

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



ИГОЛЬНИКОВ
Александр Александрович

**НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ТЕПЛООБМЕН В БИНАРНОМ РАСТВОРЕ С
НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ РАСТВОРЕНИЯ**

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре технической физики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, доцент,
МЕЛКИХ Алексей Вениаминович

Официальные оппоненты: **РЫЛЬЦЕВ Роман Евгеньевич**,
доктор физико-математических наук, ФГБУН
Институт металлургии Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург,
старший научный сотрудник лаборатории
неупорядоченных систем отдела физической
химии;
ВОЛКОВ Николай Борисович,
доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник, ФГБУН Институт
электрофизики Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург,
главный научный сотрудник лаборатории
нелинейной динамики;
БУЛЕЙКО Валерий Михайлович, доктор
технических наук, доцент, ООО «Научно-
исследовательский институт природных газов
и газовых технологий – «Газпром ВНИИГАЗ»,
г. Москва, главный научный сотрудник
лаборатории физики пласта Московского
центра исследования пластовых систем (керна и
флюиды)

Защита диссертации состоится «27» января 2023 г. в 17:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.3.02.06 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4161>

Автореферат разослан «_____» _____ 20__ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

Общая характеристика работы

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 10^6 - 10^7 Вт/м² 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. В совокупности с ними для надежного отвода тепла от термонапряженных элементов микросхем применяются как активные, так и пассивные методы. 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 и подбор соответствующего теплоносителя. 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. 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. В то же время, наночастицы склонны к агломерации и осаждению, тем самым, блокируя микроканалы. Изготовление наножидкостей, как и определение их теплопроводности, является нетривиальной задачей, т.к. необходимо отслеживать распределение наночастиц по размерам и контролировать стабильность суспензии.

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.

Аналогичные ограничения применимы и к сверхкритическим жидкостям. Если их перспективность может быть формально обоснована невозможностью явления кризиса кипения, то режим ухудшенной теплоотдачи, 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. 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 темы исследования. Впервые экспериментальные исследования теплоотдачи к маловязкому раствору с ограниченной областью смешения компонентов были выполнены лишь в XXI веке. Несмотря на активную разработку теоретических моделей, посвященных изучению процессов фазового разделения растворов, 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 жидкость-жидкость 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 зонда – термометра 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: $\omega_{кр} \approx 27$ масс.% ППГ-425 в растворе и $T_{кр} \approx 50.2^\circ\text{C}$.

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 ($\sim 10^{-5}$) и больших плотностей теплового потока (до 15 МВт/м²). 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, и постоянной мощности, рассеиваемой с поверхности нагревателя. 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 зонда $T(t)$ 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°C 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 полипропиленгликоля-425 с массовым содержанием 20-30% ППГ в режиме постоянной мощности, рассеиваемой с поверхности нагревателя, сопровождается пороговой интенсификацией теплообмена, 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 постановке импульсных опытов в заданных режимах тепловыделения, интерпретации полученных результатов, расчете характеристик теплопереноса (коэффициента теплоотдачи, поглощенной тепловой энергии, коэффициента интенсификации). Автором выполнена оценка положения диффузионной спинодали раствора вода/полипропиленгликоль-425, разработана теоретическая модель, характеризующая особенности теплообмена при спинодальном распаде неустойчивого 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.);
- 15th INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAT TRANSFER, FLUID MECHANICS AND THERMODYNAMICS, г. Амстердам, Нидерланды (2021 г.);
- 5th 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”, посвященная 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер, г. Екатеринбург, Россия (2022 г.);

- XVI Минский международный форум по тепломассообмену, г. Минск, Беларусь (2022 г.);

- 1st 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.

Основные результаты получены автором в рамках выполнения работ по проекту РНФ №19-19-00115 “Теплофизические свойства растворов в не вполне устойчивых и неустойчивых состояниях”.

Основное содержание работы

Введение включает в себя актуальность диссертационного исследования, цели и задачи, научную новизну, степень разработанности проблемы. Также здесь отражены теоретическая и практическая значимость исследования, представлены защищаемые положения.

