

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

На правах рукописи

РЮТИН Сергей Борисович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ПЕРСПЕКТИВНЫХ
ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ ПРИ МОЩНОМ ТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Диссертация на соискание ученой степени

Кандидата физико-математических наук

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

Екатеринбург – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Изучение теплообмена в перспективных теплоносителях.....	11
1.1. Основные понятия и определения.....	11
1.2. Особенности теплообмена в нанофлюидах.....	13
1.3. Особенности теплообмена в сверхкритических флюидах.....	23
1.3.1. Сверхкритический флюид.....	23
1.3.2. Теплообмен в сверхкритических флюидах.....	26
1.4. Постановка задачи исследования.....	39
ГЛАВА 2. Метод управления мощностью нагревателя и устройство его осуществления.....	41
2.1. Метод управляемого импульсного нагрева зонда.....	47
2.2. Методические детали.....	48
2.3. Блок-схема и принципиальная схема установки.....	49
2.4. Система регистрации.....	53
2.5. Методика проведения опытов.....	56
2.6. Погрешности измерений.....	58
ГЛАВА 3. Опыты с нанофлюидами.....	63
3.1. Исходные наноматериалы и нанофлюиды приготовленные на их основе.....	63

3.2. Особенности применения методики сопоставления теплового сопротивления нанофлюидов.....	67
3.3. Результаты опытов с системами $iPrOH/Al_2O_3$, $iPrOH/YSZ$, этиленгликоль/ Al_2O_3	73
3.4. Обсуждение результатов.....	78
ГЛАВА 4. Опыты со сверхкритическими флюидами.....	81
4.1. Опыты с органическими жидкостями – изопропанол, ацетон, малоноводиэтиловый эфир.....	81
4.2. Обсуждение результатов опытов на органических жидкостях.....	90
4.3 Опыты с водой. Сравнение результатов опыта и компьютерного эксперимента для изобары 23 МПа.....	97
4.4 обсуждение результатов опытов с водой.....	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	105
ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

Введение

Изучение закономерностей теплопереноса в перспективных теплоносителях при мощном локальном тепловом воздействии является актуальной задачей теплофизики, являясь частью более широкой проблемы поиска средств интенсификации теплообмена для нужд теплоэнергетики [1]. Уникальные свойства нанофлюидов (далее – НФ) и сверхкритических флюидов (далее – СКФ) позволяют рассматривать их в качестве перспективных теплоносителей в теплоэнергетике. Тем не менее, в силу структурной неоднородности таких сред и недостаточной изученности процессов тепломассопереноса в них, остается множество нерешенных вопросов, в том числе фундаментального плана, которые являются серьезным препятствием для применения НФ и СКФ именно в качестве теплоносителя. Также остро ощущается дефицит экспериментальных подходов для изучения таких объектов, в частности, остался совершенно неизученным важный предельный случай практически кондуктивного теплопереноса.

Термин «нанофлюид» был предложен в 1995 году профессором Чоу (S.U.S. Choi) из США. Практически сразу нанофлюидам была отведена роль «движущей силы» технологического прорыва в связи с ожидаемым значительным улучшением (“*dramatic improvements*” [2]) их тепловой проводимости по отношению к базовой среде. В настоящее время массив данных по тепловой проводимости нанофлюидов представляет собой довольно пеструю картину [2,3]. Приводятся данные как об аномальном повышении эффективной теплопроводности (“*anomalous enhancement*”) [2-4] так и об отсутствии эффекта, отличного от аддитивных схем [4, 5]. Ситуация с температурной зависимостью эффективной теплопроводности нанофлюидов также остается неясной [2-6].

Анализ опытных данных для нанофлюидов позволил сформулировать два вывода:

– во-первых, наша практика показала, что результаты опытов чувствительны к возмущающему действию факторов, присущих именно нанофлюидам. В частности, результаты могут нести отпечаток седиментационной неустойчивости системы и склонности наночастиц к взаимодействию друг с

другом, а также с поверхностью датчиков. Модифицирование наночастицами, например, поверхности нагревателя-зонда в ходе опыта сопровождается значительным (и трудноучитываемым) повышением плотности теплового потока. Влияние фактора, связанного с взаимодействием наночастиц друг с другом, может быть уменьшено подбором значения ζ -потенциала, но не может быть исключено. Агрегация наночастиц приводит к изменению тепловой проводимости нанофлюида при формально одинаковом соотношении компонентов суспензии. В этом плане приобретает значение размерный эффект тепловой проводимости материала, свойственный для наночастиц. Например, эффективная теплопроводность диоксида алюминия изменяется в несколько раз при изменении размера частицы от 50 нм до 10 нм [7].

– во-вторых, малая ширина температурного интервала, в котором поставлены опыты (по сути, большинство опытов проведено в окрестности комнатной температуры), не дает оснований ни для объяснения имеющихся различий в результатах по температурной зависимости теплофизических свойств наножидкостей, ни для экстраполяции этих результатов в область повышенных или пониженных температур, свойственных для работы реальных устройств в энергонапряженных режимах.

В отличие от нанофлюидов, сверхкритические флюиды привлекают внимание исследователей с 19-го века [8]. Сверхкритические флюиды давно и успешно применяются в качестве теплоносителей, в мире уже десятки лет сотни ТЭЦ работают на сверхкритической воде. Тем не менее, в области теплообмена с использованием в качестве теплоносителей сверхкритических флюидов остается множество нерешенных проблем. Поиски решений этой проблемы мотивированы широко обсуждаемой в настоящее время задачей создания промышленных ядерных реакторов 4-го поколения, работающих на легкой сверхкритической воде [9,10,11]. В монографии [12] содержится подробный анализ состояния проблем теплопередачи и гидравлического сопротивления в сверхкритических флюидах за период более пятидесяти лет (650 ссылок).

Анализ содержания монографии [12] позволяет сделать два важных вывода:

– во-первых, на настоящий момент не существует теоретической модели, способной описать все режимы теплообмена, обнаруженные в экспериментальных исследованиях.

– во-вторых, все экспериментальные работы по исследованию теплообмена в сверхкритических флюидах выполнены в квазистационарных режимах, то есть, при установившемся процессе теплопереноса в опыте. Установленный в опытах по свободно и вынужденно конвективному теплообмену пик теплоотдачи в окрестности критической точки принято связывать с наличием пика теплоемкости в этой области параметров. Недостаточность такого экспериментального подхода была отмечена В.П. Скриповым [13], который написал, анализируя результаты работ по исследованию теплообмена в сверхкритических средах в условиях свободной конвекции [14], следующее: «Главная экспериментальная трудность состоит в подавлении или учете конвективного теплообмена, который очень легко возникает около критической точки...».

Результаты экспериментальных работ по исследованию процессов тепломассопереноса в околокритических средах в условиях орбитального полета [15] привели к становлению нового направления механики сплошных сред, названной авторами работы [15] гидродинамикой околокритических сред. Чрезвычайно высокая склонность таких сред к движению и образованию интенсивных конвективных потоков под действием остаточной микрогравитации и малых градиентов температуры, обнаруженная в этих опытах, позволяет предположить, что особенности теплопереноса, установленные ранее в опытах [12], в значительной мере определяются особой гидродинамикой сверхкритических сред.

Также нами выделены работы, дающие новый взгляд на природу различных аномалий СКФ вблизи критической точки [16,17]. Исходя из первых принципов, применяя при этом методы статистической физики и теории неидеальных систем, автором работ [16,17] получены соотношения для крупномасштабных локальных флуктуаций во флюидах, включая критическое и сверхкритическое состояние. В этих работах показано, что в сжимаемом флюиде локальная флуктуация

плотности сопровождается нетермодинамическими флуктуациями коллективной скорости и температуры флюида, которые в значительной мере определяют поведение флюида вблизи критической точки. Выделим два наиболее важных момента. Во-первых, дисперсия плотности СКФ вблизи критической точки становится по масштабу сравнимой со средней плотностью флюида. Во-вторых, значение энергии, запасаемой во флуктуациях коллективной скорости вблизи критической точки, приближается к значению тепловой энергии системы. Таким образом, появляется основа для объяснения природы различных аномалий СКФ вблизи критической точки, включая известные максимумы изобарной теплоемкости и избыточной теплопроводности, а также результатов наших опытов, речь о которых пойдет ниже.

Анализ состояния обсуждаемых проблем послужил мотивацией для разработки нового метода изучения теплопереноса в масштабе малых характерных времен и размеров и его апробации в таких перспективных и, одновременно, недостаточно изученных объектах, как НФ и СКФ. Созданный метод, методика опытов, полученные результаты и их обсуждение являются содержанием представленной работы.

Объект исследования: жидкие теплоносители, в том числе, в не вполне устойчивых состояниях системы. К не вполне устойчивым системам будем относить системы, которые теряют устойчивость в процессе нагревания (перегретые жидкости), а также исходно неустойчивые системы (НФ и СКФ).

Цель работы: исследование особенностей теплопереноса при мощном тепловыделении в НФ (в зависимости от природы базовой жидкости, концентрации и размеров наночастиц) и в СКФ в широком интервале сверхкритических давлений.

Для достижения цели работы был развит метод, базирующийся на управлении мощностью нагревателя–зонда и удовлетворяющий системе специфических требований. Основное требование к методу – высокая точность повторяемости формы импульса мощности в серии импульсов, разброс которой составляет величину $\leq 0,05$ %, что создало практическую основу для проведения

серий сопоставительных опытов при систематическом изменении внешнего параметра (концентрация, давление). Была разработана методика опытов с не вполне устойчивыми объектами, обеспечившая надежность пересчета измеряемых в опыте падений напряжения в непосредственно теплофизические характеристики объекта. Был проведен компьютерный эксперимент по изобарному нагреву зонда в воде для сопоставления с результатом реального опыта.

Научная новизна

1. Создан метод, обеспечивающий управление мощностью нагревателя – зонда с целью изучения особенностей теплопереноса в импульсном процессе при мощном локальном тепловыделении, защищенный патентом на полезную модель.

2. Разработана методика сопоставления теплового сопротивления изучаемых объектов в зависимости от изменения внешнего параметра (концентрация, давление и т.п.).

3. Применение созданной методики к нанофлюидам позволило в разы расширить интервал температуры в сравнении с известными данными, вплоть до температур спонтанного вскипания, а также уверенно разрешать область сверхмалых концентраций наночастиц (10^{-2} объемн. %), что недостижимо другими методами. Обнаружен немонотонный ход теплового сопротивления нанофлюида в зависимости от концентрации относительно теплового сопротивления базовой жидкости.

4. Впервые в эксперименте осуществлен быстрый перевод вещества из пересжатого состояния в область сверхкритических температур по изобаре, что позволило наблюдать теплоперенос в сверхкритических флюидах вне зоны конвективного теплообмена.

5. Впервые обнаружен эффект порогового снижения интенсивности теплопереноса при заходе в область сверхкритических температур по изобаре и установлен диапазон давлений, при котором он наблюдается ($1,0 \div 3,0$) p/p_c .

Достоверность результатов обеспечивается: проверкой методики на различных объектах, в том числе, на общепринятых в теплофизических измерениях эталонах; применением для оценки погрешностей измерения

электрических величин приборов, внесенных в Государственный реестр средств измерения; признание развитой методики измерений в качестве Государственного стандарта; обсуждением результатов работы на конференциях; получением рецензий от ведущих специалистов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Фундаментальная значимость работы связана с получением новых знаний о закономерностях теплопереноса в нанофлюидах и сверхкритических флюидах в условиях мощного локального тепловыделения. Для сверхкритических флюидов полученное знание существенно уточняет физическую картину явлений переноса в сверхкритической области параметров.

В опытах с НФ удалось уверенно разрешать влияние сверхмалых концентраций наночастиц ($\sim 0,01$ объемных %) на условия теплообмена. Освоенный в опытах диапазон температур расширен до сотен градусов, вплоть до температуры спонтанного вскипания базовой жидкости при заданном давлении. Таким образом, осуществлена возможность значительно более адекватной оценки применения НФ именно в качестве теплоносителя. Применительно к нанофлюидам, методика аттестована в качестве Госстандарта.

В опытах с СКФ обнаружен практически важный эффект, заключающийся в пороговом снижении интенсивности теплопереноса при заходе в область сверхкритических температур по изобаре, и диапазон давлений, при котором эффект проявляется. Этот результат позволил сформулировать рекомендации по выбору рабочего давления теплообменных устройств, работающих на сверхкритических теплоносителях.

Высокая чувствительность и быстродействие метода делают возможным его широкое применение для сопоставления эффективности конкурирующих образцов теплоносителей в условиях мощного тепловыделения.

Положения, выносимые на защиту

1. Созданная методика сопоставления теплового сопротивления различных образцов теплоносителей в строго заданных условиях тепловыделения

позволяет разрешать малые изменения условий теплообмена, соответствующие малым изменениям состава образца или внешнего параметра.

2. Немонотонный ход изменения теплового сопротивления нанофлюидов в зависимости от концентрации обусловлен влиянием межфазного термического сопротивления (твердое тело/жидкость) и размерного эффекта теплопроводности материала имплантируемых в базовую жидкость частиц.

3. Пороговое снижение интенсивности теплопереноса при быстром изобарном заходе в область сверхкритических параметров обусловлено нарушением однородности вещества, что в общем случае сопровождается появлением дополнительного теплового сопротивления.

Личный вклад автора: Все представленные в работе результаты, разработка методики, создание экспериментальной установки, проведение экспериментов, обработка полученных результатов, подготовка основных публикаций сделаны лично автором или при непосредственном его участии.

Апробация работы

Результаты работы докладывались II конференции «Наноматериалы и технологии» (Улан-Удэ, 2009), на XXIX и XXXI Сибирском теплофизическом семинаре (Новосибирск, 2010, 2014), на XIII РКТС (Новосибирск, 2011 г.), в качестве приглашенных докладов – на XII (2011) и XIII (2012) всероссийских школах-семинарах по проблемам физики конденсированного состояния вещества, на семинаре "Тепломассообмен и механика невесомости" в ИПМ им. А.Ю. Ишлинского РАН, на международных конференциях Nanofluids: Fundamentals and Applications II (Montreal, Canada, 2010), 19th (Aristotle University of Thessaloniki, Greece, 2011) и 20th (University of Lisboa, Portugal, 2014) European Conference on Thermophysical Properties, 18th Symposium on thermophysical properties (Boulder, CO, USA, 2012), на VII Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Зеленоградск, Калининградская обл., 2013), на заседании Международной ассоциации по свойствам воды и водяного пара (IAPWS, Moscow, 2014).

Представленная работа была поддержана грантами РФФИ (№ 10-08-00538-а, № 13-08-00428) и Программой президиума УрО РАН «Арктика».

Публикации

По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе, методика ГСССД, патент на полезную модель, 7 статей в журналах из перечня ВАК и 3 статьи в материалах конференций.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. **Во введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность исследования, приведены положения, выносимые на защиту. **В первой главе** представлен обзор современного состояния проблем изучения теплообмена в нанофлюидах и сверхкритических флюидах, в ракурсе применяемых для этого экспериментальных методов. Глава завершается постановкой задачи. **Во второй главе** представлен метод управления мощностью нагревателя и устройство его осуществления. Подробно описан схемотехнический подход к созданию устройства, приведены блок-схема и принципиальная схема основного узла установки. Приведено описание системы регистрации измеряемых величин, обсуждены методические детали, методика проведения опытов и погрешности измерений. **В третьей главе** приведены результаты опытов с нанофлюидами и их обсуждение. **В четвертой главе** приведены результаты опытов со сверхкритическими флюидами и их обсуждение. **В заключении** обобщены результаты опытов, сформулированы общие выводы и намечены пути дальнейшего развития исследования.

