thermochimica Acta. 2013. T. 562. C. 70-74.
- 37. Теплофизическая научная школа в Екатеринбурге // Вестник УрО РАН. №1(7), 2004.
- 38. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1972.
- Ильина Е. Б. и др. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. – 2016.
- 40. Вшивков С. А. Фазовые переходы и структура полимерных систем. 2017.
- 41. Скрипов В.П. Теплоемкость жидких двойных смесей в критической области расслаивания : Дисс. к.ф.-м.н. / В. П. Скрипов. Москва: МГУ, 1953. 177 с.
- 42. Тагер А. А., Адамова Л. В. Объемы смешения жидкостей и их значение для современной теории растворов // Успехи химии. 1980. Т. 49. №. 4. С. 618-636.
- 43. Тагер А. А., Аникеева А. А., Андреева В. М., Гумарова Т. Я., Черноскутова Л. А. Фазовое равновесие и светорассеяние растворов полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1968. №. 7. С. 1661-1671.

- 44. Семенченко В. К. Фазовые переходы 2-го рода и критические явления.
  3. Теплоемкость жидких бинарных смесей в критической области расслаивания // Журнал физической химии. 1951. Т. 25. № 3. С. 362-368.
- 45. Семенченко В. К. Фазовые переходы II рода и критические явления // Журнал физической химии. 1947. Т. 21. № 12. С. 1461-1469.
- 46. Скрипов В. П. Фазовые переходы 2-го рода и критические явления. 5. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем // Журнал физической химии. 1955. Т. 29. № 1. С. 174-184.
- 47. Pittois S. et al. Thermal conductivity and thermal effusivity near the critical point of binary liquid mixtures by means of a photopyroelectric technique // Proceedings of the 27th International Thermal Conductivity Conference, October 26-29, 2003, Knoxville, TN, USA. DEStech Publications, Inc.; Lancaster, Pennsylvania USA, 2005. T. 27. C. 164.
- 48. Скрипов В. П. К вопросу о теплоемкости растворов // Журнал физической химии. 1955. Т. 29. № 9. С. 1634-1639.
- 49. Иванов Д. Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. Физматлит, 2003.
- 50. Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей. МГУ, 1970.
- 51. Герц И. Г., Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности вблизи критических точек жидких бинарных систем // Журнал физической химии. 1956. Т. 30. № 11. С. 2424.
- 52. Амирханов Х. И., Адамов А. П. Теплопроводность двуокиси углерода вдоль пограничной кривой и в области критического состояния // Теплоэнергетика. 1963. №. 7. С. 77-82.
- 53. Friend D. G., Roder H. M. The thermal conductivity surface for mixtures of methane and ethane // International journal of thermophysics. 1987. T. 8. №. 1. C. 13-26.
- 54. Michels A., Sengers J. V., Van der Gulik P. S. The thermal conductivity of carbon dioxide in the critical region: II. Measurements and conclusions // Physica. 1962. T. 28. №. 12. C. 1216-1237.
- 55. Needham D. P., Ziebland H. The thermal conductivity of liquid and gaseous ammonia, and its anomalous behaviour in the vicinity of the critical point // International Journal of Heat and Mass Transfer. 1965. T. 8. №. 11. C. 1387-1414.
- 56. Голубев И. Ф., Соколова В. П. Теплопроводность аммиака при различных температурах и давлениях // Теплоэнергетика. 1964. №. 9.
- 57. Mensah-Brown H., Wakeham W. A. Thermal conductivity of water and 2-nbutoxyethanol and their mixtures in the temperature range 305–350 K at

pressures up to 150 MPa // International journal of thermophysics. – 1995. – T. 16. – No. 1. – C. 237-244.

- 58. Sakonidou E. P., Van den Berg H. R., Ten Seldam C. A., & Sengers J. V. Finite thermal conductivity at the vapor-liquid critical line of a binary fluid mixture // Physical Review E. 1997. T. 56. №. 5. C. R4943.
- 59. Абдулагатов И. М., Скрипов П. В. Термодинамические и транспортные свойства сверхкритических флюидов. Часть 2. Транспортные свойства (обзор) // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т. 15. – №. 4. – С. 3-28.
- 60. Скрипов В. П. Не вполне равновесные системы термодинамический аспект // Расплавы. 1994. №. 3. С. 3-16.
- 61. Скрипов В. П., Синицын Е. Н. Опыты с перегретой жидкостью // Успехи физических наук. 1964. Т. 84. №. 12. С. 727-729.
- 62. Skripov P. V., Skripov A. P. The phenomenon of superheat of liquids: in memory of Vladimir P. Skripov // International Journal of Thermophysics. 2010. T. 31. №. 4. C. 816-830.
- 63. Скрипов В. П., Синицын Е. Н., Павлов П. А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат. 1980. С. 208.
- 64. Ермаков Г. В. Термодинамические свойства и кинетика вскипания перегретых жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН. 2002. С. 271.
- 65. Виноградов В. Е., Синицын Е. Н., Скрипов В. П. Достижимый перегрев жидкого хлора. // Журнал физической химии. 1977. Т. 51. №. 10. С. 2704.
- 66. Павлов П. А., Скрипов В. П. Вскипание жидкости при импульсном нагреве. 1. Методика эксперимента с тонкими проволочками // Теплофизика высоких температур. – 1965. – Т. 3. – №. 1. – С. 109-114.
- 67. Никитин Е. Д., Павлов П. А., Попов А. П. Достижимый перегрев и критические параметры полиэтилсилоксанов // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26. №. 6. С. 1090-1093.
- 68. Никитин Е. Д., Павлов П. А., Попов А. П. Спонтанное вскипание и критические параметры водных растворов пероксида водорода // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. №. 3. С. 508-512.
- 69. Никитин Е. Д. Критические свойства термонестабильных веществ: методы измерений, некоторые результаты, корреляции // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. №. 2. С. 322-337.
- 70. Wismer K. L. The pressure-volume relation of super-heated liquids // The Journal of Physical Chemistry. 2002. T. 26. №. 4. C. 301-315.
- Башкатов Н. В. Термические и калорические свойства перегретых жидкостей : Дисс. к.ф.-м.н. / Н. В. Башкатов. – Свердловск: УПИ, 1984. – 131 с.

