УДК 536.423

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТОГО *н*-ПЕНТАНА ПРИ РАЗНЫХ СКОРОСТЯХ ПОНИЖЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ

© 2022 г. Е. В. Липнягов¹, М. А. Паршакова^{1, *}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук", Екатеринбург, Россия

> **E-mail: parmari@yandex.ru* Поступила в редакцию 20.09.2021 г. После доработки 11.10.2021 г. Принята к публикации 22.10.2021 г.

Изучена кинетика вскипания перегретого *н*-пентана в термостатируемой стеклянной трубке при разных скоростях понижения давления. Внутренняя стенка трубки имеет два дефекта, являющихся наиболее активными центрами парообразования. Обнаружено, что с уменьшением скорости сброса давления один из этих центров вскипания становится менее активным, вследствие чего температура достижимого перегрева повышается на 10°С.

DOI: 10.31857/S0367676522020168

введение

Нарушение герметичности реакторов, сосудов высокого давления, трубопроводов, содержащих нагретую жидкость, приводит к быстрому снижению давления жидкости ниже давления насыщенных паров *p*_s. В итоге жидкость может оказаться перегретой (метастабильной) и вскипеть [1-4]. При глубоких заходах в область метастабильных состояний вскипание протекает в условиях интенсивного тепловыделения, сопровождается гидродинамическими ударами, паровым взрывом. В аварийной ситуации эти явления приводят к негативным и даже катастрофичным последствиям, но в контролируемом процессе они могут сыграть и положительную роль. Например, эффект полного развала струи при взрывном вскипании перегретой воды в результате быстрой разгерметизации сосуда высокого давления используется в новой технике пожаротушения [5]. Тонкая фрагментация капель в результате взрывного вскипания жидкости применяется для впрыска воды в компрессор газотурбинной установки с целью повышения ее абсолютной и удельной мощности [6]. Вскипание перегретой жидкости, содержащейся в древесном материале, способствует переработке древесных отходов. При этом степень разволокнения материала зависит от температуры перегрева, количества перегретой жидкости, скорости сброса давления [7]. В древесине может возникать разность потенциалов при естественных перепадах температур [8]. Этим может объясняться эффективность предварительной обработки древесных отходов нагретым насыщенным водяным паром без введения катализаторов [7].

Для прогнозирования, предотвращения аварийных ситуаций или же, наоборот, интенсификации технологичных процессов, связанных с перегревом жидкости, требуется детальное изучение кинетики вскипания перегретой жидкости в разных условиях. Существует множество факторов (ионизирующее излучение, электрические поля, парогазовые включения, ультразвук и т.д.), способных инициировать данный процесс [1–4]. Представленная работа посвящена изучению кинетики вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре при разных скоростях понижения давления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлена блок-схема автоматизированной экспериментальной установки для изучения кинетики вскипания перегретой жидкости. Вначале исследуемая жидкость дегазируется. С этой целью н-пентан помещается в резервуар, соединенный (посредством трубок из нержавеющей стали и вентилей) с системой вакуумирования и стеклянным капилляром с внутренним диаметром 5.6 мм. Резервуар подключен к криостату для охлаждения и снабжен нагревательными элементами для возврата к комнатной температуре. С помощью охлаждения и последующего вакуумирования резервуара происходит дегазация, а с помощью нагревания под атмосферным давлением — заполнение стеклян-



Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 - видеокамеры Nikon 1 V3, Fastvideo-250; 2 - трубка с *н*-пентаном; 3 - ячейка с теплоносителем; 4 - термостат Huber CC-208B; 5 - светодиодный осветитель; 6 - прецизионный измеритель температур МИТ-8; 7 - катетометр КМ-6; 8 - блок управления давлением; 9 - криостат; 10 - форвакуумный насос; 11 - система заполнения и дегазации; 12 - ЭВМ.

