УДК 536.423

# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНЫХ ЦЕНТРОВ ПАРООБРАЗОВАНИЯ НА КИНЕТИКУ СПОНТАННОГО ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТОГО *н*-ПЕНТАНА

© 2022 г. М. А. Паршакова<sup>1, \*</sup>, Е. В. Липнягов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное 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.

Исследована кинетика вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке при помощи скоростной видеосъемки. Данные получены как с платиновым термометром сопротивления внутри трубки, так и без него. Показано, что распределение времен жизни перегретой жидкости на границе достижимого перегрева можно описать смесью экспоненциального распределения (для случайных центров кипения) и нормальных распределений (для дефекта стекла).

DOI: 10.31857/S0367676522020223

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Условия зарождения паровой фазы играют ключевую роль в теплоэнергетических приложениях, в закалочных, медицинских и МЭМС-технологиях. Сложность изучения данного явления состоит в необходимости учета инициирующих факторов различной природы, таких как ионизирующее излучение, электрические поля, парогазовые включения, ультразвук и т.д. [1–4].

Работа посвящена экспериментальному исследованию кинетики спонтанного вскипания перегретой жидкости при помоши скоростной видеосъемки. Поскольку этот процесс является случайным, опыты по его изучению приходится проводить многократно [1-4]. В рамках метода измерения времен жизни перегретой жидкости определяют: температуру T, давление p = p', время пребывания жидкости в перегретом состоянии τ. Перегрев достигается путем понижения давления на термостатируемую жидкость. Опыты проводят при фиксированном давлении вплоть до температуры достижимого перегрева. При более высоких температурах фазовый переход происходит в процессе сброса давления. Тогда случайной характеристикой перегретого состояния оказывается не время, а давление в момент вскипания жидкости р'. Такой способ изучения кинетики вскипания перегретой жидкости называется методом непрерывного понижения давления.

Одновременное воздействие нескольких инициирующих факторов на вскипание перегретой жидкости может привести к тому, что экспериментальные данные не описываются какой-либо основной моделью (экспоненциальным, Вейбулла, гамма-, нормальным распределением) [5]. Тогда в качестве модели используют смесь распределений [6, 7]. Такая ситуация, по всей видимости, складывается на границе достижимого перегрева жидкости [5, 8, 9]. Возникает вопрос, объясняется ли эта особенность изменением внешних параметров жидкости (p, T) в процессе установления исследуемого метастабильного состояния? Какую роль играют наиболее активные центры парообразования?

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент по изучению кинетики вскипания перегретых жидкостей включает в себя технологическую процедуру "приработки" ячейки, состоящую приблизительно из 100 и более предварительных вскипаний. На этой стадии среднее время ожидания вскипания  $\overline{\tau}$  возрастает в несколько раз, а температура перегрева достигает некоторого порога, который в дальнейшем не удаётся перейти. Плотность распределения вероятностей времен жизни перегретой жидкости  $\tau$ может изменяться от экспоненциальной в начале "приработки" до зависимости с максимумом в конце [10].

Автоматизированная экспериментальная установка по изучению кинетики вскипания перегретой жидкости подробно описана в работах [8, 9]. В настоящей работе установка модифицирована. Введена система непрерывного контроля дав-



**Рис.** 1. Схема блока управления давлением: *1* – баллон с углекислым газом (CO<sub>2</sub>); 2 – редуктор; *3*, *6*, 7 – регулирующий вентиль; *4*, *5* – электромагнитный клапан, *8* – разделительный сильфон, *9* – капилляр с исследуемой жидкостью (*н*-пентан), *10* – ячейка с теплоносителем.

ления высокоточными датчиками давления—разрежения. Как и в работе [9], момент вскипания перегретой жидкости регистрируется по скачку оптической плотности изображения измерительной ячейки. Опыты проведены как с платиновым термометром сопротивления HEL-705-U-012-00 (ПТС) внутри трубки, так и без него. Погрешность измерения температуры с помощью ПТС составляет ±0.5°С, время отклика – 0.5 с.