ГЛАВА 1. Изучение теплообмена в нанофлюидах и сверхкритических флюидах

1.1. Основные понятия и определения

Предметом исследования служит теплообмен в не вполне устойчивых жидкостях в условиях управляемого импульсного нагрева. Под термином «управление» будем понимать электронное управление мощностью нагрева проволочного зонда – термометра сопротивления непосредственно во время

импульса (то есть, с учетом параметров сигнала-отклика на заданное тепловыделение) посредством быстродействующей системы обратной связи [18]. К не вполне устойчивым жидкостям будем относить вещества, которые теряют устойчивость в процессе нагревания (перегретые и термически неустойчивые жидкости), а также исходно неустойчивые системы (нанофлюиды и сверхкритические флюиды). Свойства перегретых жидкостей и параметры процессов в них [13, 19-21] являются ключевым объектом изучения нашей теплофизической школы [23], которая удерживает полвека лидирующие позиции в этом направлении [24]. Термически неустойчивыми жидкостями, следуя [25], будем называть вещества, у которых критическая температура превышает температуру начала терморазрушения в квазистатическом процессе.

В опытах отслеживается изменение среднemasсовой температуры зонда во времени $T(t)$ при заданном значении мощности нагрева P . Поскольку величина температурного напора $\Delta T(t)$ составляет при этом сотни градусов, при которой линейные модели теплообмена становятся неприменимыми, по результатам опытов может быть рассчитана только плотность теплового потока через поверхность зонда $q = (P - P_{Pt})/\pi \cdot d \cdot l$ и тепловое сопротивление вещества $R_{\lambda}(t) = \Delta T(t)/q$ для любого момента времени от начала импульса. Здесь d, l – диаметр и длина зонда, $\Delta T(t)$ – температурный напор, $P_{Pt}(t)$ – доля мощности, затрачиваемая на нагрев собственно зонда, для любого момента времени t . Погрешность определения площади поверхности зонда $\pi \cdot d \cdot l$ на порядок превышает погрешности определения всех других величин, поэтому был выбран относительный вариант метода, с расчетом относительного теплового сопротивления $R_{\lambda i}/R_{\lambda 0}$, где индекс «0» относится к образцу, принятому за базовый, индекс « i » относится к образцам с измененным внешним параметром относительно базового. Подробно эти вопросы освещены в главе 2.

Основными объектами изучения в нашем исследовании служили сверхкритические флюиды и нанофлюиды. Им посвящены отдельные разделы главы (раздел 1.2 и 1.3). Глава завершается постановкой задачи исследования (раздел 1.4).

1.2. Особенности теплообмена в нанофлюидах

В качестве перспективного теплоносителя в последнее время обсуждаются нанофлюиды – устойчивые суспензии наноразмерных (~ 100 нм) частиц металлов и оксидов в базовой жидкости, см. работы [2, 3, 26] и библиографию в них. Фундаментальными основами синтеза наночастиц и их практическим осуществлением занимаются научные коллективы по всему миру [2, 25, 28], в том числе, в Институте электрофизики УрО РАН [29]. Здесь же развита оригинальная технология приготовления нанофлюидов и их аттестации.

Термин “нанофлюид” (в англоязычной литературе “nanofluid”) был предложен в 1995 году профессором Чоу (S.U.S. Choi)¹ из США для описания нового класса теплоносителей, полученного с помощью нанотехнологий [2]. Практически сразу нанофлюидам была отведена роль “движущей силы” технологического прорыва в связи с предсказываемым значительным улучшением (“*dramatic improvements*” [2]) их тепловой проводимости по отношению к базовой среде. Действительно, первые опытные данные свидетельствовали об аномальном повышении (“*anomalous enhancement*” [2]) эффективной теплопроводности при диспергировании нанопорошков в базовой жидкости.

Обсудим исходные положения, характеризующие нанофлюиды в качестве перспективного теплоносителя. Поскольку в задачи нашей работы не входит обсуждение всего массива данных по теплообмену в нанофлюидах, то мы остановимся лишь на ключевых моментах, имеющих значение для заявленной цели исследования. Получить более полное представление о данной проблеме заинтересованный читатель сможет по предложенным нами ссылкам.

Итак, исходные положения при запуске программы по теплопереносу в нанофлюидах были таковы:

- в базовую жидкость добавляются наноразмерные частицы более теплопроводного материала, смотри Рисунок 1.2.1;

¹ Он являлся научным руководителем пионерской программы по наножидкостям в Аргоннской национальной лаборатории (ANL). Не исключено, что это обстоятельство наложило отпечаток на пути развития данного направления.

- свойственное наночастицам большое значение отношения площади поверхности к объему препятствует их оседанию в критических точках теплообменника;
- в комбинации с применением стабилизирующего агента, предыдущий пункт обеспечивает возможность создания устойчивых суспензий, способствующих интенсификации теплопереноса.

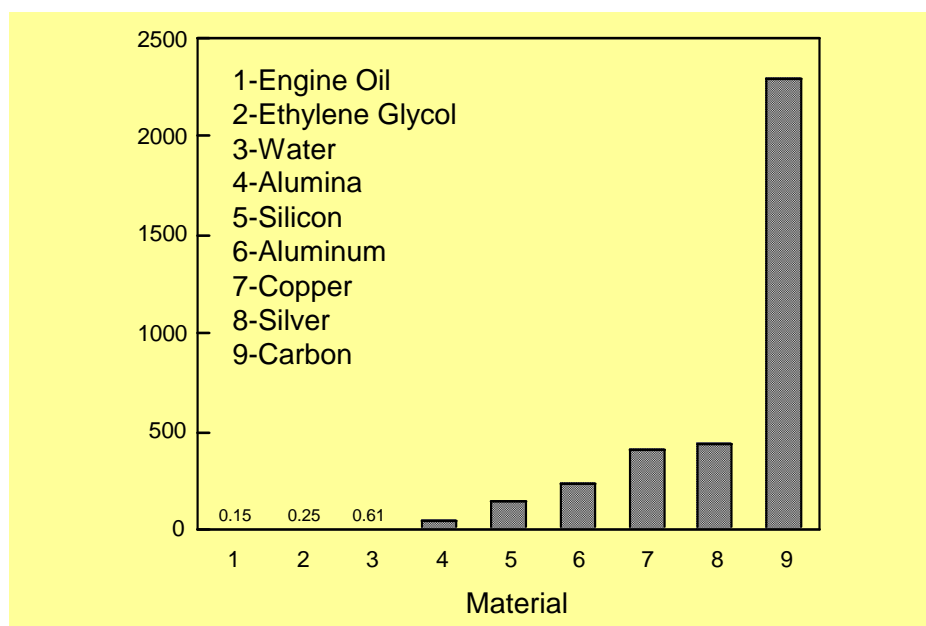


Рис. 1.2.1. Значения коэффициента теплопроводности для характерных образцов теплоносителей (1-3) и материалов, применяемых в нанотехнологии (4-9) [30].

Предполагалось [2, 4, 30, 31], что нанофлюидам присущи четыре характерных черты, относящихся к теплообмену:

1. Повышенная теплопроводность при малых концентрациях наночастиц.
2. Сильная температурная зависимость теплопроводности.
3. Нелинейное повышение теплопроводности с ростом концентрации.
4. Повышенные критические тепловые потоки при кипении.

Соразмерно масштабу новой проблемы, научно-техническое сообщество откликнулось устойчивым ростом числа публикаций на эту тему, см., например, ссылки [2, 3, 4, 26] и библиографию в них. Как и во время любого бума, массив данных по тепловой проводимости нанофлюидов представляет собой довольно пеструю картину. Приводятся данные как об аномальном повышении

эффективной теплопроводности, обусловленном введением малых добавок наночастиц (пункт 1 в предыдущем абзаце), так и о масштабе эффекта, согласующемся с моделью Максвелла для обычных суспензий [2-4], смотри Рисунок 1.2.2. Полученные данные не проясняют ситуацию и с ключевой, в плане конкурентоспособности теплоносителя, “фигурой” – температурной зависимостью теплофизических свойств нанофлюидов. В качестве примера, относящегося к пункту 2, на Рисунке 1.2.3 представлены данные по приращению коэффициента теплопроводности системы вода/алюмина с температурой [2, 31]. Справедливость третьего пункта сомнений не вызывает. Уместно отметить, что для бинарных растворов жидкость/жидкость наблюдается отрицательное отклонение значения коэффициента теплопроводности от аддитивной схемы [32-34]. Авторы [32-34] связывают подобное поведение теплопроводности растворов с действием дополнительного теплового сопротивления, обусловленного флуктуациями концентрации. Четвертый пункт представленного выше списка нашел подтверждение в опытах различных авторов. Но этот вопрос на данном этапе исследования не входит в сферу наших интересов.

Обнаруженное в опытах существенное повышение тепловой проводимости нанофлюидов обычно связывают с возможностями образования упорядоченного сольватного слоя вокруг частицы, баллистического переноса тепловой энергии между наночастицами и внутри их, кластеризации наночастиц, а возможность существенного повышения тепловой проводимости нанофлюидов с температурой – с броуновским движением наночастиц [2, 3, 31, 35]. Все эти гипотезы требуют серьезного обоснования, а исходные опытные данные – проверки. В результате сопоставления данных различных авторов, в работе [3] сделан вывод, что несмотря на публикационную активность в данном направлении, «... многие проблемы остаются малоизученными, а полученные результаты носят зачастую противоречивый характер. Это обусловлено, прежде всего, сложностью процессов в нанофлюидах, начиная с их приготовления, протекания деструктивных процессов, особенностью экспериментальной техники и достоверностью получаемых результатов».

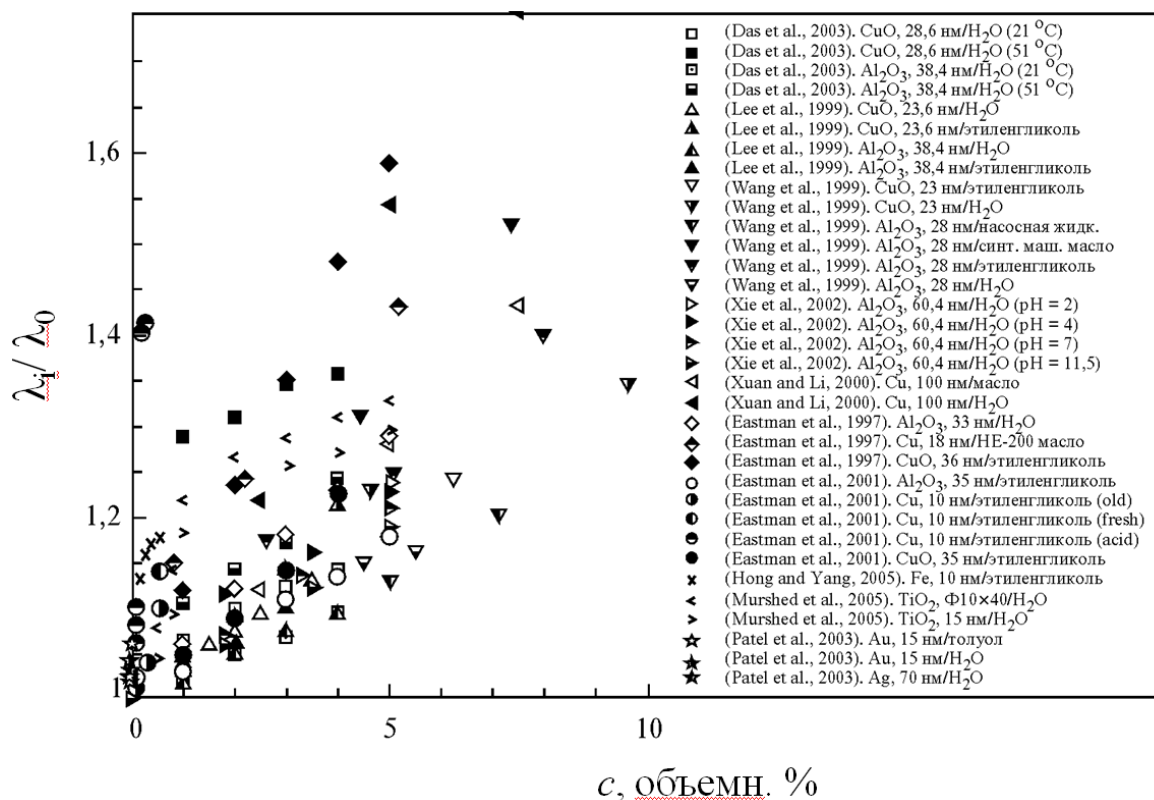


Рис. 1.2.2. Подборка данных по эффективной теплопроводности наножидкостей, приведенной к теплопроводности базовой жидкости, в зависимости от объемной концентрации наночастиц, цит. по [3].

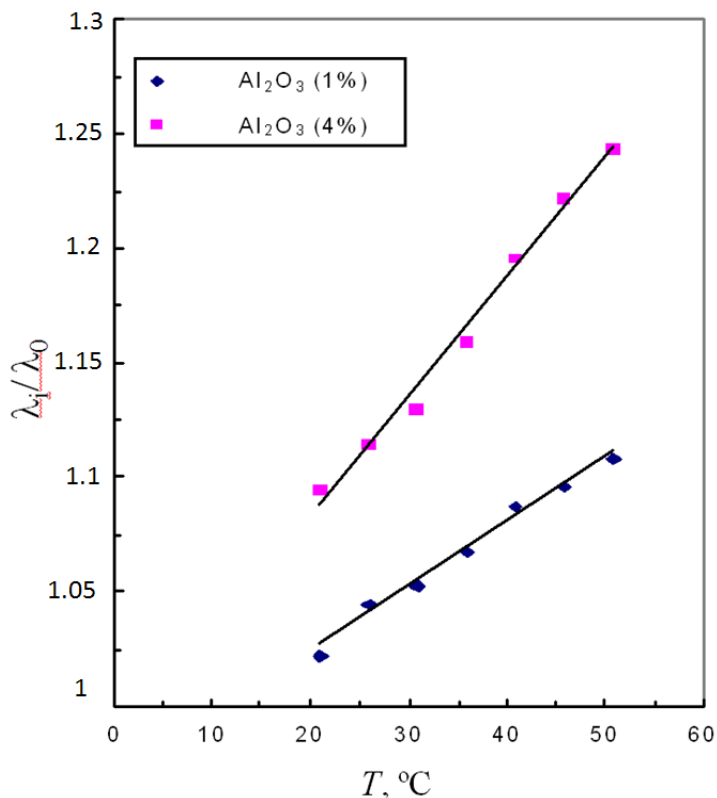


Рис. 1.2.3. Эффективная теплопроводность суспензий алюминия в воде, приведенная к теплопроводности воды, в зависимости от температуры по данным [2, 31]. Параметром служит объемная концентрация наночастиц.

Добавим к этому списку важность выбора методики постановки опытов и трудность учета эффектов, связанных с взаимодействием наночастиц с поверхностью датчика и введения поверхностно активных компонентов в процессе переноса тепла.

В известных нам работах, включая цитированные выше работы, подробно изложена процедура подготовки образцов. Методические детали собственно измерений, наоборот, отсутствуют. Данное обстоятельство затрудняет проведение неформального анализа опытных данных. Накопленный в нашей группе опыт работы с «неудобными» объектами, включая нанофлюиды [36-42], позволил сформулировать следующий вывод:

– во-первых, практика показала, что результаты опытов чувствительны к возмущающему действию факторов, присущих именно нанофлюидам. В частности, результаты могут нести отпечаток седиментационной неустойчивости системы и склонности наночастиц к взаимодействию друг с другом, а также с поверхностью датчиков. Модифицирование наночастицами, например, поверхности нагревателя-зонда в ходе опыта сопровождается значительным (и трудноучитываемым) повышением плотности теплового потока. Влияние фактора, связанного с взаимодействием наночастиц друг с другом, может быть уменьшено подбором значения ζ -потенциала, но не может быть исключено. И агломерация, и агрегация наночастиц² приводит к изменению тепловой проводимости нанофлюида при формально одинаковом соотношении компонентов суспензии. В этом плане приобретает значение размерный эффект тепловой проводимости материала, свойственный для наночастиц. Например, эффективная теплопроводность диоксида алюминия изменяется в несколько раз при изменении размера частицы от 50 нм до 10 нм [7];

² Следуя [43], под агломератами будем понимать устойчивые образования, отдельные частицы которых химически связаны друг с другом, в результате чего они не могут быть разделены механическим воздействием, не разрушающим сами частицы. В противоположность этому, в агрегатах первичные частицы связаны более слабыми Ван-дер-ваальсовыми связями, которые, в принципе, могут быть разрушены с сохранением целостности самих частиц.