В **первой главе** обсуждаются характерные особенности теплообмена в двухкомпонентных растворах с ограниченной областью смешения компонентов, рассматривается их фазовое равновесие (ФР) с точки зрения термодинамики, представлены методы исследования ФР. Особое внимание в главе уделяется анализу изменения теплофизических свойств двухкомпонентных систем в окрестности критической точки растворения. Показано, что в данной области фазовой диаграммы (ФД) функция теплоёмкости растёт, 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.

Исследование теплопроводности бинарных растворов с ограниченной областью смешения компонентов, в свою очередь, сопровождается рядом сложностей, в результате чего в работах зачастую представлены противоречивые результаты. Таким образом, на сегодняшний день нет единого мнения относительно характера изменения теплопроводности растворов вблизи КТ.

С точки зрения картины теплообмена представляют интерес механизмы, по которым происходит разделение смеси. Фазовое разделение растворов с критической температурой растворения может происходить по нуклеационному (при пересечении линии сосуществования фаз) или спинодальному (при пересечении диффузионной спинодали) механизму. Спинодальный распад, инициированный в маловязких системах, сопровождается активным вовлечением конвективной моды теплообмена в процесс переноса тепла, что влечет за собой кратное увеличение отвода тепловой энергии с поверхности нагревателя.

Немаловажным элементом главы является параграф, посвященный частичному или расщепленному термодинамическому равновесию. Допущение о существовании подобного равновесия 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.

Во **второй главе** обсуждаются экспериментальные методы, заложившие основу измерений температуры достижимого перегрева

жидкостей, среднего времени их жизни и свойств (теплоёмкость, вязкость, плотность и т.д.) перегретой жидкости. Ввиду квазистатического характера большинства методов, их применимость ограничена небольшой глубиной захода за линию равновесия жидкость-пар. Углубление в область метастабильных состояний сопровождается ростом ошибок измерения или преждевременным образованием новой фазы, т.к. не удастся свести к минимуму неидеальность условий опыта. 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 известные данные по измерению удельного объема $v(p)$, скорости распространения ультразвука $\omega(p)$, теплоёмкости $c_p(p)$ и вязкости $\eta(T)$. Показано, что монотонность зависимостей в заданных экспериментальных условиях не нарушается.

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. При постановке задачи отмечена недостаточная изученность большого класса веществ, имеющего огромный потенциал в теплофизических приложениях – многокомпонентные растворы с ограниченной областью смешения компонентов. Более того, работы, посвященные систематическому исследованию области неустойчивых состояний таких систем, ограниченной диффузионной спинопальей, фактически отсутствуют ввиду очевидных экспериментальных трудностей и, как следствие, недостаточного развития инструментальной и методологической базы.

Третья глава диссертационного исследования посвящена процедуре подготовки объектов исследования и проволочного нагревателя. Представлены результаты моделирования нагрева платинового зонда в программе конечно-элементного анализа. Рассмотрен метод импульсного нагрева проволочного зонда в режимах постоянства тока $I(t)$ и электрической мощности $P(t)$, рассеиваемой с поверхности нагревателя.

Суть метода заключается в поддержании заданных условий тепловыделения в ходе импульса: $P(t) = \text{const}$ или $I(t) = \text{const}$. 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 зонда $T(t)$ рассчитывается на основе термометрической градуировки платины. 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). 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. Избыточное давление создается и поддерживается с помощью гидравлического пресса WIKА CPP1200-X с предельно допустимым значением 120 МПа. Измерения величины избыточного давления осуществляются манометром WIKА CPG1500 с пределом измерения 100 МПа и классом точности 0.025.

Высокая чувствительность регистрируемых величин к малому изменению внешнего параметра (избыточного давления или концентрации полимера в растворе), 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 и коэффициента теплоотдачи.

Результаты расчета относительной погрешности определения характерных величин представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты расчета неопределенностей измеряемых величин.