ной трубки парами дегазированного *н*-пентана. Верхняя часть трубки (объемом $V = 2.8 \cdot 10^{-6}$ м³ и высотой 114.6 мм) размещена в термостатирующей ячейке, через которую прокачивается теплоноситель от циркуляционного термостата Huber

СС-208В. Нижняя ее часть находится при комнатной температуре. Разница температур теплоносителя в термостате и рабочей ячейке измеряется прецизионным измерителем температур МИТ-8 при помощи трех дифференциальных термопар, помещенных на разных глубинах теплоносителя в ячейке. Точность поддержания температуры T в рабочей части трубки составляет 0.1°С.

На рис. 2а представлена схема блока управления давлением. В начале цикла работы экспериментальной установки н-пентан находится под давлением $p_0 = 2.0$ МПа в заведомо стабильном состоянии. Необходимое метастабильное состояние исследуемой жидкости достигается понижением давления до атмосферного значения p_{at}. С этой целью установка оборудована баллоном с углекислым газом 1, соединенным через редуктор понижения давления 2 с системой газопроводов, оснащенной электромагнитными клапанами фирмы Danfoss 4 и 5 и регулирующими вентилями 3, 6, 7. Автоматическое управление клапанами через LPT порт, контроль и измерение давления осуществляются программным модулем на ЭВМ. Скорость сброса давления варьируется при помощи механического вентиля 6. Давление газообразной среды передается на жидкость в стеклянном капилляре 9 через разделительный сильфон 8. Давление в системе контролируется тремя датчиками давления, помещенными в жидкую и паровую среды, и измеряется с точностью 0.01 МПа.

Сброс давления приводит к релаксационным процессам в исследуемой жидкости. Их прекращение фиксирует датчик давления. Получив информацию от датчика, программный модуль начинает отчет времени и включает запись видеосъемки. Отметим, что релаксация давления к *p*_{at} может происходить быстрее релаксации температуры перегретого н-пентана к температуре тепло-



Рис. 2. Схема блока управления давлением (*a*) и типичная кривая сброса давления при $T = 107.2^{\circ}$ С (*b*): 1 -баллон с углекислым газом (CO₂); 2 - редуктор; 3, 6, 7 - регулирующий вентиль; 4, 5 - электромагнитный клапан, 8 - разделительный сильфон, 9 - трубка с *н*-пентаном, 10 - ячейка с теплоносителем.

носителя в зависимости от внутреннего диаметра и толщины стенки стеклянной трубки. Однако максимальное охлаждение жидкости из-за понижения давления не превышает 1°C [1, 9, 10].

Момент вскипания перегретой жидкости определяется автоматически по изменению оптической плотности среды. Программный модуль обрабатывает информацию, полученную от скоростной видеокамеры, определяет, что вскипание произошло, и прекращает отчет времени.

Понижение избыточного давления на жидкость $\Delta p = p - p_{at}$ в интересующем нас диапазоне $0.115 \le p \le 1.10$ МПа происходит по экспоненциальному закону $\Delta p \sim \exp(-kt)$, где t – время (см. рис. 26). Он соответствует изотермическому истечению газа CO_2 [11]. Величина k не зависит от времени, но меняется на 3 участках зависимости $\Delta p(t)$, увеличиваясь в ~ $2^{1/2}$ раза на каждом изломе ее кривой в полулогарифмических координатах, т.е. $2k_1 \cong 2^{1/2}k_2 \cong k_3$. Предположительно, это происходит из-за локальных сопротивлений на газопроводе (клапана 5 и вентиля 6) (см. рис. 2а) и, как следствие, двух критических параметров газового потока. Они возникают из-за того, что скорость истечения газа через сужающиеся отверстия 5 и 6 не может превышать скорость звука [12]. Если считать, что давления на двух участках газопровода (p_{g1} до клапана 5 и p_{g2} от клапана 5 до вентиля 6) в начале сброса отличаются, а затем выравниваются. т.е.