– во-вторых, малая ширина температурного интервала, в котором поставлены опыты (по сути, большинство опытов проведено в окрестности комнатной температуры), не дает оснований ни для объяснения имеющихся различий в результатах по температурной зависимости теплофизических свойств наножидкостей, ни для экстраполяции этих результатов в область повышенных или пониженных температур, свойственных для работы реальных устройств в термонапряженных режимах.

В этой связи, актуальна разработка метода сопоставления теплового сопротивления наножидкостей с тепловым сопротивлением базовой жидкости в широкой области изменения температуры (порядка сотен градусов) и удельной мощности тепловыделения а также и методики измерений, учитывающей специфику объекта изучения. В более концентрированном виде этот вывод сформулирован в разделе 1.2.

При обсуждении постановки задачи на исследование переноса тепла наножидкостями уместно выделить в отдельный блок работы группы под руководством Амина Тэжи (A.S. Teja). Он известен нам как автор экспериментальных работ по теплопроводности жидкостей и как автор оригинального метода измерения критической температуры термонеустойчивых жидкостей [44]. Этой группой были проведены опыты по изучению теплопроводности наножидкостей в сравнительно широкой области изменения температуры. Сразу оговоримся, что полученные результаты свободны от «аномалий», а предложенная модель [7] учитывает все основные, на наш взгляд, факторы, вовлеченные в перенос тепла суспензиями.

Опыты были поставлены с применением методики нестационарного нагрева проволочного зонда (в англоязычной литературе эта методика имеет общепринятое название “*Transient Hot-Wire Technique*”) [45, 46]. Объектами изучения служили суспензии на основе воды, этиленгликоля и их растворов (базовые жидкости), нанопорошков Al_2O_3 и TiO_2 , а также дисперсанта. В качестве примера, на Рисунке 1.2.4 представлены результаты опытов с системой вода/алюмина в интервале температур 300-410 К по данным работы [47].

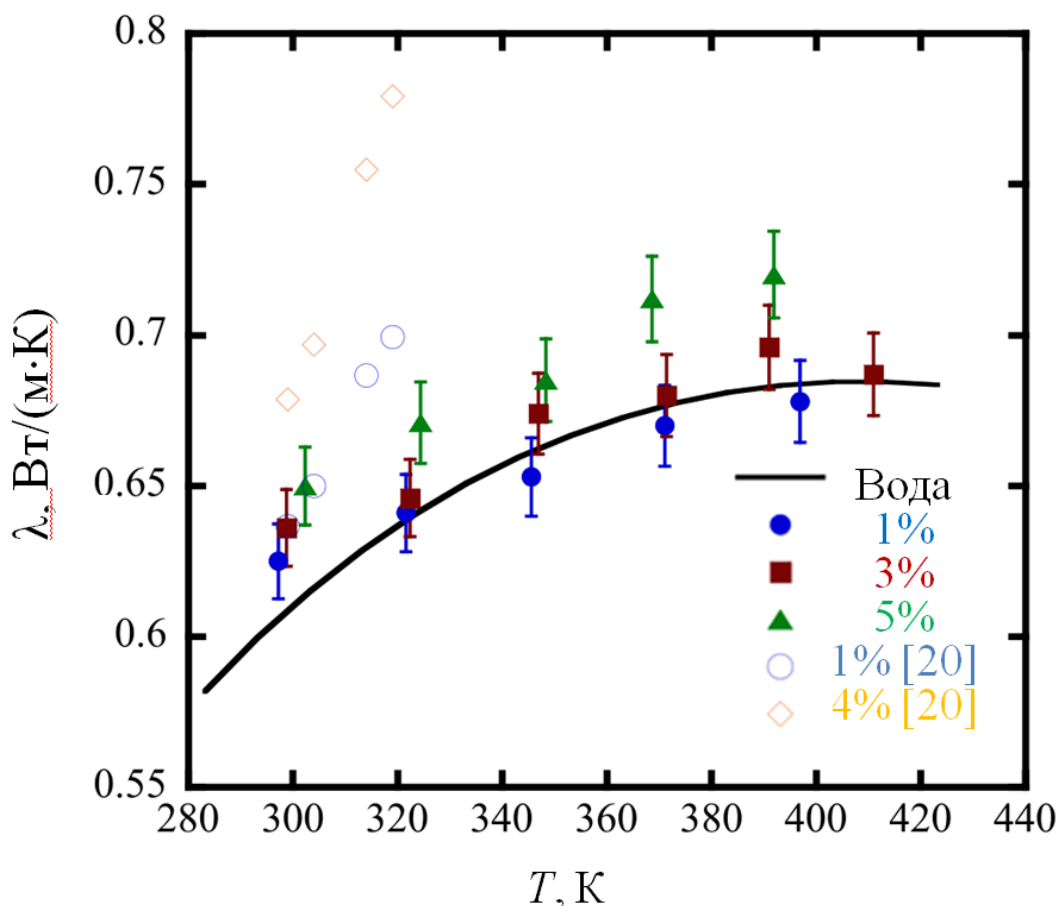


Рис. 1.2.4. Зависимость теплопроводности системы вода/алюмина от температуры. Параметром служит объемная концентрация наночастиц. Сплошной линией показана зависимость теплопроводности от температуры для чистой воды.

Видно, что ход температурной зависимости теплопроводности суспензии повторяет, в изученном интервале температур, ход соответствующей зависимости для базовой жидкости [47, 48].

В этой же серии опытов было обнаружено систематическое снижение теплопроводности суспензии при уменьшении характерного размера наночастиц от 245 нм до приблизительно 10 нм [47-49], смотри Рисунок 1.2.5. Авторы работы [7] увязывают подобный ход зависимости $\lambda(d)$ со снижением теплопроводности наноразмерных частиц с уменьшением характерного размера частицы. Они основываются на выводах феноменологической теории [50] о наличии зависимости $\lambda(d)$ для изоляторов и полупроводников. Применительно к наночастицам, авторы работы [7] записывают следующее соотношение:

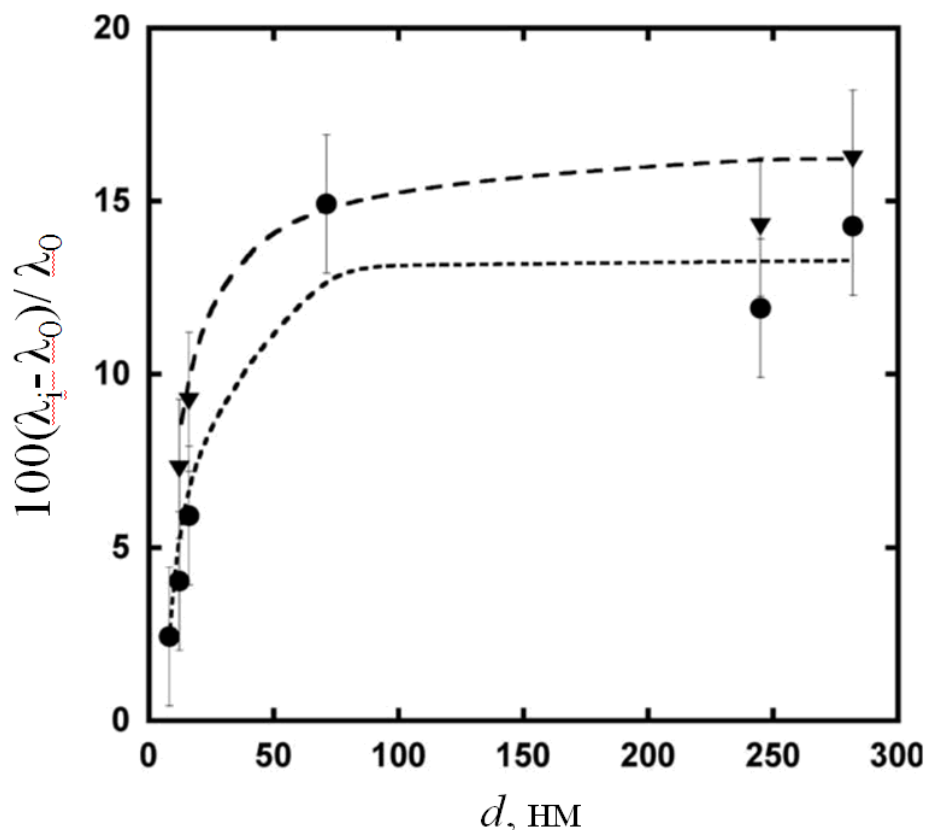


Рис. 1.2.5. Приращение эффективной теплопроводности суспензий алюминия (3 объемн. %) в воде (кружки) и в этиленгликоле (треугольники), приведенное к теплопроводности базовой жидкости, в зависимости от размера частиц при температуре 298 К. Пунктирные линии показывают результаты расчета по формуле (1.2) [7].

$$\frac{k_p(L)}{k_b} = \alpha \exp\left(-\frac{l_0}{L}\right) \left[\exp\left(\frac{1-A}{L/L_0 - 1}\right) \right]^{3/2} \quad (1.1)$$

где $k_p(L)$ – теплопроводность наночастиц в зависимости от размера (L) наночастиц, k_b – теплопроводность массивного образца этого же материала, l_0 – средняя длина пробега фонона, L_0 – критический размер, при котором все атомы кристалла оказываются на поверхности, A – безразмерный комплекс, учитывающий свойства материала наночастицы, α – постоянный коэффициент.

В данной теории предполагается, что при повышении размера частицы до некоторого значения (для Al_2O_3 это значение составляет 100 нм по порядку величины) ее теплопроводность сравнивается с теплопроводностью массивного образца. При уменьшении характерного размера частицы L ключевую роль в снижении теплопроводности начинает играть соотношение длины свободного

пробега фонона l_0 к размеру L . В итоге, соотношение для оценки приращения теплопроводности суспензии с заданным содержанием частиц относительно теплопроводности базовой жидкости, с учетом зависимости от температуры и характерного размера частиц, преобразуется к виду [7]:

$$\frac{k_{eff}}{k_1} = \left[\frac{k_p(L)}{k_1} \right]^\phi \quad (1.2)$$

где k_{eff} – эффективная теплопроводность нанофлюида, k_1 – теплопроводность базовой жидкости, $k_p(L)$ – теплопроводность наночастиц (в соответствии с (1.1)), ϕ – объемная доля наночастиц, %.

Подводя итог обсуждению тепловой проводимости нанофлюидов, подчеркнем еще раз справедливость вывода авторов работы [3] о том, что «... многие проблемы остаются малоизученными, а полученные результаты носят зачастую противоречивый характер». К упомянутым выше «аномалиям» приращения тепловой проводимости нанофлюидов при повышении содержания частиц и/или температуры, рассмотрение блока работ Амина Тэжи добавило новые вопросы. В частности, обосновываемый им размерный эффект теплопроводности противоречит распространенному мнению о повышении λ при снижении d в виду увеличения удельной площади частиц и, соответственно, вклада сольватных оболочек в тепловую проводимость нанофлюидов. Экспериментальным подтверждением обоснованности гипотезы [7] о размерном эффекте теплопроводности мы считаем результаты, представленные в диссертации Бэка (М.Р. Век) для суспензии частиц TiO_2 с характерным размером в 2 нм [47], см. Рисунок 1.2.6. Но, к нашему удивлению, факт «отрицательного» приращения теплопроводности остался в [47] незамеченным.

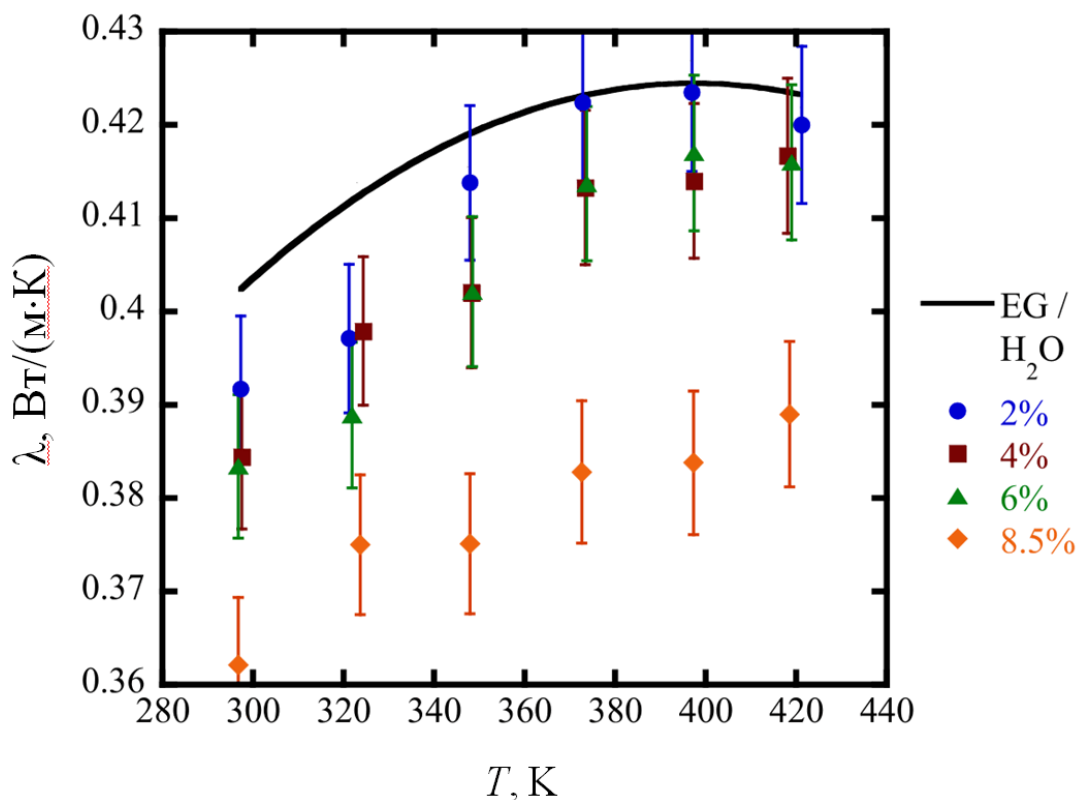


Рис. 1.2.6. Зависимость теплопроводности системы вода-этиленгликоль (1:1)/двуокись титана от температуры. Параметром служит объемная концентрация наночастиц. Сплошная линия – зависимость теплопроводности базовой жидкости от температуры.

По-видимому, ответы на поставленные здесь вопросы еще предстоит получить. Основное внимание должно быть сосредоточено на разработке методов измерений и методик их осуществления, учитывающих специфику объектов изучения.

1.3. Особенности теплообмена в сверхкритических флюидах

1.3.1. Сверхкритический флюид

Для адекватного понимания особенностей теплообмена в сверхкритических флюидах необходимо вначале определить, а что же такое сверхкритический флюид? Может показаться удивительным, но разные авторы вкладывают различный смысл в термин «сверхкритический флюид». Отчасти, это отражает конкретный круг проблем, решаемых той или иной исследовательской группой, отчасти определяется сложившимися традициями в понимании и интерпретации используемых терминов. Например, в монографии [12] можно увидеть фазовую диаграмму, приведенную на Рисунке 1.3.1.