№	Величина	Относительная погрешность измерений, %
1	Падение напряжения на зонде, $U(t)$	0.2
2	Ток в цепи зонда, $I(t)$	0.2
3	Рассеиваемая мощность, $P(t)$	0.3
4	Электрическое сопротивление зонда, $R(t)$	0.3
5	Начальная температура, T_0	1
6	Начальное электрическое сопротивление зонда, R_0	0.05
7	Средневзвешенная температура зонда, $T(t)$	0.4
8	Радиус зонда, r	5
9	Длина зонда, l	1
10	Плотность теплового потока, $q(t)$	5.11
11	Коэффициент теплоотдачи, $\kappa(t)$	5.13
12	Избыточное давление, p	0.025
13	Тепловая энергия, поглощенная жидкостью в процессе нагрева, ΔE	0.3

Четвертая глава диссертации содержит экспериментальные результаты, полученные в ходе импульсного нагрева водного раствора ППГ-425 в режимах постоянного тока и постоянной мощности. Перед началом исследования характеристик переноса теплоты раствором в области не вполне устойчивых и неустойчивых состояний было необходимо определить эти области на ФД жидкость-жидкость вещества в координатах температура-концентрация. Для определения положения бинодали был выбран метод точек помутнения. По полученным данным выполнена оценка положения диффузионной спинодали на ФД. Для этого были использованы теория регулярного раствора и теория Флори-Хаггинса. Характерный вид ФД раствора вода/полипропиленгликоль-425 представлен на рис. 1.

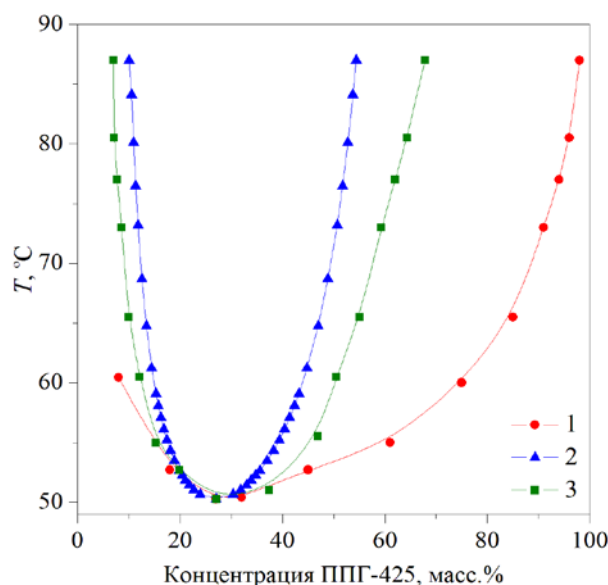


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма раствора вода/ППГ-425: 1 – бинодаль (экспериментальные данные); 2 – спинодаль (теория Флори-Хаггинса); 3 – спинодаль (теория регулярных растворов).

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 1, получены при атмосферном давлении, автор находит такое сопоставление целесообразным, т.к. ранее было показано, что изменение давления на несколько сотен МПа незначительно сказывается на изменении ФД раствора в координатах T - c .

Типичный вид характерных температурных кривых, полученных при кратковременном тепловом воздействии в режиме постоянного тока, протекающего через нагреватель, представлен на рис. 2. Параметрами опытов выступали избыточное давление и массовое содержание ППГ-425 в растворе.