$$p_{cr1} = p = p_{g1}, \quad p_{g1} = p_{g2} \varepsilon(w)^{-1}, \quad (1)$$
$$p_{g2} = p_{al} \varepsilon(w)^{-1},$$

$$p_{cr2} = p = p_{g1}, \quad p_{g1} = p_{g2}, \quad p_{g2} = p_{at} \varepsilon(w)^{-1}, \quad (2)$$

то получим следующие критические соотношения, определяющие точки изломов зависимости $\ln \Delta p(t)$:

$$p_{cr1} = p_{at} \varepsilon(w)^{-2}, \quad p_{cr2} = p_{at} \varepsilon(w)^{-1},$$

$$\varepsilon(w) = \left(\frac{2}{w+1}\right)^{\frac{w}{w-1}},$$
(3)

где *w* – показатель политропы [12]. Для изотермического истечения газа w = 1, $\varepsilon(1) = e^{-1/2} = 0.6065$. На коротком участке газопровода (от клапана 5 до вентиля 6) при $p_{g1} > p_{g2}$ истечение газа также может происходить по адиабатическому закону. В этом случае w = 1.30 – показатель адиабаты углекислого газа, $\varepsilon(w) = 0.5457$. Разница между возможными вариантами несущественна для расчета параметров *k* (см. рис. 26), поэтому истечение газа можно считать полностью изотермическим. Параметры (3) разделяют дозвуковой и критический (звуковой) режимы истечения газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках представленного исследования в каждом опыте определялись температура T. время жизни перегретого *н*-пентана τ, минимальное давление p' и параметры сброса давления k при помощи макросов VBA Excel по данным датчика давления СДВ "STANDARD" (погрешность -0.15%, шаг по времени — 0.2 с) и данным скоростной видеосъемки (2050 кадр/с). Опыты (около 3400) проведены как методом измерения времен жизни перегретой жидкости (от 2 до 113 измерений в диапазоне температур 70.2–116.2°С), так и методом непрерывного понижения давления (от 4 до 240 измерений в диапазоне температур 105.2-135.1°С). Отметим, что в диапазоне температур 105.2–116.2°С вскипание происходило как на сбросе давления, так и при установившемся значении p_{at} . Параметр сброса k_1 варьировался от 0.13 до 0.65 с⁻¹ при разных температурах. Статистическая обработка данных типа времен жизни подробно описана в [13].

На рис. За представлены экспериментальные зависимости среднего времени жизни перегретого н-пентана от температуры при атмосферном лавлении и разных скоростях понижения давления к. В большинстве случаев вероятность вскипания не зависит от скорости сброса давления, что согласуется с пуассоновским характером процесса вскипания [1–4]. Зависимость $\overline{\tau}(T)$ имеет классический вид: 1-2 "плато" и спадающие участки. Положения "плато" (порядка 10^3 при T = $= 70 - 93^{\circ}$ С и несколько секунд при $T = 110 - 10^{\circ}$ 114°С) типичны для данного эксперимента [1, 2, 14–19]. Их принято объяснять воздействием фонового излучения (тяжелых ядер, нейронов, α-, β-, γ-излучением) [14, 20, 21]. При самой низкой скорости понижения давления (см. данные 1 на рис. За) наблюдается скачкообразное повышение температуры достижимого перегрева на 10°С.

На рис. 3δ показана зависимость температуры перегретого *н*-пентана от наиболее вероятных значений *p*' в момент вскипания на сбросе давления. Плотность распределения вероятностей величины *p*' имела как одномодальный, так и полимодальный вид. В последнем случае она аппроксимировалась смесью нормальных распределений при помощи статистического пакета PAST [22]. В связи с этим на рис. 3δ некоторые серии измерений *p*' при фиксированной температуре опыта *T* представлены не одной, а 2–3 точками. На рис. 3δ также приведена бинодаль, спинодаль и граница достижимого перегрева, рассчитанная по теории гомогенного зародышеобразования. "Недогрев" до теории составляет 20–35°С.