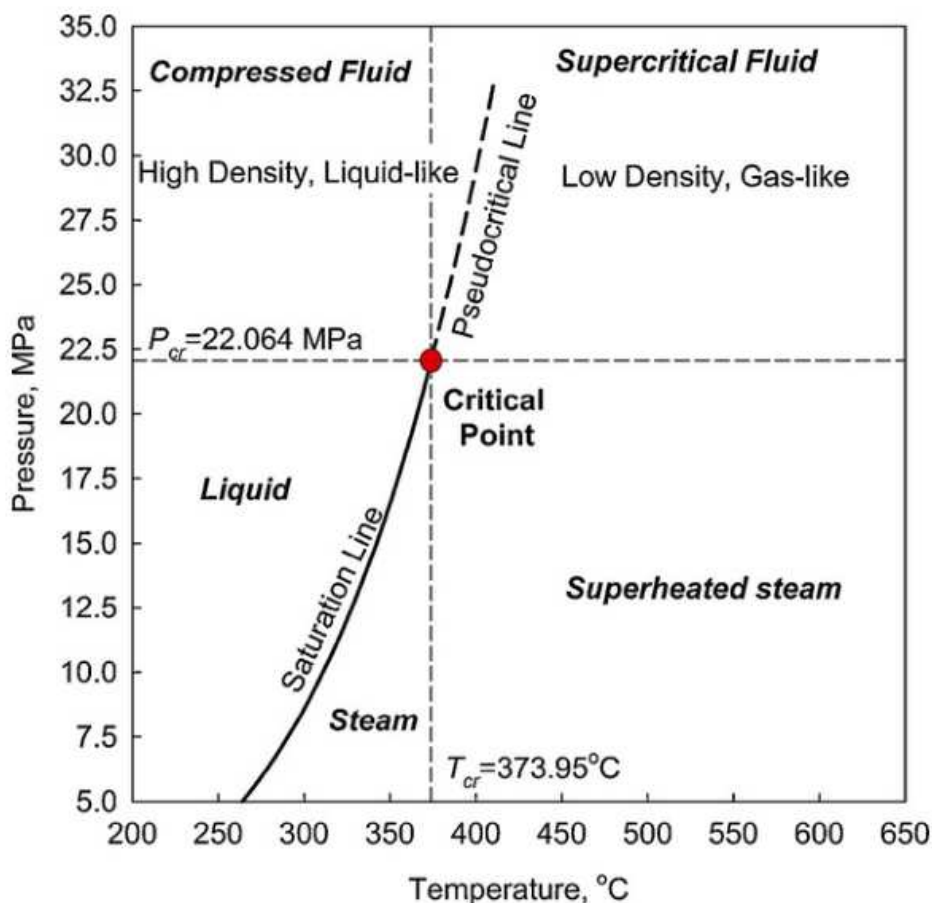


Рис. 1.3.1 Фазовая диаграмма для воды [12].

Как можно видеть на Рисунке 1.3.1, область существования сверхкритического флюида соответствует условию $T > T_c$, $p > p_c$. Также имеется линия, являющаяся продолжением линии равновесия жидкость-пар, обозначенная

пунктиром и называемая псевдокритической линией. Слева от псевдокритической линии состояние вещества обозначено, как «высокой плотности, жидко-подобное», справа – «низкой плотности, газо-подобное». В глоссарии этой работы можно найти определение, что псевдокритической точкой, соответствующей конкретному давлению выше критического значения, соответствует температура, при которой наблюдается максимум изобарной теплоемкости. Ряд таких точек и образует псевдокритическую линию. Круг вопросов, которым посвящена работа [12], легко понять из ее названия: «Теплоперенос и гидравлическое сопротивление при сверхкритических давлениях в энергетике».

Казалось бы, что условие $T > T_c$, $p > p_c$ однозначно определяет область существования сверхкритического флюида. Однако, вопрос: «Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме?», является названием обзора [51], который полностью посвящен этой теме. На Рисунке 1.3.2 приведена фазовая диаграмма из этого обзора.

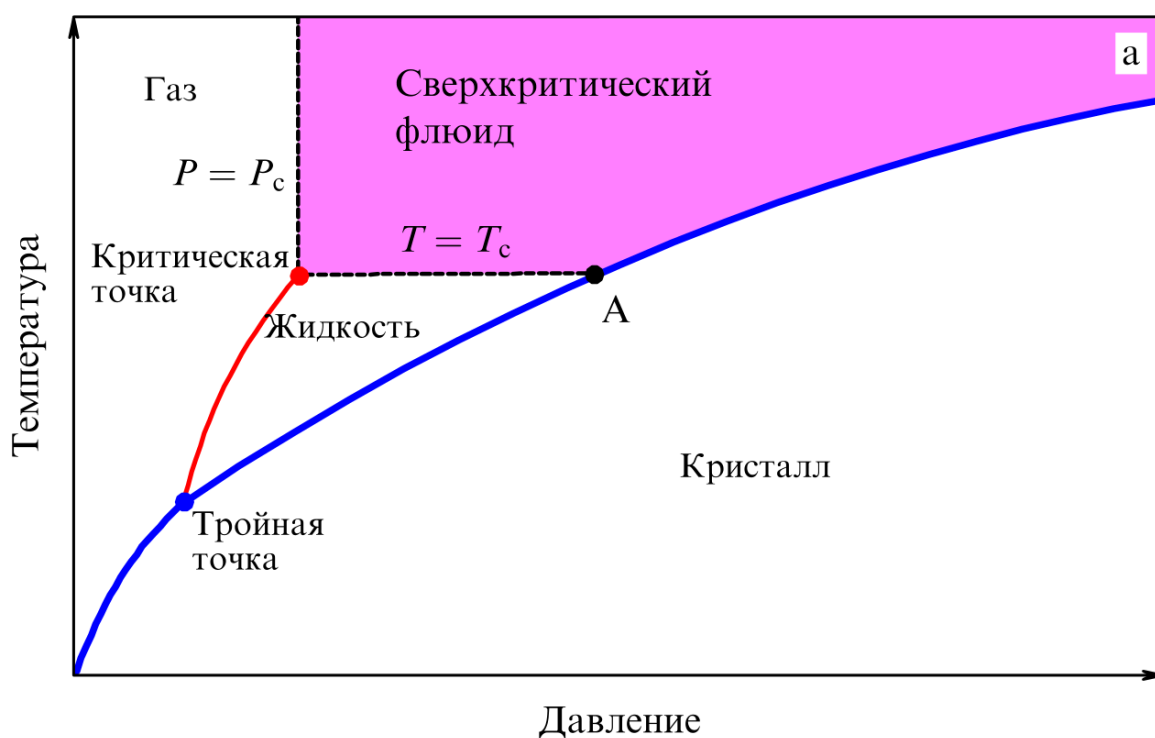


Рис. 1.3.2. Обобщенная фазовая диаграмма [51].

Одного взгляда на Рисунок 1.3.2 достаточно, чтобы увидеть существование большой области параметров, соответствующих условию $T > T_c$, $p > p_c$, при которых вещество находится в стабильной кристаллической фазе.

Исследователи, областью интересов которых является изучение аномально сильной зависимости свойств вещества от температуры и давления вблизи критической точки [51, 52], под термином «сверхкритический флюид» понимают околокритическую область параметров, в которой наблюдается аномальное поведение свойств вещества. Фазовая диаграмма, иллюстрирующая этот подход, приведена на Рисунке 1.3.3.

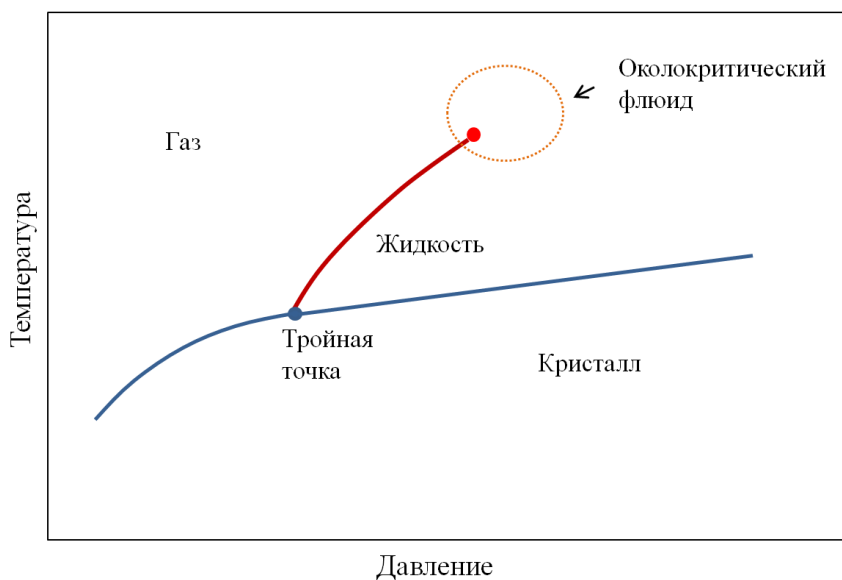


Рис. 1.3.3. Фазовая диаграмма, на которой схематически отмечена область околокритического флюида [51].

На Рисунке 1.3.3 видно, что область существования околокритического флюида захватывает и некоторую область параметров ниже критических ($T < T_c$, $p < p_c$), но при которых также наблюдаются критические явления.

Области «жидко-подобного» и «газо-подобного» состояний сверхкритического флюида, указанные на Рисунке 1.3.1, являются серьезным упрощением в вопросе строения СКФ при различных параметрах состояния. В работе [54] авторы высказывают сожаление, что даже в вопросе строения жидкой воды при нормальных условиях, общепринятой точки зрения не существует. Тем не менее, высказывается предположение, что сверхкритическая фаза низкой плотности должна быть ближе к газу, а при высокой плотности должна становится ближе к жидкости. На основе опытных данных, авторами работы [54] сформулирована гипотеза, что критическая изотерма является границей существования бесконечного кластера связанных молекул (объект исследования -

вода), являясь, таким образом, переходной зоной между жидко-подобным и газо-подобным состояниями СКФ.

Авторы обзора [51] продвинулись еще дальше. На основании многочисленных современных экспериментальных данных и теоретических подходов (основы которых заложены еще в 30-е годы 20-го века Я.И. Френкелем, сделавшим акцент на близость твердого и жидкого состояний), авторы утверждают, что вблизи линии плавления нет никакой разницы в структуре и свойствах сверхкритического флюида вдоль линии плавления по разные стороны от точки А, показанной на Рисунке 1.3.2. Точка А для реальных веществ находится в области сверхвысоких давлений, например для аргона при $p \approx 60p_c$, для воды – при $p \approx 300p_c$. Анализ существующих в настоящее время подходов к этой проблеме имеет и исторический аспект [51]. Отмечено, что в первой половине 20-го века преобладали подходы, начиная с модели Ван-дер-Ваальса, рассматривающие жидкость как плотный неидеальный газ. В настоящее время принято считать, что жидкость вблизи линии плавления имеет гораздо больше общего с твердым телом, чем с газом. Далее обосновывается, что на фазовых диаграммах $p - T$ и $\rho - T$ должна иметься линия или узкая зона, отделяющая состояние «настоящей» жидкости от состояния СКФ со структурой типа хаотической упаковки [51], которую предложено называть линией Френкеля. В качестве критерия, разделяющего «твердоподобную жесткую жидкость и квазигазовый флюид» (цит. по [51]) предлагается использовать смену типа диффузии с баллистическо-столкновительного типа, характерного для газового состояния, на колебательно-прыжковый, характерный для жидкого состояния.

Краткий итог можно сформулировать следующим образом – вопрос о жидко-подобном и газо-подобном состояниях СКФ остается в настоящее время предметом дискуссий, требующим для своего прояснения новых теоретических и экспериментальных подходов.

1.3.2. Теплообмен в сверхкритических флюидах

Рассмотрение вопросов теплообмена при сверхкритических параметрах теплоносителя начнем с монографии [12]. Работа представляет собой обзор

экспериментальных данных и теоретических подходов к проблеме теплообмена и гидравлического сопротивления за период более 50 лет. Подавляющая часть экспериментальных работ, включенных в обзор, сделана с целью применения получаемых результатов в теплоэнергетике. Экспериментальные работы можно условно разделить на исследование теплообмена при свободной и вынужденной конвекции. Как отмечают авторы монографии, экспериментальных работ, посвященных свободно-конвективному теплообмену, относительно немного, объясняя это тем, что наблюдаемые в таких экспериментах плотности теплового потока малы и не представляют интереса для теплоэнергетики. В качестве примера приведем результаты работы [14], процитированной в монографии [12].

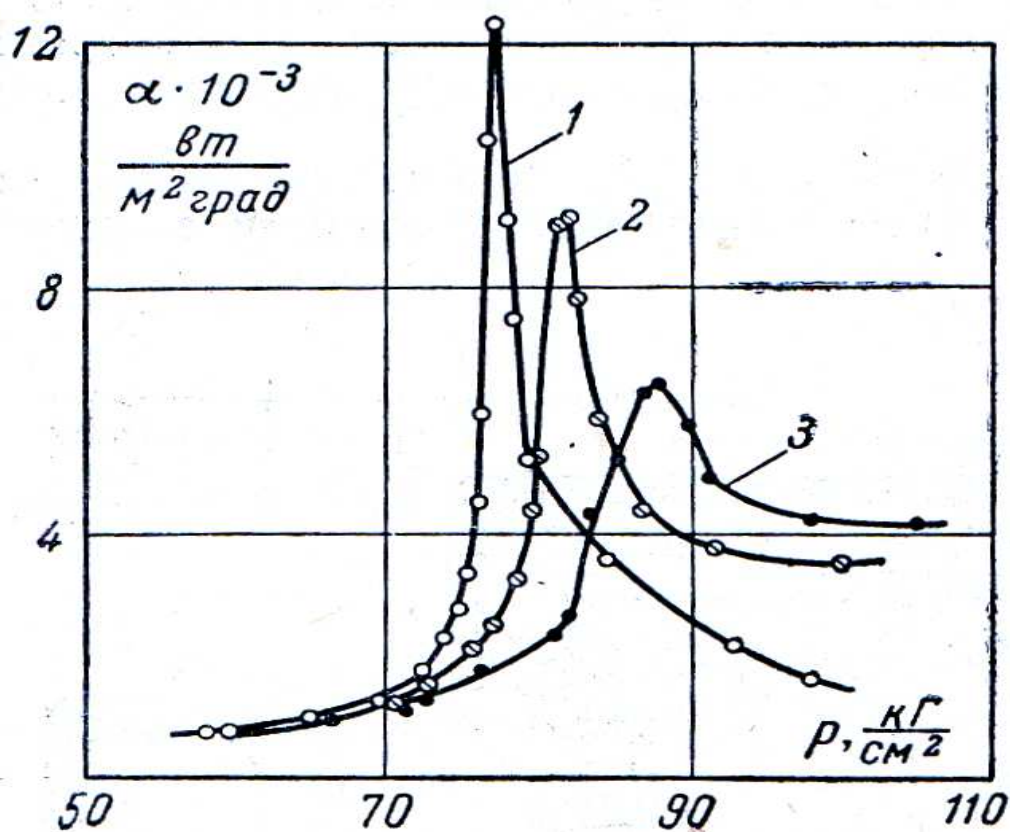


Рис. 1.3.4. Коэффициент теплоотдачи двуокиси углерода в зависимости от давления по изотермам для горизонтальной нити [14]. Закритические изотермы, °С: 31,5 (1); 34,0 (2); 37,0 (3). Превышение температуры в опыте над значением T_c : 0,4 (1); 3 (2); 6 °С (3).

На Рисунке 1.3.4 представлены результаты измерения коэффициента теплоотдачи для двуокиси углерода, на Рисунке 1.3.5 показаны кадры фотосъемки картин сверхкритической конвекции.