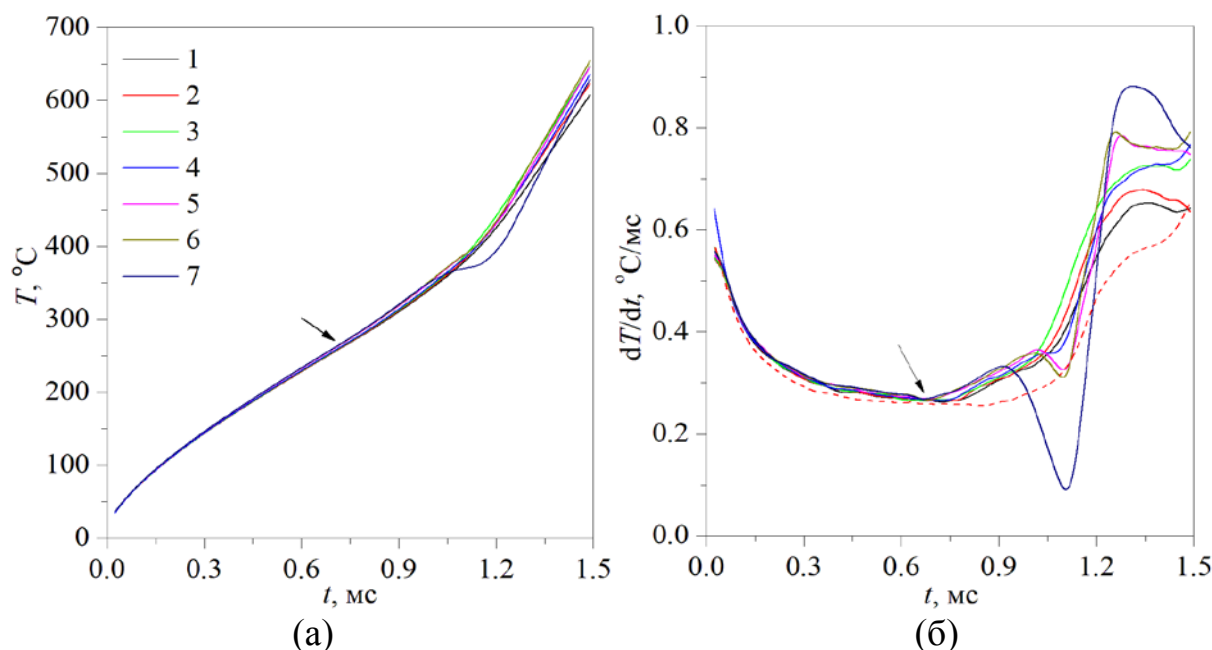


Рисунок 2 – Результаты импульсного нагрева раствора с содержанием 10 масс.% ППГ-425 в режиме постоянного тока, протекающего через нагреватель: а) характерные температурные кривые нагрева при различных давлениях: 1 – 25 МПа; 2 – 23 МПа; 3 – 21 МПа; 4 – 19 МПа; 5 – 18 МПа; 6 – 17 МПа; 7 – 15 МПа; б) производные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

Схожие результаты были получены при импульсном нагреве раствора с иным массовым содержанием полимера. Сформулируем основные выводы по данной части исследования:

- В опытах по управляемому импульсному нагреву проволочного нагревателя в режиме постоянного тока удастся 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;
- Операция дифференцирования температурных кривых позволяет проводить более тщательный анализ экспериментальных результатов;
- Для растворов с содержанием 10-70 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;

- Дальнейший нагрев системы сопровождается спонтанным вскипанием раствора, при этом зависимость температуры спонтанного вскипания T^* от концентрации оказывается существенно нелинейной. Так, для растворов с содержанием 10-30 масс.% ППГ-425 параметры фазового перехода (температура достижимого перегрева при заданном давлении и критические параметры) соответствуют деионизированной воде. При дальнейшем увеличении концентрации ППГ происходит смещение температуры спонтанного вскипания T^* в область больших значений;

- С ростом избыточного давления в измерительной ячейке наблюдается сдвиг вправо по временной шкале момента начала фазового разделения жидкой системы.

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 при нагреве в режиме постоянной мощности тепловыделения, см. рис. 3. При рассмотрении температурных кривых можно выделить две характерные особенности:

- Несмотря на достаточно большую плотность теплового потока через поверхность платинового нагревателя ($q=9.2$ МВт/м²), 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.

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. 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. Интенсификация теплообмена, по-видимому, связана с формированием доменов различных фаз, движение которых инициирует конвективную моду теплообмена.