- 72. Исмагилов Р. Г., Ермаков Г. В. Скорость звука в некоторых перегретых органических жидкостях // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. №. 4. С. 677-682.
- Голубев И. Ф., оглы Агаев Н. А. Вязкость предельных углеводородов. Азернешр, 1964.
- 74. Kestin J., Sokolov M., Wakeham W. Theory of capillary viscometers // Applied scientific research. 1973. T. 27. №. 1. C. 241-264.
- Буланов Н.В., Скрипов В.П. Измерение вязкости перегретых жидкостей при повышенных давлениях // Инженерно-физический журнал. – 1975. – Т. 29. – С. 1074.
- 76. Rutin S. B., Igolnikov A. A., Skripov P. V. High-power heat release in supercritical water: insight into the heat transfer deterioration problem // Journal of Engineering Thermophysics. – 2020. – T. 29. – №. 1. – C. 67-74.
- 77. Skripov P. V., Rutin S. B. Features of supercritical heat transfer at short times and small sizes // International Journal of Thermophysics. 2021. T. 42. No. 7:110.
- 78. Сапожников С.З. Метрология теплофизического эксперимента: учеб. пособие. Санкт-Петербург: Изд-во Политех. ун-та, 2017. 108 с.
- 79. Jørgensen M. K. Investigation of Polypropylene Glycol 425 as Possible Draw Solution for Forward Osmosis : дис. Masters Thesis, Aalborg University, Denmark, 2009.
- 80. Firman P., Kahlweit M. Phase behavior of the ternary system H2O-oil-polypropyleneglycol (PPG) // Colloid and Polymer Science. 1986. T. 264. №. 11. C. 936-942.
- 81. Taniguchi Y., Suzuki K., Enomoto T. The effect of pressure on the cloud point of aqueous polymer solutions // Journal of Colloid and Interface Science. – 1974. – T. 46. – №. 3. – C. 511-517.
- 82. Igolnikov A., Rutin S., Skripov P. Investigation of Binary Liquids in Unstable States—An Experimental Approach // Liquids. 2021. T. 1. №. 1. C. 36-46.
- Igolnikov A. A., Rutin S. B., Skripov P. V. Short-term measurements in thermally-induced unstable states of mixtures with LCST // Thermochimica Acta. – 2021. – T. 695. – C. 178815.
- 84. Rutin S. B., Skripov P. V., Igolnikov A. A. Non-stationary heat transfer beyond diffusion spinodal of a solution // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2020. – T. 2313. – №. 1. – C. 030046.
- 85. Skripov P. V. Igolnikov A. A., Rutin S. B., Melkikh A. V. Heat transfer by unstable solution having the lower critical solution temperature // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2022. – T. 184. – C. 122290.

- Igolnikov A., Rutin S., Skripov P. Heat transfer under high-power heat release: not fully stable fluids as potential heat carriers // Applied Thermal Engineering. – 2022. – T. 215. – C. 118904.
- Rutin S. B., Igolnikov A. A., Skripov P. V. Study of heat transfer to supercritical pressure water across a wide range of parameters in pulse heating experiments // Applied Thermal Engineering. – 2022. – T. 201. – C. 117740.
- 88. De Oliveira L. H., Pinto R. R., Monteiro Filho E. D. S., Aznar M. Density, Refractive Index, pH, and Cloud Point Temperature Measurements and Thermal Expansion Coefficient Calculation for PPG400, PE62, L64, L35, PEG400, PEG600, or PEG1000+ Water Systems // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2021. – T. 66. – № 8. – C. 2959-2975.
- Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – Рипол Классик, 1963.
- 90. Lamorgese A. G., Mauri R. Liquid mixture convection during phase separation in a temperature gradient // Physics of Fluids. – 2011. – T. 23. – №. 3. – C. 034102.
- 91. Mauri R. et al. Convection-driven phase segregation of deeply quenched liquid mixtures // The Journal of chemical physics. 2003. T. 118. №. 19. C. 8841-8846.
- 92. Petrova A. G., Pukhnachev V. V. Thermocapillary motion in an emulsion // Microgravity science and technology. 2009. T. 21. №. 1. C. 227-232.
- 93. Butzhammer L., Köhler W. Thermocapillary and thermosolutal Marangoni convection of ethanol and ethanol–water mixtures in a microfluidic device // Microfluidics and Nanofluidics. 2017. T. 21. №. 10. C. 1-10.
- 94. Fan J., Liang R. Thermal-solutal capillary convection in binary mixture liquid bridge with various aspect ratios under microgravity // Journal of Crystal Growth. 2022. T. 586. C. 126630.
- 95. Li J., Liu H., Ioannou N., Zhang Y., Reese J. M. Lattice Boltzmann simulations of thermocapillary motion of droplets in microfluidic channels // Communications in computational physics. 2015. T. 17. №. 5. C. 1113-1126.
- 96. Nguyen V. T., Vu T. V., Nguyen P. H., Pham B. D., Nguyen H. D., Phan H. T., Vu H. V. Marangoni Motion of a Droplet in a Constriction // Microgravity Science and Technology. 2022. T. 34. №. 3. C. 1-10.