На рис. 1 представлена схема блока управления давлением. Стеклянная трубка 9 ориентирована вертикально запаянным концом вверх. Верхняя (рабочая) часть трубки с внутренним диаметром 5.6 мм, внешним диаметром 10 мм и объемом перегреваемой жидкости 2.8 · 10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup> термостатируется в ячейке 10 с теплоносителем от ширкуляционного термостата Huber CC-208B. а нижняя ее часть находится при комнатной температуре. Разница температур теплоносителя в термостате и ячейке измеряется прецизионным измерителем температур МИТ-8 при помощи трех дифференциальных термопар. Точность поддержания температуры теплоносителя в рабочей части трубки  $T_w$  составляет  $\pm 0.1^{\circ}$ С. Давление создается сжатым углекислым газом 1, передается на жидкость через разделительный сильфон 8 и контролируется тремя датчиками давления, помещенными в жидкую и паровую фазы. Точность измерения давления ±0.01 МПа. Сброс давления производится через систему электромагнитных клапанов 4, 5 фирмы Danfoss. На выходе газа в атмосферу добавлен регулирующий механический вентиль 6, позволяющий управлять скоростью понижения давления.

В начале цикла измерений *н*-пентан находится в стабильном состоянии при давлении  $p_0 = 2.00$  МПа. Перегретое состояние реализуется путем сброса давления на жидкость от 2.00 до 0.10 МПа (от  $p_0$  до  $p_{al}$ ). Одновременно ведется видеосъемка процесса вскипания при помощи скоростной видеокамеры Fastvideo-250. Цикл измерений автоматизирован.

Понижение избыточного давления на жидкость  $\Delta p = p - p_{at}$  в интересующем нас диапазоне 0.115  $\leq p \leq 1.10$  МПа происходит по экспоненциальному закону  $\Delta p \sim \exp(-kt)$ , где t – время. Он соответствует изотермическому истечению газа CO<sub>2</sub> [11]. Величина k не зависит от времени, но меняется на 3 участках зависимости  $\Delta p(t)$ , увеличиваясь в  $\sim 2^{1/2}$  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. 1) и, как следствие, двух критических параметров для изотермического газового потока [12]:

$$p_{cr1} = p_{at}e^{-1}, \quad p_{cr2} = p_{at}e^{-1/2}.$$
 (1)

Параметры (1) возникают из-за того, что скорость истечения газа через сужающиеся отверстия 5 и 6 не может превышать скорость звука [12]. Они разделяют дозвуковой и критический (звуковой) режимы истечения газа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты по изучению кинетики вскипания перегретого *н*-пентана проведены как методом измерения времен жизни перегретой жидкости (от 5 до 96 измерений в диапазоне температур 87.3–125.3°С), так и методом непрерывного понижения давления (от 4 до 192 измерений в диапазоне температур 90.3–135.3°С). Время жизни  $\tau$ , минимальное давление *p*', параметры сброса давления *k* определялись во всех проведенных опытах (около 3000) макросами VBA Excel по данным датчика давления СДВ "STANDARD" (погрешность – 0.15%, шаг по времени – 0.2 с) и данным видеосъемки (2050 кадр/с). Статистическая обработка данных типа времен жизни подробно описана в работе [5].

По видеокадрам начала вскипания найдены координаты мест появления первых жизнеспособных пузырьков пара в перегретой жидкости. Как и в работе [9], для их визуализации мы воспользовались методом ядерной оценки плотности Парзена—Розенблата [13]. Максимумы этой оценки рассматривались как начальное приближение для дальнейшей кластеризации. Допустимый размер кластера (центра парообразования) ограничивался погрешностью определения координат центра пузыря. Наиболее вероятными центрами парообразования считались те из них, на которых вероятность ожидаемого события (вскипания) составляет не менее 10%. Таким образом, это



**Рис. 2.** Временные зависимости давления *н*-пентана и температуры ПТС (*a*) и раскадровки начала вскипания *н*-пентана (*б*) при  $T_w = 107.3^{\circ}$ С, среднее по выборке минимальное значение  $\Delta T = T - T_w$  при  $t < \tau$  в зависимости от  $T_w(e)$ , глубина захода в метастабильную область ( $p_s - p'$ ) в зависимости от максимального температурного напора при кипении ( $T_w - T_{lq}$ ) (*c*): 1 – вскипание при p' = 0.10 МПа; 2 – при понижении давления; 3 – аппроксимация полиномом 4 степени. Время между кадрами – 3.9 мс.

такие слабые места в исследуемой системе, вклад которых существенен по сравнению с остальными (случайными) центрами парообразования.