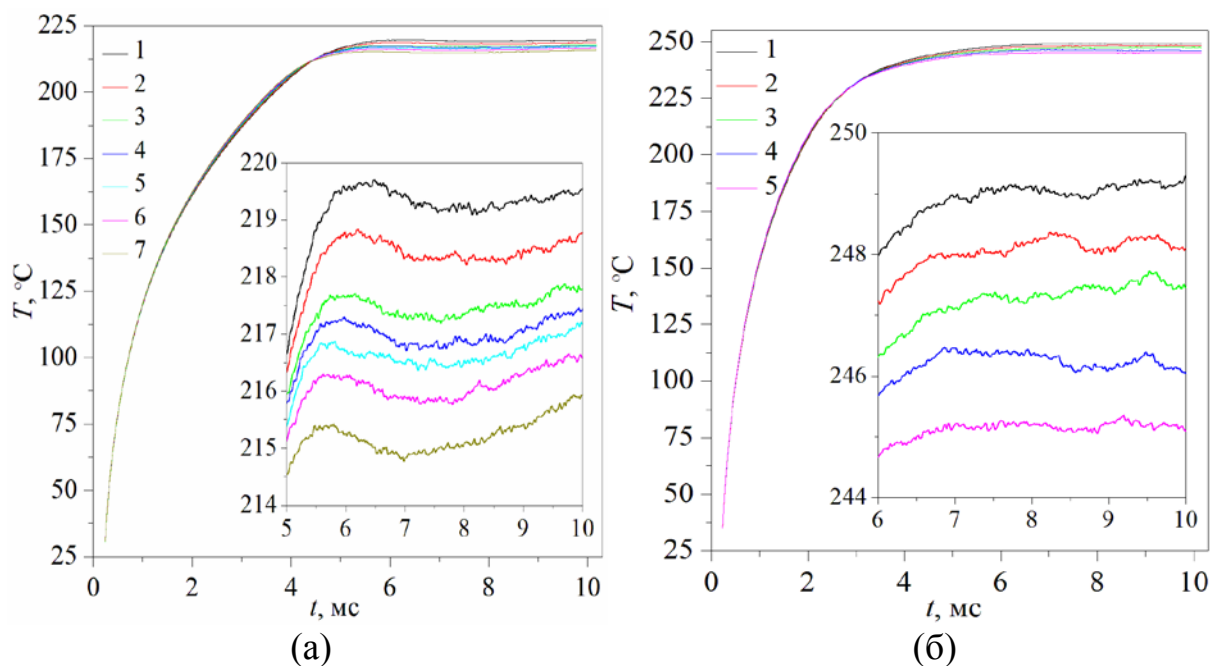


Рисунок 3 – Результаты импульсного нагрева раствора в режиме постоянной мощности, рассеиваемой с поверхности нагревателя: а) характерные температурные кривые нагрева раствора с содержанием 20 масс.% ППГ при различных давлениях: 1 – 30 МПа; 2 – 25 МПа; 3 – 20 МПа; 4 – 18 МПа; 5 – 16 МПа; 6 – 14 МПа; 7 – 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.

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 удастся достичь большей величины перегрева относительно диффузионной спинодали при заданном давлении. Увеличение длительности нагрева на порядок (с 15 до 180 мс) также качественно не изменило картину теплообмена вплоть до появления признаков макроконвекции.

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.

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

$$\Delta E = E - E_w, \quad (1)$$

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. На основе данных, полученных в экспериментах с раствором и его чистыми компонентами, можно оценить эффект интенсификации теплообмена, вызванный спинодальным распадом. В этом случае, величиной, характеризующей усиление теплообмена, может выступать коэффициент интенсификации AF (augmentation factor), определяемый как:

$$AF_i = \frac{E_{dec} - E_i}{E_i}, \quad (2)$$

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:

$$E_{mix} = E_{water} \cdot \omega_{water} + E_{PPG} \cdot \omega_{PPG}, \quad (3)$$

где ω_{water} – массовая доля воды в растворе (0.73), ω_{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. Относительная погрешность расчета AF составляет 0.4%. Небольшое снижение AF с ростом избыточного давления может быть связано со смещением вверх области несовместимости компонентов раствора. 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 2.