На рис. Зв представлены те же данные, что и на рис. Зб, но в виде зависимости глубины захода в



Рис. 3. Зависимость среднего времени жизни перегретого н-пентана от температуры при давлении 0.10 МПа (*a*), фазовая диаграмма *н*-пентана (*б*) и глубина захода в метастабильную область ($p_s - p'$) в зависимости от температуры при $p' > p_{at}$ (*b*): 1-5- эксперимент при разных скоростях понижения давления; $1-k_1 = 0.13 \text{ c}^{-1}$; $2-k_1 = 0.22 \text{ c}^{-1}$; $3-k_1 = 0.37 \text{ c}^{-1}$; $4-k_1 = 0.48 \text{ c}^{-1}$; $5-k_1 = 0.65 \text{ c}^{-1}$; 6- граница достижимого перегрева, рассчитанная по теории гомогенной нуклеации при частоте нуклеации $J = 10^7 \text{ m}^{-3} \cdot \text{ c}^{-1}$; 7- спинодаль; 8- бинодаль. Объем перегреваемой жидкости $V = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

метастабильную область $(p_s - p')$ от температуры. Из рисунка следует, что величина $(p_s - p')$ лежит в диапазоне от 0.35 до 0.75 МПа. Точки расположены вдоль четырех линий: вблизи постоянных значений $p' \sim p_{cr1}$ и p_{cr2} , при которых меняется режим сброса давления (см. рис. 26), и вблизи постоянных значений $(p_s - p') \sim 0.43$ и 0.57 МПа. Вероятность вскипания слабо зависит от скорости понижения давления. При $T > 116.2^{\circ}$ С и самом низком значении k_1 вскипание вблизи нижней границы $(p_s - p') \sim 0.43$ МПа маловероятно. Этот эффект аналогичен скачкообразному повышению температуры перегрева на 10°С при $p' = p_{at}$ (см. рис. 3*a*).

По видеокадрам начала вскипания нами найдены координаты мест появления первых паровых пузырьков на внутренней стенке капилляра. Для их визуализации использована ядерная оценка плотности вероятности распределения мест вскипания по площади изображения стеклянной ячейки. В методе ядерных оценок Парзена—Розенблата с каждой координатой места вскипания связывается некоторая плотность вероятности распределения, описываемая ядерной функцией [23]. Общая оценка вычисляется как суперпозиция всех плотностей вероятности распределения:

$$f(x,h) = \frac{1}{Na_{x}a_{h}} \sum_{i=1}^{N} K\left(\frac{x-x_{i}}{a_{x}}, \frac{h-h_{i}}{a_{h}}\right),$$
(4)

где K — двумерное нормальное распределение; x, h — ширина и высота местоположения начального пузырька, соответственно; a_x , a_h — параметры сглаживания; N — объем выборки. Координаты (x, h) отсчитываются от левого нижнего угла изображения видимой области рабочей ячейки.

На рис. 4a-4c представлена плотность распределения мест вскипания при разных параметрах понижения давления. Из рисунка следует, что вскипание, в основном, происходит на двух близ-



Рис. 4. Плотность распределения мест вскипания по плоскости изображения наблюдаемой области при разных скоростях сброса давления (*a*-*г*) и выборочные раскадровки начала вскипания перегретого н-пентана на двух дефектах внутренней поверхности стеклянного капилляра (*d*): (*a*, *б*) вскипание при $p' = p_{at}$; (*b*, *c*) при $p' > p_{at}$; (*a*, *b*) $k_1 = 0.22 - 0.65 \text{ c}^{-1}$; (*b*, *c*) $k_1 = 0.13 \text{ c}^{-1}$; (*a*) $T = 70.2 - 116.2^{\circ}\text{C}$; (*b*) $T = 110.2 - 114.2^{\circ}\text{C}$; (*b*) $T = 105.2 - 135.1^{\circ}\text{C}$; (*c*) $T = 113.2 - 130.1^{\circ}\text{C}$; (*d*) $I - \text{вски$ $пание на дефекте 1, <math>T = 97.2^{\circ}\text{C}$; 2 – на дефекте 2, $T = 106.2^{\circ}\text{C}$. Координаты (*x*, *h*) приведены к безразмерному виду и даны в процентном соотношении от размеров наблюдаемой области. Время между кадрами 1.95 мс.