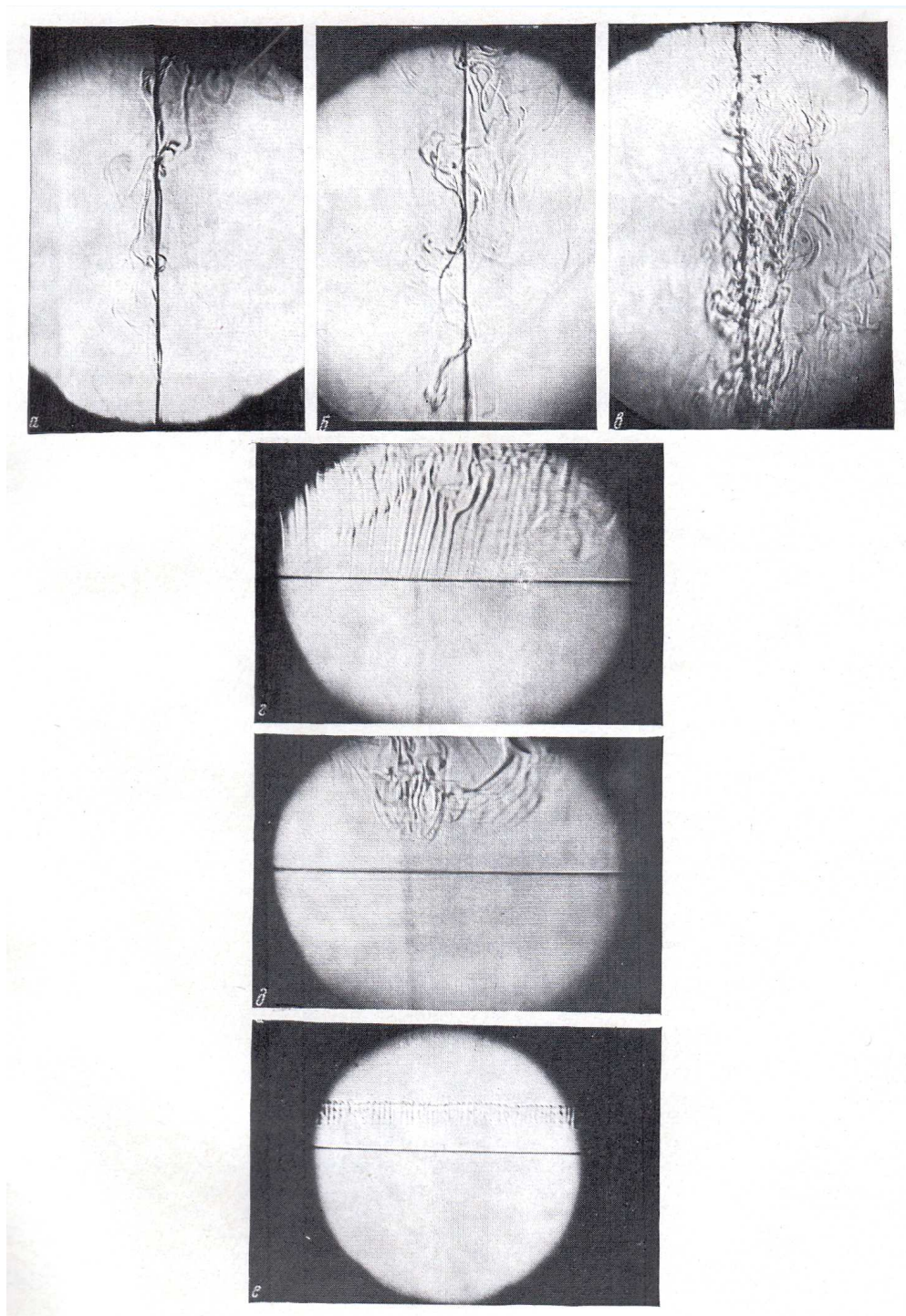


Рис. 1.3.5. Кадры фотосъемки картин сверхкритической конвекции в зависимости от плотности теплового потока. В верхнем ряду снимков плотность теплового потока возрастает слева направо, для горизонтального расположения зонда – снизу вверх. Вещество – двуокись углерода [14].

Опыты проводились способом нагрева проволочного зонда, служившего одновременно нагревателем и термометром сопротивления. На Рисунке 1.3.5 представлены фотоснимки картин сверхкритической конвекции, сделанные в ходе опытов для вертикального и горизонтального расположения проволочного зонда.

Весь остальной массив экспериментальных работ, представленных в [12], посвящен изучению теплообмена при вынужденной конвекции. Чтобы не увязнуть в деталях, выделим основные результаты этих работ. На Рисунке 1.3.6 представлены результаты измерений коэффициента теплоотдачи для воды при вынужденной конвекции.

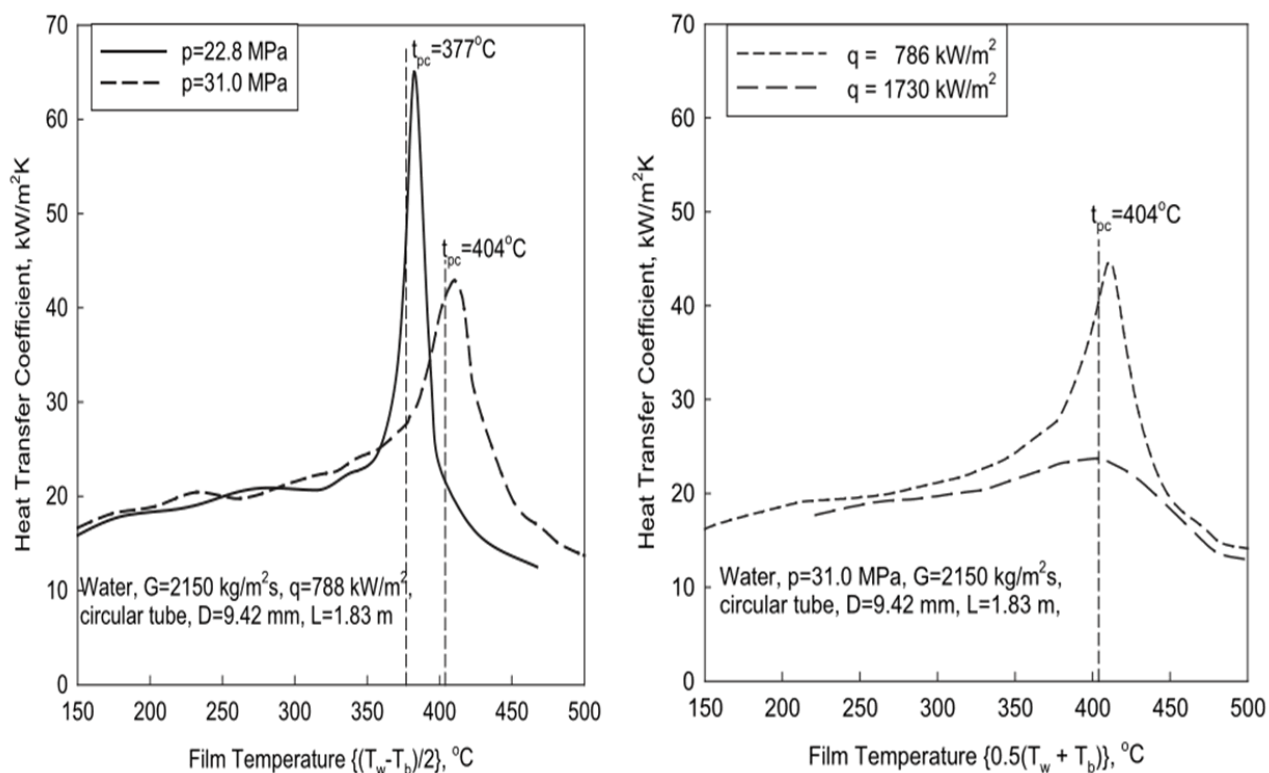


Рис. 1.3.6. Коэффициент теплоотдачи в зависимости от температуры пристеночного слоя (параметр - давление) при одинаковой плотности теплового потока (слева) и для двух разных плотностей теплового потока (справа). Массовый поток одинаков для обоих случаев [12].

Общий итог экспериментальных работ по теплообмену при свободной и вынужденной конвекции, который можно сделать, изучая данные, приведенные на Рисунках 1.3.4 и 1.3.6, можно сформулировать следующим образом: наличие пика теплоотдачи в окрестности критической и псевдокритических точек (используя определение ПКТ, которое дано в [12]), можно считать установленным фактом. Выделим этот результат, как наиболее значимый для дальнейших рассуждений (смотри раздел 3.2). Необходимо отметить, что приведенный результат, как и другие выводы, которые будут приведены ниже, являются подобными для других веществ. На Рисунке 1.3.7 приведен диапазон параметров,

достигнутых в опытах по исследованию теплоотдачи при вынужденной конвекции для воды.

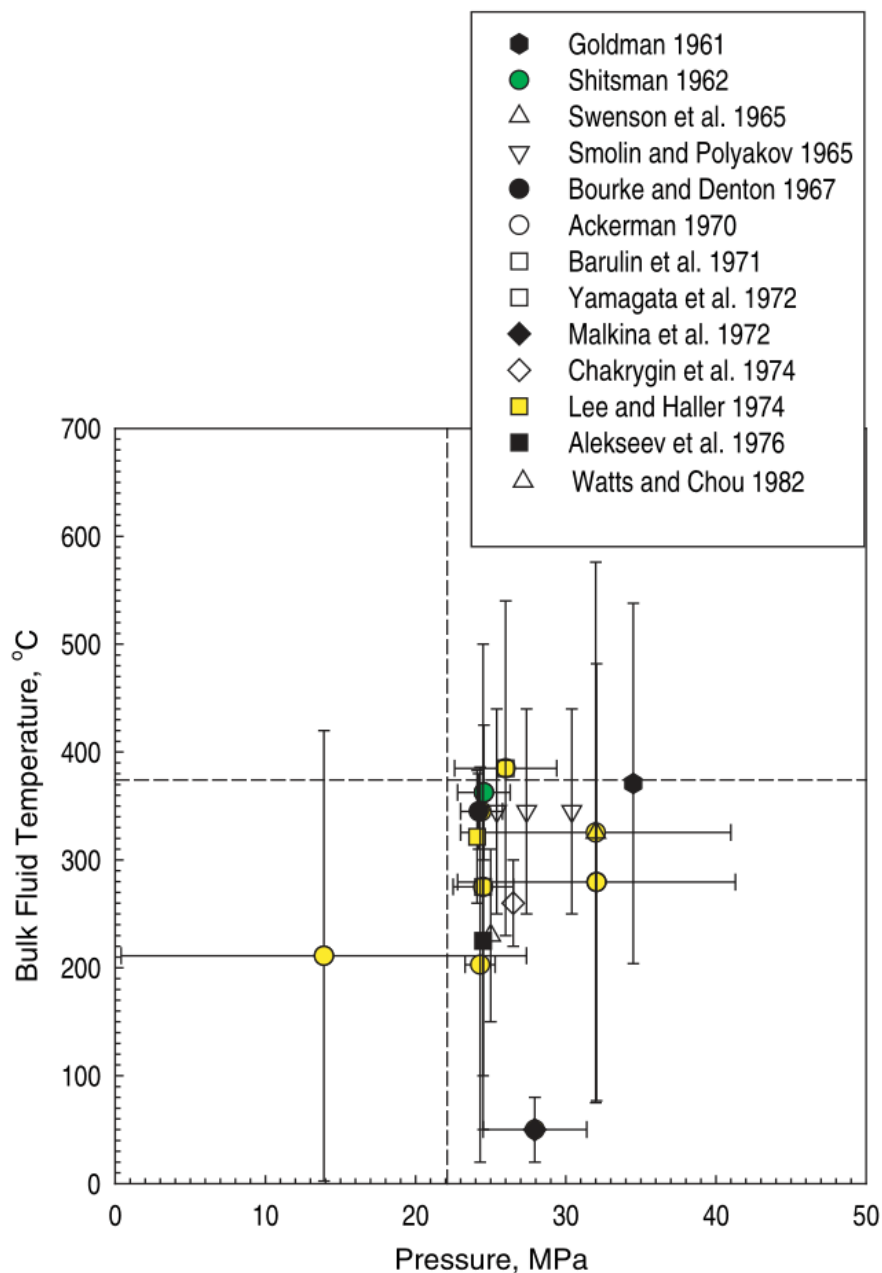


Рис. 1.3.7. Диапазон параметров, достигнутый в опытах с водой в гладкой круглой трубе [12].

Из данных, приведенных на Рисунке 1.3.7, можно сделать вывод, что большая часть экспериментальных работ сделана вблизи критической точки, лишь некоторые работы достигали области давлений, существенно превышающих значение критического давления. В целом (не только воды, но и других веществ), диапазон достигнутых параметров остается в области окологривического флюида, схематически представленной на Рисунке 1.3.3, в которой наблюдаются

аномально сильные зависимости свойств вещества от температуры и давления. Логика, приводящая исследователей именно в ближнюю окрестность критической точки, вполне понятна, поскольку именно в этой области установлено наличие пика теплоотдачи. Кроме того, эти работы прямо нацелены на применение в теплоэнергетике, в которой никто не пойдет на применение больших давлений без должного обоснования. Несложно понять, что чем выше давление, на которое проектируется теплоэнергетическое оборудование, тем больше капитальные затраты на его изготовление.

Основные выводы, которые приведены в монографии [12]:

- Обзор литературы показал, что есть сотни публикаций, посвященных вынужденному конвективному теплообмену воды при сверхкритических давлениях. Большая часть из них посвящена теплообмену в круглой трубе. Тем не менее, нет единого мнения об общих закономерностях сверхкритической теплоотдачи, поэтому должен быть принят более последовательный экспериментальный подход.
- Теплообмен при сверхкритических давлениях сильно зависит от значительных и резких изменений теплофизических свойств в условиях, близких к критической точке. Для многих рабочих жидкостей, используемых в сверхкритических условиях, их физические и теплофизические свойства хорошо известны и доступны в виде компьютеризованных таблиц ASME NIST. Все теплофизические свойства претерпевают значительные изменения вблизи критической точки и псевдокритических точек. В непосредственной близости от псевдокритических точек, с ростом давления эти изменения становятся менее выраженными. В общем, плотность и динамическая вязкость резко уменьшаются в очень узком диапазоне температур, в то время как удельная энтальпия и кинематическая вязкость резко возрастают. Удельный объем, теплоемкость и число Прандтля имеют максимум вблизи критической точки и псевдокритических точек. Величины этих пиков очень быстро уменьшаются с ростом давления. Теплопередача и гидравлическое сопротивление соответственно изменяются. Тем не менее, удовлетворительных методов анализа до сих пор не разработано в связи

с трудностями, связанными с резким изменением свойств, особенно в турбулентных течениях и при больших плотностях теплового потока.

- В целом, эксперименты показали, что существует три режима теплопередачи, которые в несколько расплывчатой формулировке можно определить так: (1) нормальный теплообмен, (2) режим ухудшенного теплообмена с более низким значением коэффициента теплоотдачи в некоторой части рабочей секции, а также (3) режим с относительно улучшенным теплообменом, чем в (1), в некоторой части рабочей секции. Режим снижения теплоотдачи, как правило, появляется при больших тепловых потоках и малых массовых потоках. Считается, что это возникает вследствие силы плавучести, становящейся доминирующим фактором, формирующим поведение пограничного слоя вблизи нагретой трубы. Важно отметить, что это снижение коэффициента теплоотдачи может быть полностью подавлено или существенно скомпенсировано ростом турбулизации потока с применением препятствий и других устройств, повышающих теплообмен.

- Теплообмен при сверхкритических давлениях может сопровождаться осцилляцией потока и другими неустойчивостями в некоторых условиях эксплуатации. Однако экспериментальные данные об этих аспектах все еще очень ограничены. Эти колебания могут значительно сузить область стабильного течения и влиять на перенос тепла и надежность теплообменного устройства.

- К сожалению, удовлетворительные аналитические методы еще не разработаны из-за трудностей, связанных со скачкообразным изменением свойств, особенно в турбулентных течениях и при высоких тепловых потоках.

- Скейлинговые параметры следует использовать с осторожностью. В общем, они могут быть использованы по расширению условий эксплуатации при переходе от одной жидкости к другой только для предварительной оценки.

- Сравнение различных корреляций для сверхкритического теплообмена показало, что некоторые из них могут быть использованы для предварительной оценки теплообмена в трубах и топливных пучках. Тем не менее, ни одна из них не в состоянии описать ухудшение теплообмена в них.

Интересно, что практически такие же выводы содержатся в обзоре [1], только тон публикации можно назвать более оптимистическим. Обзор [1] на четверть века старше обзора [12] и приходится на период расцвета исследований теплопереноса в сверхкритических средах, когда казалось, что еще немного и все вопросы будут решены.

Необходимо отметить, что преимущества, связанные с наличием пика теплоотдачи быстро стираются при «интересных» для теплоэнергетики значениях плотности теплового потока. Если взглянуть на правую часть Рисунка 1.1.6., можно увидеть, что максимум коэффициента теплоотдачи быстро убывает с ростом плотности теплового потока. Этот эффект связывают с ростом градиента температур, что приводит к уменьшению области жидкости с высоким значением числа Прандтля [1].