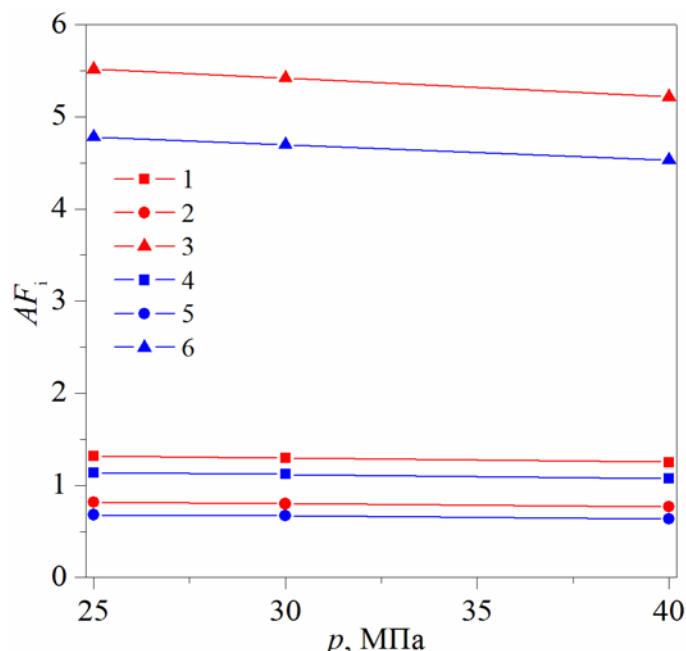


Рисунок 4 – Коэффициент интенсификации AF_i в зависимости от величины избыточного давления для двух длительностей импульса (10 мс и 15 мс): 1 – $AF_{\text{mix}}, t = 15$ мс; 2 – $AF_{\text{water}}, t = 15$ мс; 3 – $AF_{\text{PPG}}, t = 15$ мс; 4 – $AF_{\text{mix}}, t = 10$ мс; 5 – $AF_{\text{water}},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

Таблица 2 – Результаты расчета коэффициента теплоотдачи.

Вещество	$Q, \text{Вт}$	$S, \text{м}^2$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{кВт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})$
Критическая смесь	9.49 ± 0.02	$(6.28 \pm 0.31) \cdot 10^{-7}$	260 ± 1	58.09 ± 0.09
Вода	5.37 ± 0.02	$(6.28 \pm 0.31) \cdot 10^{-7}$	260 ± 1	32.87 ± 0.06
ППГ-425	1.53 ± 0.01	$(6.28 \pm 0.31) \cdot 10^{-7}$	260 ± 1	9.36 ± 0.02

Пятая глава диссертационного исследования посвящена теоретической интерпретации полученных экспериментальных данных. Важно было найти возможный механизм, ответственный за тенденцию к выходу кривой нагрева на «плато». При создании модели начальной стадии фазового разделения учитывался тот факт, что капли (или домены) двух жидких фаз, образующиеся и растущие в растворе, перегретом по отношению к бинадали жидкость-жидкость, 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.

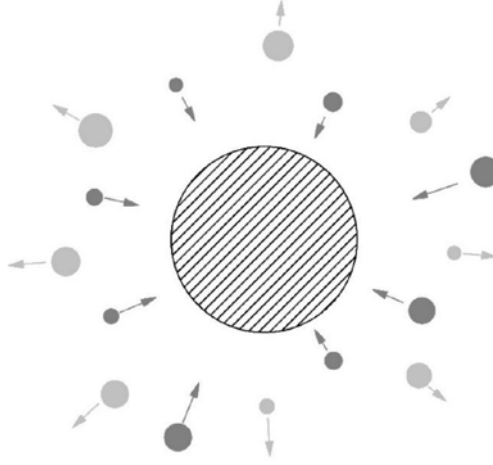


Рисунок 5 – Движение капель жидкой фазы при спиновальном распаде.

В процессе перегрева раствора относительно бинодали жидкость-жидкость 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 спиновальный распад. В этом случае структурными элементами являются домены новых фаз. Чтобы не усложнять описание модели, сохраним термин “капли” для начальной стадии формирования доменов.

Опуская математические выкладки, приведем здесь окончательный вид уравнения теплопроводности в безразмерном виде, численное решение которого отражает изменение температуры проволоочного зонда с течением времени при наличии спиновального распада:

$$\frac{dT'}{dt'} = -2 \left(\frac{T'-1}{\sqrt{t'}} \right) \cdot (1 + A'(T'-1) \cdot \sqrt{t'}) + B', \quad (4)$$

где $t = \frac{R_p^2}{\chi} t'$, $T = T_{кр} \cdot T'$, $B' = \frac{q_v \cdot R_p^2}{\lambda \cdot T_{кр}}$, $A' = T_{кр} \frac{d\sigma}{dT} \frac{2\sqrt{2D_{12}\tau}}{3\eta\chi} \cdot \frac{R_p}{\sqrt{\chi}}$. Результаты

расчета представлены на рис. 6. При этом, отношение конвективного потока к потоку, создаваемому за счет теплопроводности (число Нуссельта) имеет следующий вид:

$$\frac{j_{conv}}{j_{cond}} = \Delta T \frac{d\sigma}{dT} \frac{2\sqrt{2D_{12}t\tau}}{3\eta\chi} = A\Delta T \sqrt{t}, \quad (5)$$

где $A = \frac{d\sigma}{dT} \frac{2\sqrt{2D_{12}\tau}}{3\eta\chi}$. Полученное выражение по виду практически совпадает с числом Марангони. Отношение полного потока теплоты при

наличии конвективной составляющей к потоку только за счет теплопроводности в зависимости от числа Фурье представлено на рис. 7.