корасположенных дефектах внутренней поверхности стеклянной трубки. Вероятнее всего, они возникли в результате обжига стекла после запаивания верхнего конца капилляра стеклодувом (см. рис. 4*д*). Другие активные центры кипения могли возникнуть при изготовлении трубки. Их природа может быть связана с ликвацией молибденового стекла C52-1 ОСТ 11-027.010-75

 $(4.4 (Na,K)_2O - 3.5 Al_2O_3 - 19 B_2O_3 - 68.7 SiO_2)$ in wt %), из которого состоит трубка. При ликвации, т.е. разделении расплава на несмешивающиеся жидкие фазы при охлаждении [24–26], одна составляющая структуры обогащена легкорастворимыми компонентами стекла (шелочные оксиды, оксид бора) и является химически нестойкой, а другая – нерастворимыми (оксиды кремния и алюминия) и является химически стойкой. Растворение химически нестойкой фазы обычно приводит к формированию пор в стекле [27]. С уменьшением скорости понижения давления число активных центров уменьшается, один из дефектов деактивируется. Этим, по всей видимости, объясняется скачок температуры перегрева на 10°С, наблюдаемый на рис. За. Граница достижимого перегрева во всех случаях определяется одним из двух дефектов внутренней поверхности стекла. Эти же дефекты ограничивают глубину захода в метастабильную область постоянной величиной (см. рис. 3*в*). При $k_1 = 0.22 \text{ c}^{-1}$ и $T = 118.2 - 120.2^{\circ}\text{C}$ (см. данные 2 на рис. 3в) подавляющее число событий происходило на дефекте 2, что в итоге привело к его "приработке".

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование кинетики нуклеации перегретого н-пентана в стеклянной трубке методами непрерывного понижения давления (в диапазоне температур 105.2–135.1°С) и измерения времен жизни (70.3–116.2°С) при разных скоростях понижения давления.

Из данных видеосъемки процесса вскипания следует, что начальные пузырьки образуются на внутренней поверхности капилляра, т.е. имеет место гетерогенное вскипание. Общее количество активных центров ограничено, и они распределены неоднородно. Одни центры воспроизводятся, другие могут появляться и исчезать.

Внутренняя стенка трубки имеет два видимых дефекта, на которых происходит подавляющее число ожидаемых событий. Граница достижимого перегрева определяется одним из этих двух дефектов. При вскипании на сбросе давления глубина захода в метастабильную область ($p_s - p'$) лежит в диапазоне от 0.35 до 0.75 МПа. Она ограничивается либо постоянными значениями давления p', при которых сброс давления ускоряется, либо постоянными значениями ($p_s - p'$) ~ 0.43 и 0.57 МПа. В первом случае вероятность вскипания определяется сменой режима сброса давления, во втором случае — двумя дефектами стекла.