На рис. 2*а* показана временная зависимость давления *н*-пентана, полученная при помощи датчика давления СДВ и синхронизированная с данными ПТС по температуре. На рис. 2*6* представлены видеокадры начала вскипания перегретого н-пентана в данном опыте. Согласно рис. 2*a*, максимальная разница температур перегретой жидкости (до ее вскипания) и теплоносителя  $\Delta T = T - T_w$  по модулю не превышает 1°С. Время релаксации величины *T* к исходному значению  $T_w$  составляет ~25 с. На рис. 2*e* показаны средние по выборке минимальные значения  $\Delta T$ , полученные

при разных температурах теплоносителя  $T_w$  в диапазоне p от начала сброса до момента вскипания. Из рис. 2e следует, что значения  $\Delta T$  до вскипания не опускаются ниже  $-1^{\circ}$ С. Такое же минимальное значение  $\Delta T$  приведено в работе [14] для стеклянного капилляра с внутренним диаметром 0.7 мм. Для него время релаксации температуры *н*-пентана T к температуре термостата  $T_w$  составило 1.5 с и практически совпало с временем сброса давления до атмосферного значения.

После вскипания перегретой жидкости (см. рис. 2*a*), давление в системе растет до давления насыщенных паров  $p_s$  при температуре теплоносителя  $T_w$ , а температура ПТС сначала уменьшается до  $T_{la}$ , а затем растет до  $T_w$ . На рис. 2*г* пред-



**Рис. 3.** Зависимость среднего времени жизни перегретого *н*-пентана от температуры при давлении 0.10 МПа (*a*) и фазовая диаграмма *н*-пентана (*б*): *1* – эксперимент без ПТС; *2*–*4* – в присутствии ПТС; *5* – граница достижимого перегрева; *6* – спинодаль; *7* – бинодаль.

ставлена глубина захода в метастабильную область  $(p' - p_s)$  в зависимости от максимального температурного напора ( $T_w - T_{lq}$ ). Распределения величин p'и  $T_{lq}$  при разных температурах  $T_w$  имели как одномодальный, так и бимодальный вид. В последнем случае они аппроксимировались смесью нормальных распределений при помощи статистического пакета PAST [15]. Мы использовали средние значения p' и  $T_{lq}$  для каждого из нормальных распределений. Как видно, на рис. 2r некоторые температуры T<sub>w</sub> представлены не одной, а двумя точками, и даже тремя, поскольку в диапазоне температур 90.3-110.3°С вскипание перегретого н-пентана происходило как на сбросе давления ( $p' > p_{at}$ ), так и при установившемся значении  $p' = p_{at}$ . Например, точки *A*, *B*, *C* на рис. 2*г* соответствуют одной температуре  $T_w = 110.3^{\circ}$ С. Кривая на этом рисунке напоминает кривую кипения Нукиямы [16], причем в областях "свободной конвекции" и "развитого пузырькового кипения" оказываются вскипания перегретого н-пентана при  $p' = p_{at}$ , а в "переходной" области и в области "пленочного кипения" – вскипания при  $p' > p_{at}$ .

Возвращаясь к рис. 2*а* отметим, что перевод исследуемой жидкости в стабильное состояние  $(p_0, T_w)$  вначале сопровождается нагревом *н*-пентана, а затем его охлаждением вследствие выброса холодной жидкости в термостатируемую часть трубки. Таким образом, время выдержки *н*-пентана в стабильном состоянии между опытами (90 с) должно быть достаточно не только для конденсации паровой фазы, но и релаксации температуры *н*-пентана к температуре теплоносителя  $T_w$ .

На рис. За представлена зависимость среднего времени жизни перегретого *н*-пентана от температуры при p' = 0.10 МПа. Она имеет классический вид: 1–2 ниспадающих участка и 2–3 "плато". Уровни "плато" (порядка  $10^3$ , 10 и 1 с) харак-

терны для других опытов по перегреву н-пентана в стеклянных капиллярах [1, 2, 8, 9]. Их принято объяснять воздействием фонового излучения. Разброс данных на "плато" порядка  $10^3$  с может быть связан с сезонными колебаниями гамма-излучения [17]. На рис. 3 также изображена граница достижимого перегрева, рассчитанная по теории гомогенной нуклеации. "Недогрев" до теоретических значений составляет 20–35°С. Трубка перезаполнялась *н*-пентаном только перед сериями опытов *1* и 2. В сериях опытов *3*, *4* по сравнению с серией *2* наблюдается скачок температуры перегрева на 10 °С в сторону теоретической границы *5*. Он может быть связан с дополнительной приработкой поверхности ПТС / трубки.