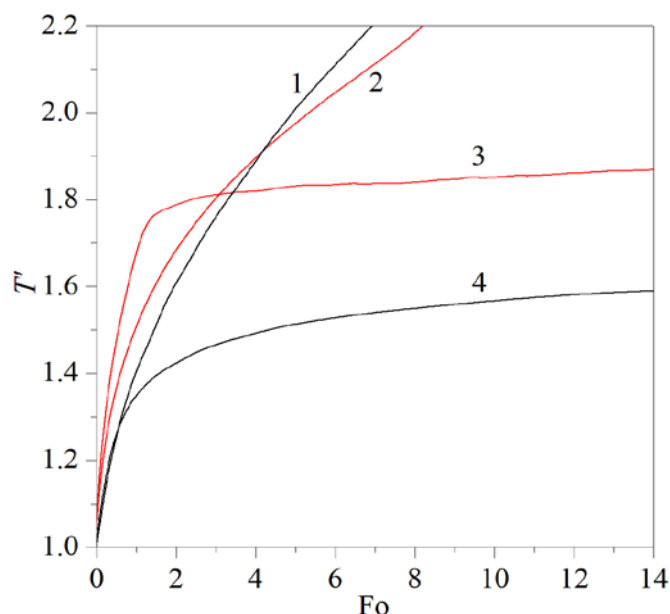


Рисунок 6 – Сопоставление результатов опыта с результатами расчета при $q = 13.7 \text{ МВт/м}^2$: 1 – расчетная кривая для воды; 2 – экспериментальная кривая для воды; 3 – экспериментальная кривая для критической смеси; 4 – расчетная кривая для критической смеси.

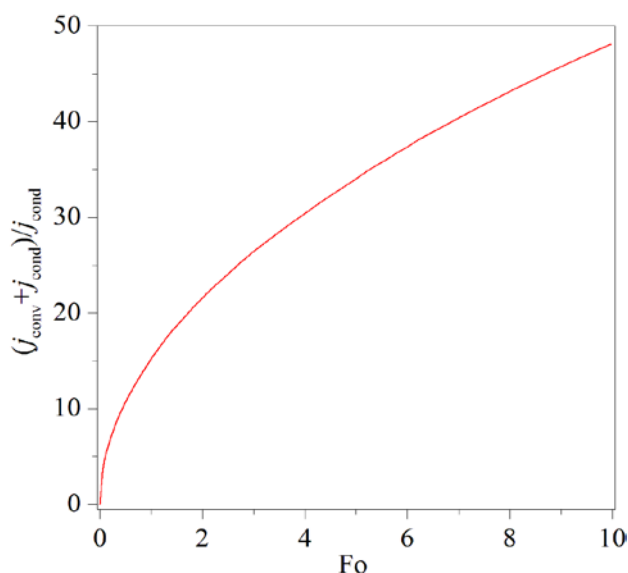


Рисунок 7 – Отношение полного потока теплоты при наличии конвективной составляющей к потоку только за счет теплопроводности в зависимости от числа Фурье.

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 неустойчивой 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.