С уменьшением скорости понижения давления число активных центров кипения уменьшается, что способствует дополнительной приработке поверхности. В результате один из дефектов внутренней поверхности стекла становится менее активным, вследствие чего температура перегрева скачкообразно повышается на 10°С. Этот эффект носит обратимый характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00270).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.
- 2. Скрипов В.П., Синицын Е.Н., Павлов П.А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980.
- 3. *Debenedetti P.G.* Metastable liquids. Princeton: Princeton Univ. Press, 1996.
- 4. *Baidakov V.G.* Explosive boiling of superheated cryogenic liquids. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- 5. Решетников А.В., Роенко В.В., Мажейко Н.А. и др. // Тепл. проц. в техн. 2013. Т. 5. № 7. С. 295.
- 6. Вараксин А.Ю., Алексеев В.Б., Залкинд В.И. и др. // ДАН. 2013. Т. 448. № 6. С. 654.
- 7. Сафин Р.Г., Просвирников Д.Б., Салдаев В.А. // Деревообр. пром. 2012. № 4. С. 8.
- Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С., Камалова Н.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 9. С. 1272; Matveev N.N., Sidorkin A.S., Kamalova M.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 9. P. 1158.
- Bassi P., Loria A., Meyer J.A. et al. // Nuovo Cim. 1956. V. 4. No. 2. P. 491.
- 10. Липнягов Е.В., Перминов С.А., Ермаков Г.В., Смоляк Б.М. // Теплофиз. и аэромех. 2009. Т. 16. № 3. С. 471.
- 11. Лашков Ю.А., Самойлова Н.В. // Уч. зап. ЦАГИ. 1973. Т. 4. № 5. С. 471.
- Шейпак А.А. Гидравлика и гидропневмопривод: Учебное пособие. Ч. 1. Основы механики жидкости и газа. 2-е изд. М.: МГИУ, 2003.
- 13. *Lipnyagov E.V., Parshakova M.A., Perminov S.A.* // Int. J. Heat Mass Transf. 2017. V. 104. P. 1362.
- 14. Падерин И.М., Усков В.С., Ермаков Г.В. // ТВТ. 1994. Т. 34. № 6. С. 863.
- Липнягов Е.В., Паршакова М.А., Перминов С.А., Ермаков Г.В. // Тепл. проц. в техн. 2013. Т. 5. № 1. С. 7.
- 16. Липнягов Е.В., Паршакова М.А., Ермаков Г.В. // Теплофиз. и аэромех. 2013. Т. 20. № 5. С. 605.
- 17. Липнягов Е.В., Паршакова М.А., Перминов С.А., Ермаков Г.В. // Тепл. проц. в техн. 2017. Т. 9. № 7. С. 297.
- Lipnyagov E.V., Gurashkin A.L., Starostin A.A., Skripov P.V. // J. Engin. Thermophys. 2018. V. 27. No. 3. P. 307.
- Lipnyagov E.V., Parshakova M.A., Perminov S.A. // Int. J. Heat Mass Transf. 2017. V. 104. P. 1353.
- 20. Glaser D.A. // Phys. Rev. 1953. V. 91. No. 3. P. 762.
- 21. Иванов В.И., Семашко Н.Н., Смирнова Н.С., Саломатов А.К. // Атомн. энерг. 1987. Т. 63. № 1. С. 57.
- 22. *Hammer Ø., Harper D.A.T., Ryan P.D.* // Palaeontol. Electron. 2001. V. 4. No. 3. P. 9.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 2 2022

- 23. *Silverman B.W.* Density estimation for statistics and data analysis. N.Y.: Chapman & Hall / CRC, 1986.
- 24. Зимин В.С. Стеклодувное дело и стеклянная аппаратура для физико-химического эксперимента. М.: Химия, 1974.
- 25. Аппен А.А. Химия стекла. М.: Химия, 1974.
- 26. *Scholze H.* Glass: nature, structure, and properties. N.Y.: Springer-Verlag, 1991.
- 27. *Kogan V.E., Gafiullina A.A., Zgonnik P.V.* // Int. J. Appl. Engin. Res. 2016. V. 11. No. 9. P. 6155.

Study of the boiling-up kinetics of superheated *n*-pentane at different rates of pressure reduction

E. V. Lipnyagov^a, M. A. Parshakova^{a, *}

^a The Institute of Thermal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russia *e-mail: parmari@yandex.ru

The kinetics of boiling-up of superheated *n*-pentane in a thermostated glass tube at different rate of pressure reduction has been studied. The inner wall of the tube has two defects, which are the most active centers of vaporization. It was found that one of the centers becomes less active with a decrease in rate of pressure drop, because of which the boundary of the attainable superheat increases by 10° C.