На рис. 36 показана зависимость температуры перегретого н-пентана от средних значений р' в момент вскипания на сбросе давления. Скорость сброса  $k_1$  варьировалась от 0.3 до 1.0 с<sup>-1</sup> при разных температурах. Первый жизнеспособный пузырек пара в этом режиме возникает преимущественно в двух местах сближения ПТС со стеклом (см. рис. 26) или же на дефектах стекла (в опытах без ПТС). Эти активные центры кипения ограничивают глубину захода в метастабильную область  $(p_s - p')$  примерно одной величиной при разных температурах, причём дефекты трубки определяют верхнюю границу перегрева, а места сближения ПТС со стеклом - нижнюю. Процесс кипения в опытах с ПТС протекает по-разному. Если при *p*' > *p*<sub>at</sub> начальный пузырек пара главным образом возникает вблизи ПТС, то при  $p' = p_{at} - на$ стекле вдали от ПТС. Этим можно объяснить особенности теплообмена на рис. 2г.

На рис. 4 приведено распределение времен жизни перегретого *н*-пентана на границе достижимого перегрева. Гистограммами визуализированы вскипания на дефекте внутренней поверхности стекла (см. рис. 4a,  $4\delta$ ) и других (случай-



**Рис. 4.** Распределение времен жизни перегретого *н*-пентана: (a-e) гистограммы;  $(\partial, e)$  функция выживаемости;  $(a, \delta)$  вскипание на дефекте стекла; (e, e) на случайных центрах;  $(a, e, \partial)$  серия I (см. рис. 3a),  $T_w = 125.3^{\circ}$ С;  $(\delta, e, e)$  серия 3,  $T_w = 105.3^{\circ}$ С; I – непараметрическая оценка Каплана–Мейера; 2 - 95% доверительные интервалы; 3 – смесь вероятностных распределений (см. ур. (3)-(5));  $\Delta n$  – число ожидаемых событий, попадающих в интервал ( $\tau, \tau + \Delta \tau$ ].

ных) центрах парообразования (см. рис. 4e, 4e). Вскипания на дефекте описывались нормальными распределениями величины  $\tau$  при помощи программы PAST [15], а на случайных центрах — экспоненциальным распределением. Согласно этому, функция выживаемости, т.е. вероятность того, что ожидаемое событие не произойдет, может быть представлена в виде:

$$S_{MIX}(\tau) = 1 - \pi_1 \sum_{i=1}^{n} \alpha_i F_1(\tau, \mu_i, \sigma_i) + \pi_2 F_2(\tau, \theta), \quad (2)$$

где *n* — число компонент в смеси нормальных распределений, определяемое по информационному критерию Акаике [5, 15, 18],

$$F_{1}(\tau,\mu_{i},\sigma_{i}) = \frac{1}{\sigma_{i}(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\tau} e^{-\frac{(t-\mu_{i})^{2}}{2\sigma_{i}^{2}}} dt,$$

$$F_{2}(\tau,\theta) = 1 - e^{-\frac{\tau}{\theta}},$$
(3)

$$\pi_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \quad \pi_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}, \quad \sum_i \alpha_i = 1, \quad (4)$$

 $N_1, N_2$  — число вскипаний на дефекте стекла и случайных центрах, соответственно. Для серии *1* при  $T_w = 125.3^{\circ}$ С (см. рис. 4 $\partial$ ) получено  $\overline{\tau} = 0.79$  с;  $N_1 = 30, \alpha_1 = 1, \mu_1 = 0.445$  с,  $\sigma_1 = 0.122$  с;  $N_2 = 13, \theta = 1.604$  с. Для серии *3* при  $T_w = 105.3^{\circ}$ С (см. рис. 4e) найдено  $\overline{\tau} = 50.76$  с;  $N_1 = 28, \alpha_1 = 0.876, \mu_1 = 71.48$  с,

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 2 2022

 $\sigma_1 = 25.87$  с,  $\alpha_2 = 0.124$ ,  $\mu_2 = 151.9$  с,  $\sigma_2 = 20.59$  с;  $N_2 = 52$ ,  $\theta = 39.04$  с. Из рис. 4 следует, что смесь распределений (2)–(3) хорошо описывает экспериментальное распределение, полученное методом Каплана–Мейера [5, 19].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование кинетики нуклеации перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке методами непрерывного понижения давления (в диапазоне температур 90.3–135.3°С) и измерения времен жизни (87.3–125.3°С). Данные получены как в присутствии внутри трубки платинового термометра сопротивления (ПТС), так и в его отсутствии.