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. Марангони-подобные эффекты движения капель при фазовом разделении ранее изучались как экспериментально, так и на основе компьютерных моделей. 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 ($\sim 10^{-5}$ м) и больших плотностей теплового потока (до 15 МВт/м²). 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 выявить характерные черты теплоотдачи к раствору вода/полипропиленгликоль-425 в широком диапазоне температур и давлений, вплоть до 800°C 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 механизм спинодального распада в режиме постоянной мощности 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 видеосъемки. 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.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

*Статьи в рецензируемых научных изданиях, определённых ВАК РФ и
Аттестационным советом УрФУ:*

1. Volosnikov, D.V. Correlation of thermal resistance and excess volume for superheated aqueous solutions of glycols / D.V. Volosnikov, I.I. Povolotskiy, **A.A. Igolnikov**, D.A. Galkin // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1105. – Iss. 1. – P. 012153. 0,438 п.л. / 0,11 п.л. (Scopus)
2. **Igolnikov, A.A.** Short-term comparison of heat conduction and critical parameters for thermally unstable mixtures / **A.A. Igolnikov**, S.B. Rutin, P.V. Skripov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174. – P. 020104. 0,312 п.л. / 0,104 п.л. (Scopus)
3. Rutin, S.B. Title High-Power Heat Release in Supercritical Water: Insight into the Heat Transfer Deterioration Problem / S.B. Rutin, **A.A. Igolnikov**, P.V. Skripov // Journal of Engineering Thermophysics. – 2020. – Vol. 29. – Iss. 1. – P. 67-74. 0,5 п.л. / 0,167 п.л. (Scopus)
4. Rutin, S.B. Non-stationary heat transfer beyond diffusion spinodal of a solution / S.B. Rutin, P.V. Skripov, **A.A. Igolnikov** // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2313. – P. 030046. 0,375 п.л. / 0,125 п.л. (Scopus)
5. **Igolnikov, A.A.** Short-term measurements in thermally-induced unstable states of mixtures with LCST / **A.A. Igolnikov**, S.B. Rutin, P.V. Skripov // Thermochemica Acta. – 2021. – Vol. 695. – P. 178815. 0,312 п.л. / 0,104 п.л. (Scopus)
6. Volosnikov, D.V. Intensification of heat transfer during spinodal decomposition of a superheated aqueous oligomer solution / D.V. Volosnikov, I.I. Povolotskiy, **A.A. Igolnikov**, M.G. Vasin, L.D. Son, P.V. Skripov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1787. – Iss. 1. – P. 012032. 0,563 п.л. / 0,094 п.л. (Scopus)
7. Rutin, S.B. Methodology of investigation of binary liquids in the unstable states / S.B. Rutin, **A.A. Igolnikov** // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1867. – Iss. 1. – P. 012019. 0,375 п.л. / 0,187 п.л. (Scopus)
8. Rutin, S.B. Study of heat transfer to supercritical pressure water across a wide range of parameters in pulse heating experiments / S.B. Rutin, **A.A. Igolnikov**, P.V. Skripov // Applied Thermal Engineering. – 2022. – Vol. 201. – P. 117740. 0,312 п.л. / 0,104 п.л. (Scopus)
9. Skripov, P.V. Heat transfer by unstable solution having the lower critical solution temperature / P.V. Skripov, **A.A. Igolnikov**, S.B. Rutin, A.V. Melkikh // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2022. – Vol. 184. – P. 122290. 0,625 п.л. / 0,156 п.л. (Scopus)
10. Rutin, S.B. Heat conduction in supercritical fluids under non-ideal conditions: In memory of Dmitry Yu. Ivanov / S.B. Rutin, **A.A. Igolnikov**, P.V. Skripov // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2466. – P. 030022. 0,375 п.л. / 0,125 п.л. (Scopus)

11. **Igolnikov, A.** Heat transfer under high-power heat release: Not fully stable fluids as potential heat carriers / **A. Igolnikov**, S. Rutin, P. Skripov // Applied Thermal Engineering. – 2022. – Vol. 215. – P. 118904. 0,625 п.л. / 0,208 п.л. (Scopus)

12. **Igolnikov, A.A.** To the possibility of experimental estimation of the diffusion spinodal position of binary mixture with LCST via pulsed heating method / **A.A. Igolnikov**, A.D. Yampol'skiy // Chimica Techno Acta. – 2022. – Vol. 9. – Iss. 4. – P. 5938. 0,375 п.л. / 0,187 п.л. (Scopus)

Публикации в других научных изданиях:

13. **Igolnikov, A.** Investigation of Binary Liquids in Unstable States—An Experimental Approach / **A. Igolnikov**, S. Rutin, P. Skripov // Liquids. – 2021. – Vol. 1. – Iss. 1. – P. 36-46. 0,688 п.л. / 0,23 п.л.