В монографии [12] имеется глава, посвященная теме, широко обсуждаемой в последнее десятилетие: концепции ядерных реакторов, охлаждаемых сверхкритической водой. Работы по проектированию таких реакторов ведутся в нескольких странах, включая США и Россию, в рамках международной программы создания промышленных ядерных реакторов 4-го поколения (Generation-4). Отметим, в связи с этой темой, один важный момент. Несмотря на большой опыт эксплуатации «обычных» ТЭС, работающих на сверхкритической воде, не существует простого пути перенесения этого опыта на ядерно-энергетические установки. Этому есть много причин, одна из которых – обеспечение необходимого уровня безопасности, который существенно выше, чем для ТЭС. Например, в рамках тематических семинаров, проводимых Национальным исследовательским центром «Курчатовский институт» [55], в июне 2011 года прошел семинар под названием «Разработка математической модели процессов теплопереноса при течении жидкостей сверхкритического давления». Приведем цитату из аннотации этого семинара: «Проведенные к настоящему времени экспериментальные исследования теплоотдачи и гидравлического сопротивления при течении жидкостей сверхкритического давления выявили большое разнообразие режимов

теплообмена, в том числе – режимов с резким снижением коэффициента теплоотдачи и режимов с высокочастотными пульсациями давления. Несмотря на большой объём выполненных в первую очередь для тепловой энергетики исследований теплообмена, пока нет достаточного понимания физических процессов, определяющих тот или иной режим, что ограничивает возможность переноса полученных результатов на условия течения воды сверхкритического давления в атомных реакторах. Причиной этого является сложность процессов тепломассопереноса при резком изменении физических свойств в потоке теплоносителя и почти полное отсутствие данных по турбулентному обмену для этих условий». Из приведенного отрывка можно сделать вывод, что обсуждаемый вопрос все еще далек от своего решения.

К проблеме тепломассопереноса в сверхкритических средах существуют и другие подходы, родившиеся на основе результатов экспериментов со сверхкритическими средами в условиях орбитального полета [53, 56]. В работе [56] можно прочесть: «Интерес к околокритическим жидкостям связан с их специфическими свойствами, поэтому именно физические, термодинамические, транспортные свойства среды вблизи критической точки долгое время были фокусом научных исследований. Однако, как позднее стало понятно, нельзя пренебрегать гидродинамическими эффектами, поскольку такие среды проявляют сильную подвижность. Околокритические жидкости обладают высокой гравитационной чувствительностью, то есть, демонстрируют сильный отклик на действие силы тяжести, что порождает интенсивные конвективные течения. Эти жидкости чувствительны и к температурному фактору – действие слабого теплового источника может инициировать перемещения, вызванные расширением нагреваемой среды, что приводит к адиабатическому нагреву в удаленных зонах. Кроме того, среда подвержена заметной плотностной стратификации даже в небольших лабораторных масштабах, что усложняет интерпретацию тепловых и динамических процессов. Таким образом, исследование течений и теплопереноса в околокритических жидкостях является актуальной и сложной задачей. Гидродинамика околокритических жидкостей – новое развивающееся

направление в механике сплошных сред, которое представляет как фундаментальный, так и практический интерес».

Приведем несколько отрывков из работы [53]:

- В конце 80-х и 90-х годах в США и странах Европы выполнены обширные программы экспериментов со средами вблизи критического состояния в космическом полете, целью которых было определение физико-химических свойств веществ в этих условиях при существенном уменьшении влияния силы тяжести. Однако, ввиду высокой гравитационной чувствительности околокритических сред и проявления негравитационных эффектов, в этих экспериментах наблюдались эффекты течения и теплообмена, для описания которых теоретических знаний было недостаточно.
- Уникальные свойства жидкой (газовой) среды, связанные с особенностями ее структуры около критической точки, инициируют стремление к измерениям при приближении к ней. Однако в земных условиях этому препятствует значительное влияние сжимаемости (гравитационный эффект) и конвекции.
- В космических экспериментах на станции МИР на французской установке ALICE-1 наблюдались неожиданные эффекты, свидетельствовавшие о наличии остаточных конвективных течений или волновых процессов негравитационного типа, которые не объясняются на основе традиционных моделей конвекции в предположении состояния невесомости.
- Заметим, что в литературе по теоретической физике и термодинамике околокритических явлений изучение конвективных и волновых процессов к моменту постановки первых экспериментов в условиях микрогравитации занимало довольно скромное место. Вместе с тем, в энергетике России и за рубежом в 70-х годах осваивалось применение парогенераторов на сверхкритических параметрах, чему предшествовали исследования термодинамики, теплофизических свойств, теоретические и экспериментальные исследования теплообмена в сверхкритическом состоянии, и это направление по-прежнему актуально. Однако, диапазон рабочих параметров, определяющих конвективный теплообмен, здесь на несколько порядков отличается от

космических. Поэтому, потребовалась разработка полуэмпирических моделей турбулентного теплообмена в закритической области, а околокритическая область вблизи механического равновесия осталась на некоторое время в “тени” и многие фундаментальные вопросы пока еще не решены. Например, недостаточно развиты основы теплообмена, вызываемого конвекцией и термоакустикой вблизи критической точки.

В ходе этих работ были обнаружены необычные эффекты, наиболее известный из которых имеет название «поршневой эффект». На Рисунке 1.3.8 показано, как это выглядело в орбитальном эксперименте.

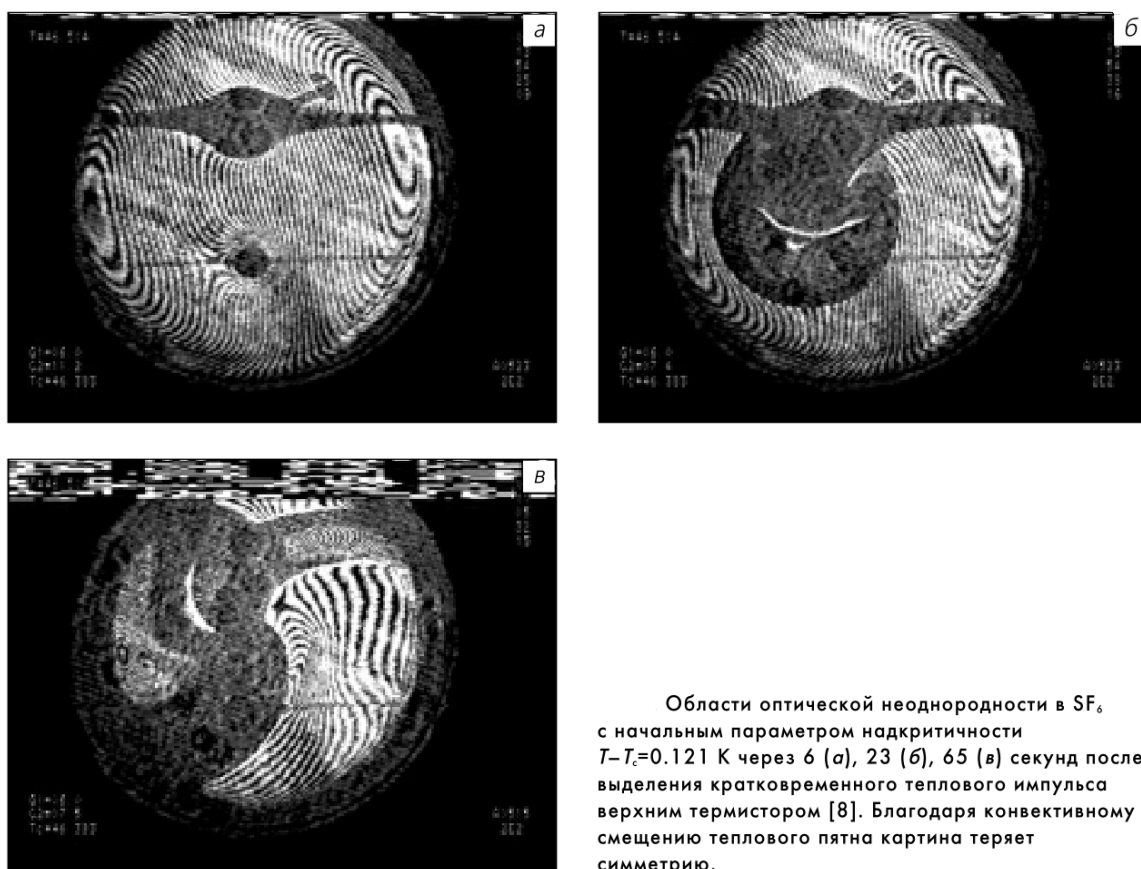


Рис. 1.3.8. Проявление поршневого эффекта [15]. Диаметр окна 11,6 см, расстояние между термисторами 4,6 см.

На Рисунке 1.3.8 можно увидеть по распространению оптической неоднородности, что тепловая волна, инициированная кратковременным тепловым импульсом, очень быстро распространяется по объему вещества. Характерные времена, обнаруженные в этом опыте, составляют единицы-десятки секунд. В [53, 56] отмечается, что такая высокая скорость распространения тепла

нехарактерна для вещества при параметрах, ниже критических параметров. Поршневой эффект не является единственным интересным явлением, обнаруженным в орбитальных экспериментах, см. [53, 56] и библиографию в них.

Наиболее важным итогом этих работ стало рождение нового направления в механике сплошных сред, называемого авторами околоскритической гидродинамикой. Такой перенос центра тяжести со свойств вещества на его гидродинамические характеристики позволяет по-новому взглянуть на некоторые проблемы, поставленные в [12], поскольку из [53, 56] следует, что околоскритические среды демонстрируют чрезвычайно высокую подвижность и склонность к образованию интенсивных конвективных течений под воздействием малых возмущающих факторов. Это подтверждается, в частности, измерениями числа Релея в условиях орбитального полета, результаты которого приведены на Рисунке 1.3.9.

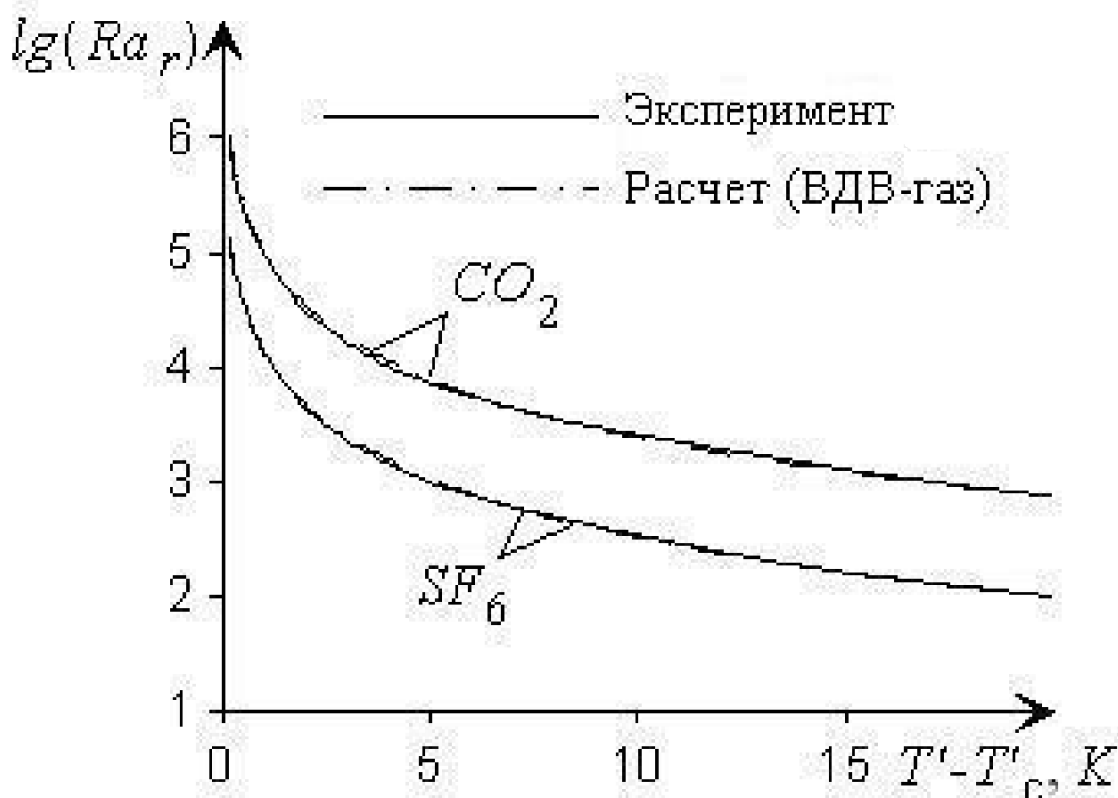


Рис. 1.3.9. Зависимость числа Релея Ra_r от температурного расстояния до критической точки $T - T_c$ в экспериментах на установке АЛИС-1 на станции МИР, $g/g_0 = 10^{-6}$ (двуокись углерода и шестифтористая сера – сплошные кривые, штрихпунктир – расчет по уравнению Ван-дер-Ваальса) [53].

Данные на Рисунке 1.3.9 ясно показывают, что при приближении к критической точке наблюдается резкий рост числа Релея, определяющего интенсивность конвективного теплообмена. Это происходит в связи с увеличением сжимаемости и стратификации в поле силы тяжести, а также с уменьшением температуропроводности, несмотря на снижение силы тяжести на несколько порядков в условиях орбитального полета. Таким образом, отмеченная ранее склонность сверхкритических сред к движению и образованию конвективных потоков [13] не просто подтвердилась, можно сказать, что была обнаружена своего рода сверхподвижность таких сред.

Такой, если так можно выразиться, гидродинамический взгляд на проблему теплопереноса в сверхкритических средах, позволяет сформулировать гипотезу, что наблюдаемый в экспериментах [12] пик теплоотдачи, обнаруженный, как для случая свободной, так и вынужденной конвекции, обусловлен, в первую очередь, особыми гидродинамическими свойствами и только во вторую – «обычными» теплофизическими свойствами вещества. Нельзя исключить возможное влияние особых гидродинамических свойств околокритических сред на измерение некоторых теплофизических свойств в окрестности критической точки, в частности – теплопроводности.

Отметим также новейшие работы [16,17], которые хотя и не являются исследованием теплообмена в СКФ, однако дают представление о возможных механизмах различных аномалий вблизи критической точки, в том числе, касающихся процессов переноса в критической и сверхкритической области параметров.

Вывод, который можно сделать на основании приведенного краткого обзора работ, посвященных проблемам теплопереноса в сверхкритических средах, может показаться странным. Тем не менее, несмотря на историю в несколько десятилетий и огромное количество теоретических и экспериментальных работ, проблема еще очень далека от своего решения. Анализ методик экспериментов, представленных в цитируемой литературе, показывает, что все эти работы выполнены в квазистационарных режимах, понимая под этим установившийся

процесс теплопереноса в опытах. Соответственно, остался совершенно неизученным важный предельный случай, соответствующий малым временам воздействия и большим плотностям теплового потока, позволяющий оказаться вне зоны конвективного теплообмена. Представляется вполне возможным, что изучение особенностей теплопереноса в условиях, обеспечивающих практически кондуктивный характер передачи тепла, может дать новую важную информацию о таком интересном объекте исследования, как сверхкритические флюиды.

1.3. Постановка задачи исследования

Обзор экспериментальных подходов к исследованию нанофлюидов и сверхкритических флюидов (см. разделы 1.1 и 1.2) естественным образом приводит к выводу об обоснованности поиска новых экспериментальных методов для изучения таких объектов. В качестве возможного варианта можно предложить модифицированный вариант нестационарного нагрева тонкого проволочного зонда. Метод должен обеспечить возможность проведения опытов во всей области существования конденсированной фазы вещества, включая перегретые жидкости и сверхкритические флюиды. Такой подход предполагает достижение больших значений приращения температуры в опытах. Поскольку при больших значениях приращения температуры (сотни градусов) линейные модели оказываются неприменимыми, необходимо создать методику сопоставительных опытов в строго заданных условиях тепловыделения на зонде. Наиболее приемлемым вариантом представляется вариант управляемого нагрева с управлением мощностью, рассеиваемой на системе зонд/среда. Управление именно мощностью обеспечит одинаковое значение энергии для любого момента времени от начала импульса, независимо от изменения сопротивления зонда и свойств изучаемой среды. Это создаст основу для количественного сопоставления наблюдаемых в опытах картин теплопереноса в зависимости от изменения внешних параметров. Необходимо обеспечить возможность использования произвольной формы импульса мощности, что создаст дополнительные возможности для экспериментатора. Предполагаемый диапазон длительности теплового воздействия составляет единицы-десятки миллисекунд, что обеспечит

достаточную чувствительность метода и позволит оставаться вне зоны конвективного теплообмена.