Из данных видеосъемки следует, что начальные пузырьки образуются на внутренней поверхности трубки или в местах сближения ПТС со стеклом, т.е. имеет место гетерогенное вскипание. Одни центры кипения воспроизводятся, другие могут появляться и исчезать.

Распределение времен жизни перегретого нпентана на границе достижимого перегрева можно описать смесью экспоненциального распределения (для случайных центров) и нормальных распределений (для дефекта стекла). Такая смесь характерна для распределения наработки на отказ технических устройств в стадии износа (старения). При вскипании на сбросе давления наиболее вероятные центры кипения ограничивают глубину захода в метастабильную область ( $p_s - p'$ ) примерно одной величиной при разных температуурах.

Из данных ПТС и датчика давления следует, что в процессе сброса давления релаксация этой величины к атмосферному значению происходит значительно быстрее релаксации температуры перегретого *н*-пентана к температуре теплоносителя, однако максимальное охлаждение жидкости при этом не превышает 1°С. Начало вскипания сопровождается уменьшением температуры ПТС (кипящей жидкости), а затем ее ростом до постоянной температуры теплоносителя (стенки трубки). Показано, что зависимость величины ( $p_s - p'$ ) от максимального температурного напора кипящей жидкости имеет сходство с кривой кипения Нукиямы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (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.
- Lipnyagov E.V., Parshakova M.A., Perminov S.A. // Int. J. Heat Mass Transf. 2017. V. 104. P. 1362.
- 6. *McLachlan G., Peel D.* Finite mixture models. N.Y.: John Wiley and Sons, 2000.
- Королёв В.Ю. ЕМ-алгоритм, его модификации и их применение к задаче разделения смесей вероятностных распределений. М.: Изд-во ИПИ РАН, 2007.
- 8. Падерин И.М., Ермаков Г.В., Гулецкая И.Ф. // ТВТ. 1995. Т. 33. № 1. С. 77.
- 9. Липнягов Е.В., Паршакова М.А., Перминов С.А., Ермаков Г.В. // Тепл. проц. в техн. 2013. Т. 5. № 1. С. 7.
- Lipnyagov E.V., Parshakova M.A., Perminov S.A. // Int. J. Heat Mass Transf. 2017. V. 104. P. 1353.
- 11. *Лашков Ю.А., Самойлова Н.В.* // Уч. зап. ЦАГИ. 1973. Т. 4. № 5. С. 471.
- Шейпак А.А. Гидравлика и гидропневмопривод. Уч. пособие. Ч. 1. Основы механики жидкости и газа. М.: МГИУ, 2003.
- 13. *Silverman B.W.* Density estimation for statistics and data analysis. N.Y.: Chapman&Hall / CRC, 1986.
- Липнягов Е.В., Перминов С.А., Ермаков Г.В., Смоляк Б.М. // Теплофиз. и аэромех. 2009. Т. 16. № 3. С. 471.
- 15. *Hammer Ø., Harper D.A.T., Ryan P.D.* // Palaeontol. Electron. 2001. V. 4. No. 3. P. 9.
- Ягов В.В. Теплообмен в однофазных средах и при фазовых превращениях: учебное пособие для вузов. М.: Изд. дом МЭИ, 2014.
- 17. *Германенко А.В., Балабин Ю.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 5. С. 655.
- Sugiura N. // Commun. Stat. Theory Meth. 1978. V. 7. No. 1. P. 13.
- Kaplan E.L., Meier P. // J. Amer. Stat. Assoc. 1958. V. 53. No. 282. P. 457.

# Study of the influence of the most probable centers of vaporization on the kinetics of spontaneous boiling-up of superheated *n*-pentane

## M. A. Parshakova<sup>*a*, \*</sup>, E. V. Lipnyagov<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup> 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 glass tube was studied by high-speed video. Data obtained with or without a platinum resistance thermometer inside the tube. It is shown that the distribution of the lifetimes of superheated liquid at the boundary of attainable superheat can be described by a mixture of exponential distribution (for random centers of boiling) and normal distributions (for defect of glass).