Сформулируем качественные и количественные требования к методу:

- необходимо спроектировать и изготовить регулятор, обеспечивающий следующий алгоритм управления: $P_{out}(t) = k \cdot U_{in}(t)$, где $U_{in}(t)$ – входной управляющий импульс напряжения, $P_{out}(t)$ – мощность, рассеиваемая на нагревателе-зонде, k – постоянный коэффициент, t – время;
- длительность импульса должна находиться в диапазоне единиц-десятков мс;
- необходимо обеспечить возможность формирования произвольной формы импульса мощности $P_{out}(t)$;
- необходимо обеспечить устойчивость работы регулятора в широком диапазоне значений мощности и приемлемое его быстродействие. Задачу обеспечения устойчивости необходимо увязать с существенным изменением сопротивления зонда в процессе импульсного нагрева;
- необходимо создать систему сбора данных, обеспечивающую запись измеряемых в опыте величин с приемлемой точностью, предварительную обработку полученной информации, визуализацию и передачу данных в персональный компьютер для дальнейшей обработки;
- диапазон параметров регулятора должен обеспечить возможность проведения опытов во всей области существования конденсированной фазы вещества, что соответствует приращению температуры в опытах на сотни градусов;
- необходимо обеспечить повторяемость параметров формы импульса мощности в серии импульсов на уровне 0,05%, что должно явиться фундаментом разрабатываемого метода, обеспечив возможность проведения сопоставительных опытов при систематическом изменении внешних параметров (концентрация, давление);
- необходимо на базе предложенного метода разработать методику, адаптированную для проведения опытов с не вполне устойчивыми объектами, такими как нанофлюиды и сверхкритические флюиды.

ГЛАВА 2. Метод управления мощностью нагревателя и устройство его осуществления

Задача, которая была поставлена в предыдущей главе, заключалась в разработке и изготовлении устройства с эффективным управлением мощностью в системе зонд/среда, непосредственно в ходе импульса при относительно коротких (единицы-десятки миллисекунд) временах нагрева. Выбор диапазона времен преследовал цель изучения процессов теплопереноса в практически неподвижной среде, оставаясь вне зоны конвективного теплообмена. Также необходимо было обеспечить хорошую повторяемость параметров нагрева в серии импульсов, что дает возможность проведения сравнительных опытов при изменении внешних параметров (концентрация, давление и т.п.).

Сама по себе идея управления мощностью в процессе импульсного нагрева не нова. В первую очередь, управление было востребовано в экспериментах по измерению теплопроводности веществ методами нестационарного нагрева проволочного зонда (в англоязычной научной литературе – “Transient Hot-Wire technique”, сокращенно THW [45, 46]). В основе THW-методов лежит точное решение уравнения теплопроводности в случае остывания (нагрева) цилиндра бесконечной длины в сплошной среде. Важнейшим условием его реализации является постоянство теплового потока по ходу импульса, которое может быть обеспечено только в случае постоянства мощности, рассеиваемой на нагревателе-зонде. Выполнение этого условия оказалось весьма непростой задачей, что вынудило исследователей отказаться от применения стабилизации мощности в пользу разного рода способов пересчета опытных данных [58]. В статье [58] можно прочесть: «... трудностью при работе с прежней системой [59, 60] было динамическое поведение цепи обратной связи, которая содержала аналоговый перемножитель для поддержания постоянной мощности на протяжении импульса. Было довольно трудно добиться устойчивой работы схемы и малого времени нарастания температуры в широком диапазоне токов нагрузки». Рассмотрим два основных подхода к решению поставленной задачи. Один из подходов основан на применении автобалансирующихся мостовых схем, удачная реализация которого

содержится в работах [61,62]. Блок-схема реализации такого подхода показана на Рисунке 2.1.

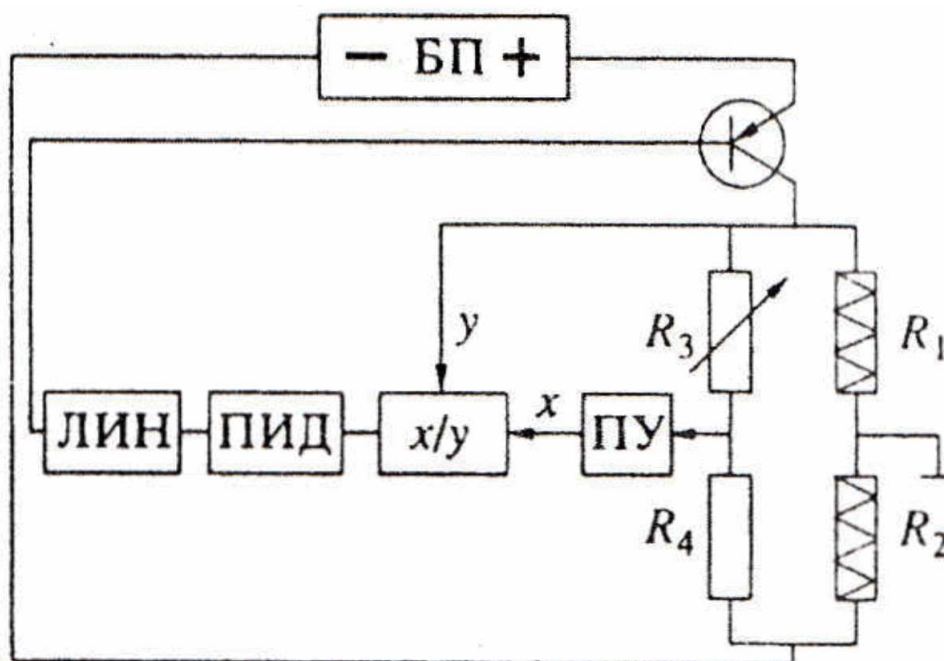


Рис. 2.1. Автобалансирующая мостовая схема [61]. Здесь R_1 – зонд, R_2 – токовый шунт, R_3 , R_4 – элементы моста, ПУ – предварительный усилитель, x/y – аналоговый делитель, ПИД – пропорционально-интегрально-дифференциальный регулятор, ЛИН – устройство аналогового извлечения квадратного корня для линеаризации функции управления (на входе получаем сигнал, пропорциональный температурной невязке, на выходе – сигнал, пропорциональный мощности).

Экспериментальные установки авторов [61,62] выполнены на очень высоком идейном и техническом уровне, что позволило им обнаружить в опытах область параметров сверхинтенсивного пузырькового кипения именно в режиме термостабилизации зонда.

Идея другого решения содержится в работе [18], где обсуждена возможность изготовления прецизионного источника тока, измеряя напряжение на точном резисторе, включенном последовательно с нагрузкой. На Рисунке 2.2 можно увидеть решение, подсказанное в [18].

Оба этих решения практически равнозначны в плане достижения нужных результатов и выбор того или другого определяется предпочтением разработчика. Автором был выбран вариант решения на основе схемотехнической идеи, содержащейся в [18], подробно описанный ниже.

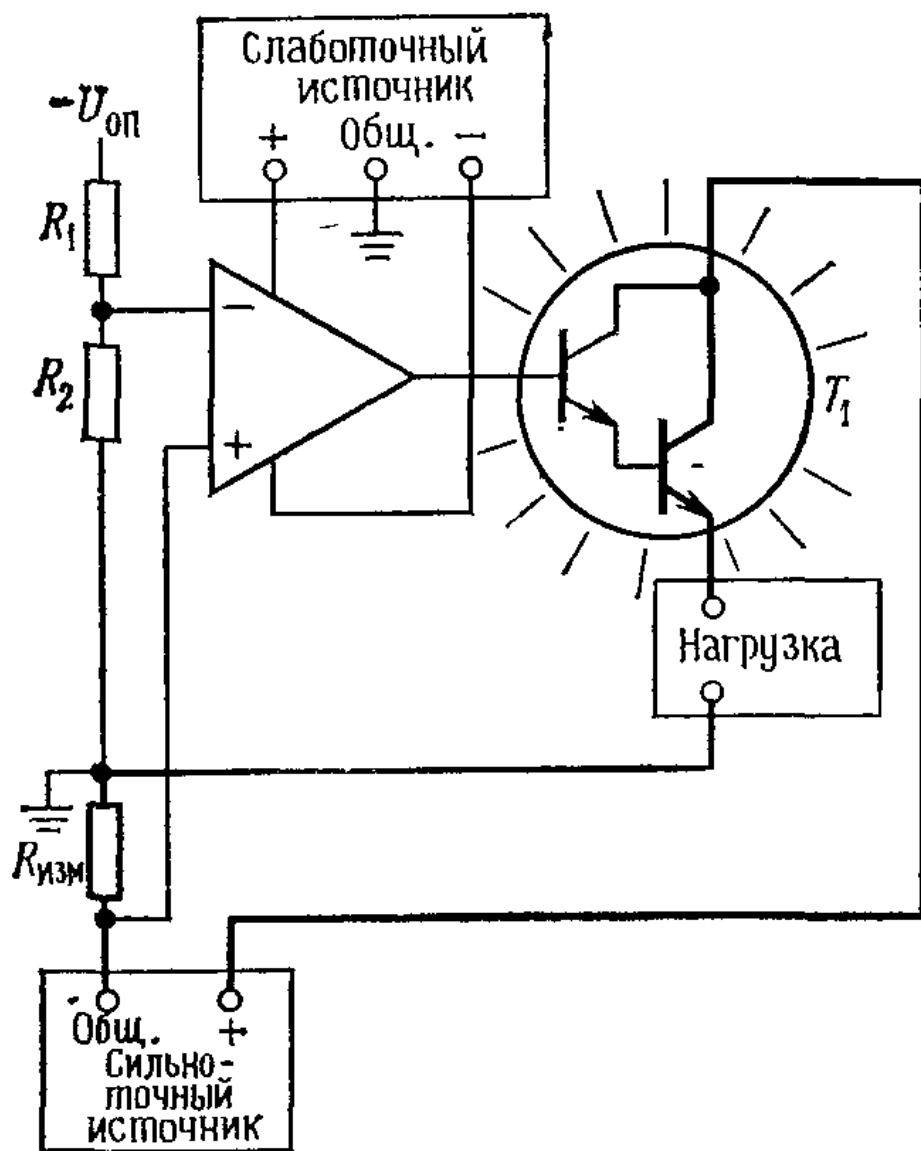


Рис. 2.2. Прецизионный источник тока [18].

Принцип работы этой схемы заключается в поддержании заданного делителем R_1 - R_2 напряжения на токоизмерительном резисторе $R_{изм}$, что обеспечивает постоянство тока через нагрузку, сопротивление которой может при этом меняться в широких пределах. Как можно видеть на Рисунке 2.2, схемотехническое решение, предложенное в [18] не содержит мостовой схемы, а регулируемая величина (в данном случае – ток) управляется напряжением.

В свое время, для изготовления точного быстродействующего импульсного генератора тока, управляемого напряжением, эта схема была модифицирована автором, как можно увидеть на Рисунке 2.3.

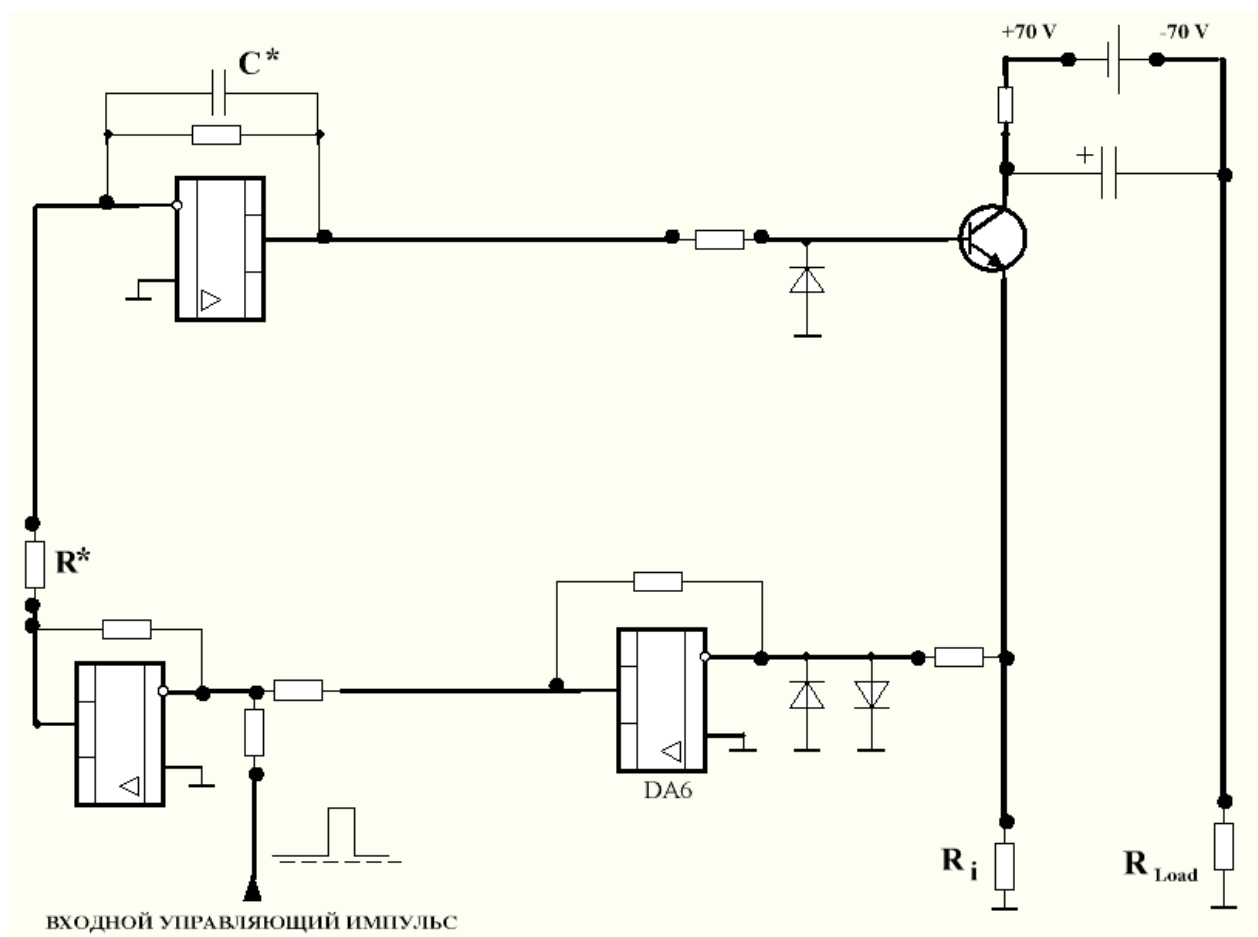


Рис. 2.3. Импульсный генератор тока (упрощенная схема).

Данная схема не требует особых комментариев, поскольку практически эквивалентна схеме, показанной на Рисунке 2.2. Этот генератор импульсов тока очень хорошо зарекомендовал себя и явился прототипом для создания первоначального варианта устройства стабилизации мощности, рассеиваемой на нагревателе-зонде. Схемотехническое решение, реализующее идею стабилизации мощности, приведено в [63]. В его разработке автор принимал непосредственное участие. Идея применения этого решения состояла в расширении интервала температур в ходе импульса вплоть до температур спонтанного вскипания или начала терморазрушения вещества. Данные опыта служили базой для расчета теплофизических свойств (ТФС) вещества в области его кратковременной термической устойчивости, где измерения классическими методами практически невозможны. Отметим, что расчет ТФС вещества с помощью метода, развитого в [63], проводился по результатам однократного импульса и не требовал высокой точности воспроизведения параметров нагрева в серии импульсов. Устройство

формирования импульса постоянной мощности, созданное в ходе работы [63], имело ряд недостатков. В частности, необходимо было повысить точность управления, расширить возможности управления на произвольную форму управляющего импульса и, самое главное, добиться устойчивости работы устройства.

Данная задача (обеспечение устойчивости работы) оказалась нетривиальной. С точки зрения теории автоматического управления, устройство является многомерным, поскольку число входов регулятора больше, чем один. Кроме того, устройство является существенно нелинейным, т.к. в петле обратной связи с двумя исходными величинами, изменяющимися во времени (ток через зонд и падение напряжения на зонде), производится нелинейная операция их умножения друг на друга. Объект управления – тонкий проволочный зонд – является существенно нестационарным объектом, поскольку его сопротивление изменяется в разы в процессе импульсного нагрева, а величина этого изменения зависит от свойств вещества, в которое погружен зонд. Свойства вещества, в свою очередь, значительно и нелинейно изменяются в процессе нагрева, в нем могут происходить фазовые и химические превращения. Указанные выше обстоятельства делают практически невозможным применение аналитического аппарата теории автоматического управления для решения поставленной задачи. В решении оставалось полагаться на собственный опыт и интуицию разработчика электронных устройств.

В процессе работы были решены следующие задачи:

- достигнута точность повторяемости огибающей уровня мощности (при любой форме управляющего импульса) в серии импульсов, составляющая величину $\leq 0,05\%$, что в разы лучше, чем в прототипе [63];
- достигнута устойчивость работы регулятора за счет снижения времени групповой задержки (ГВЗ) в петле обратной связи, развязки по цепям питания всех каскадов устройства и применением аккумуляторного питания основных узлов;
- снижено время переходного процесса в начале импульса до $30 \div 40$ мкс;

- разработанное техническое решение защищено патентом на полезную модель [65];

Основная идея применения созданного устройства заключается в исследовании процессов теплопереноса в системе зонд/вещество при систематическом изменении внешних параметров (концентрация, давление) в строго заданных условиях нагрева при мощном тепловыделении (порядка $1 \div 20$ МВт/м²). Длительность импульса выбиралась в интервале $1 \div 10$ мс. Относительно короткие времена нагрева позволяют наблюдать чисто кондуктивный теплоперенос, сводя практически к нулю влияние конвекции (в некоторых случаях – гравитации), существенно затрудняющей интерпретацию результатов опытов. Таким образом, становится осуществимым важный предельный случай теплопереноса. Он дает доступ к информации, которую невозможно получить никаким другим способом. При любой форме управляющего импульса энергия, сообщенная системе зонд/среда, будет одинакова для любого момента времени от начала импульса, независимо от масштаба изменения сопротивления зонда, изменения ТФС вещества с температурой, наличия (или отсутствия) фазовых и химических превращений в веществе. На этой основе была создана методика количественного сопоставления параметров теплопереноса в различных объектах изучения. Более подробно методика изучения конкретных объектов изложена в главе 3 и 4.

2.1. Метод управляемого импульсного нагрева зонда

Экспериментальная установка представляет собой программно-аппаратный комплекс, реализующий разработанный метод электронного управления мощностью, рассеиваемой на нагревателе-зонде при импульсном нагреве, в соответствии с алгоритмом (1). Ключевым узлом созданной экспериментальной установки является ПИ-регулятор, алгоритм управления которого можно записать следующим образом:

$$P_{\text{out}}(t) = k \cdot U_{\text{in}}(t), \quad (2.1)$$

где $U_{\text{in}}(t)$ – входной управляющий импульс напряжения, $P_{\text{out}}(t)$ – мощность, рассеиваемая на нагревателе-зонде, k – постоянный коэффициент, t – время.

Ключевым звеном установки является быстродействующее аналоговое устройство, в основе работы которого лежит известный принцип автоматического управления, использующий отрицательные обратные связи для управления с заданной точностью какой-либо физической величиной (ПИ-регулятор). В нашем случае, такой величиной является электрическая мощность, рассеиваемая в системе зонд/исследуемое вещество. Подавая на вход устройства импульс напряжения выбранной (в общем случае, произвольной) формы, мы получаем на зонде такую же форму электрической мощности, независимо от масштаба изменения сопротивления зонда и свойств изучаемой среды с температурой. В серии опытов, независимо от формы управляющего импульса напряжения, энергия, сообщенная зонду в любой момент времени от начала импульса, будет воспроизводиться с большой точностью. Тем самым, создается практическая основа для прямого сопоставления образцов в идентичных условиях тепловыделения в зонде.

Регистрируемыми в опыте величинами служат изменяющиеся во времени значения падения напряжения на точном токовом резисторе и на зонде, которые записываются в виде массивов данных с помощью АЦП в память компьютера. Из этих величин далее рассчитываются ток через зонд, мощность нагрева зонда, сопротивление зонда и его среднемассовая температура, как функции времени. Для регистрации, расчетов и визуализации этих величин была написана

программная оболочка «Sensor». Ее графический интерфейс позволяет наблюдать изменение во времени всех упомянутых величин сразу по окончании импульса и производить их запись в виде *dat*-файлов для дальнейшей обработки. Отслеживаемое в опыте приращение температуры зонда несет в себе информацию о теплообмене зонда с изучаемой средой и позволяет рассчитать тепловое сопротивление системы для любого момента времени. Установка проектировалась так, чтобы обеспечить линейную передачу регистрируемого в опыте приращения температуры зонда. Это обстоятельство дает возможность наблюдать процессы, имеющие различные характеристические времена: от спонтанного вскипания с микросекундными временами, до процессов с продолжительностью, сопоставимой с длительностью импульса.

2.2. Методические детали

Для изготовления зонда используется платиновая проволока, применяемая в термометрии. Диаметр зонда составляет 20 мкм, длина – 1...2 см. Зонд служит одновременно нагревателем и термометром сопротивления. Для расчета температуры используется стандартная градуировка для платиновых термометров сопротивления [66]. При необходимости, проверочная калибровка зонда осуществляется путем измерения температуры достижимого перегрева предельных углеводородов (от пентана до гексадекана) при давлении $0,95 p_c$, где p_c – термодинамическое критическое давление.

Импульсный нагрев зонда в изучаемой среде производится в изобарных условиях. Изменение давления в ячейке с веществом и погруженным в это вещество зондом осуществляется одним из способов, апробированных в технике зондовых измерений. Выбор материала эластичного элемента, передающего давление на вещество, производится с учетом химических свойств изучаемого вещества. Камера давления, в которой находится измерительная ячейка, помещена в термостат. Температура в ячейке дополнительно контролируется по сопротивлению зонда.

2.3. Блок-схема и принципиальная схема установки

Блок-схема установки показана на рис. 2.4.

На Рисунке 2.4 не показаны схема синхронизации и узел блокирования силового управляющего элемента в отсутствие входного импульса, как не имеющие самостоятельного значения для существа излагаемого метода.

Принципиальная схема основного узла экспериментальной установки показана на Рисунке 2.5.

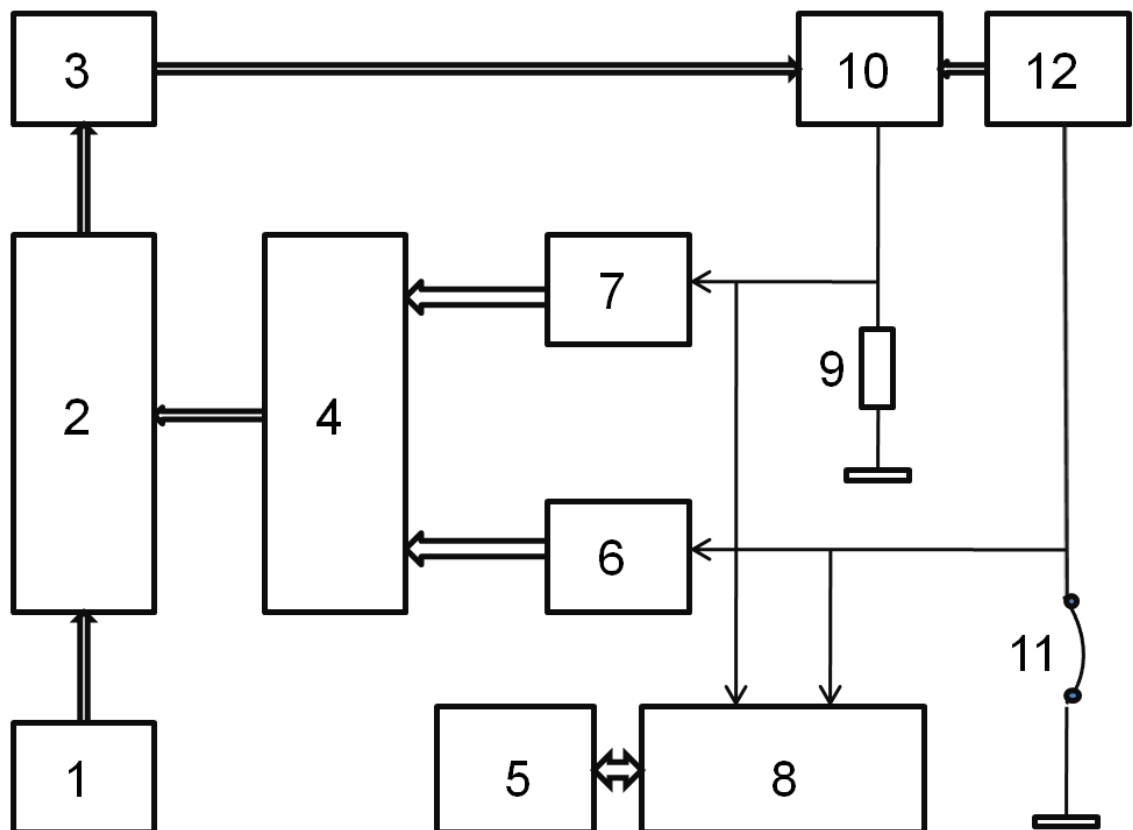


Рис. 2.4. Блок-схема экспериментальной установки. 1 – генератор управляющего импульса; 2 – устройство выделения рассогласования; 3 – усилитель рассогласования; 4 – аналоговый перемножитель; 5 – персональный компьютер; 6 – масштабирующий усилитель падения напряжения, регистрируемого на зонде; 7 – масштабирующий усилитель падения напряжения, регистрируемого на точном токовом резисторе; 8 – АЦП; 9 – точный токоизмерительный резистор; 10 – силовой управляющий элемент; 11 – проволочный зонд; 12 – гальванически изолированный источник питания.

Рассмотрим работу установки для случая поддержания постоянства мощности, рассеиваемой на зонде. С генератора управляющего импульса (1) подается одиночный прямоугольный импульс напряжения заданной длительности

и амплитуды, который открывает силовой элемент (10). В цепи зонда (11) и токового резистора (9) начинает протекать ток. Этот процесс сопровождается появлением изменяющихся во времени падений напряжения на зонде (11) и на токовом резисторе (9), которые передаются через соответствующие масштабирующие усилители (6) и (7) на аналоговый перемножитель (4). На выходе перемножителя формируется напряжение, пропорциональное электрической мощности на зонде. Это напряжение сравнивается с напряжением управляющего импульса в устройстве выделения рассогласования (2). Полученная разность напряжений подается на усилитель рассогласования (3). Напряжение с выхода усилителя (3) управляет силовым элементом (10) так, чтобы минимизировать разность между амплитудой входного импульса и импульса с выхода перемножителя (4). Точность поддержания этой разности напряжений, следовательно, и электрической мощности, рассеиваемой на зонде, зависит от общего коэффициента усиления рассогласования. Значение этого коэффициента составляет $3 \cdot 10^3$ по порядку величины, что обеспечивает точность поддержания мощности по ходу импульса на уровне $\leq 0,05$ %. Такая точность оказывается приемлемой в рамках методики. Установка работает аналогично и в случае произвольной формы входного импульса.

Принципиальная схема ПИ-регулятора, управляющего мощностью, показана на Рисунке 2.5. Здесь DA1, DA2, DA4, DA5, DA6, DA7 – операционные усилители AD8610; DA3 – аналоговый перемножитель AD734; VT1 – мощный составной транзистор 2T827A; R_i – точный токоизмерительный резистор; R_{Pt} – проволочный зонд; все диоды на схеме – КД521А; R^* , C^* – резистор и конденсатор, определяющие постоянную времени петли обратной связи устройства; 78L12, 79L12 – малогабаритные стабилизаторы напряжения, смонтированные непосредственно на выводах питания каждой микросхемы.

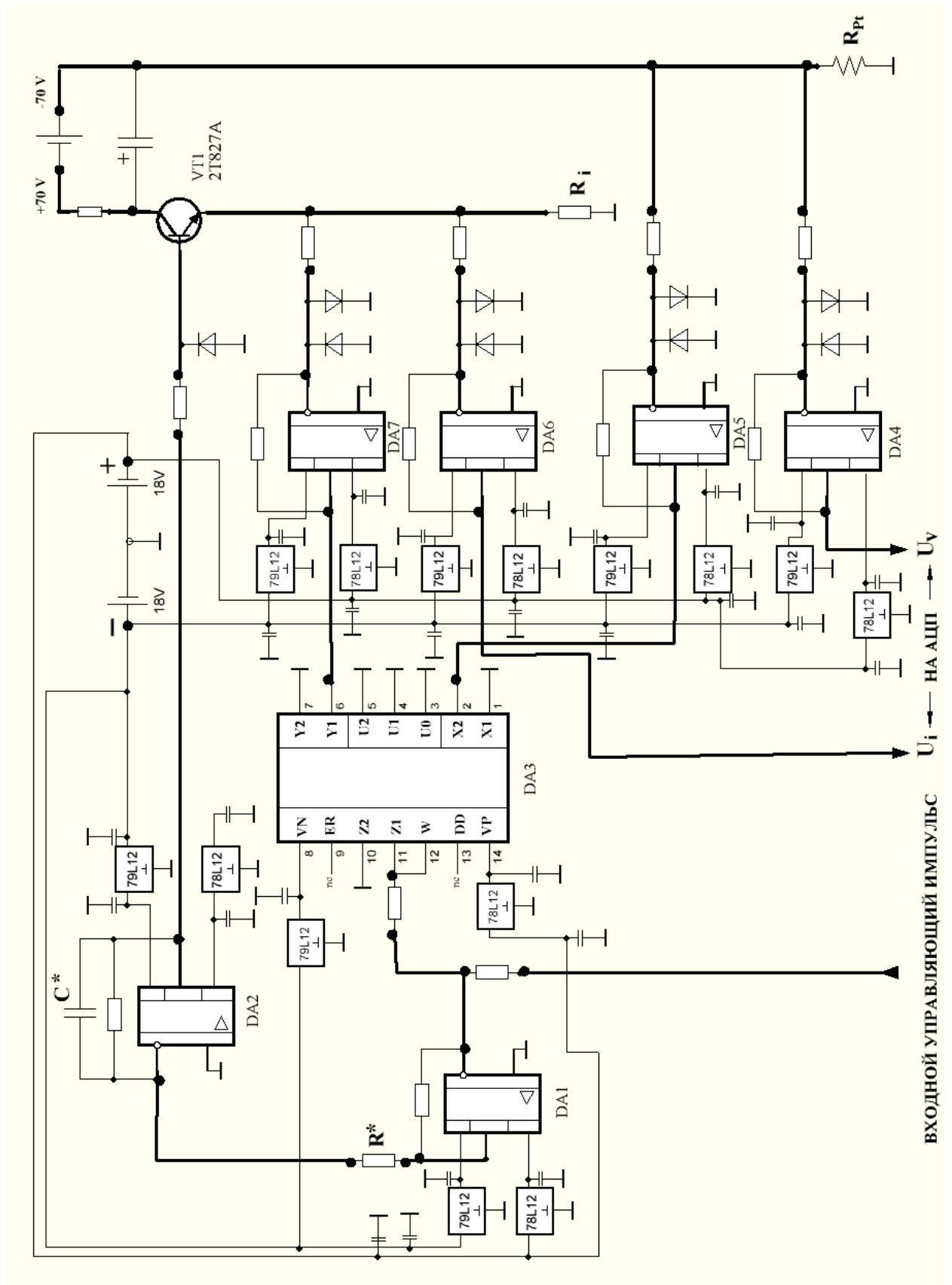


Рис. 2.5. Принципиальная схема ПИ-регулятора. U_i – выход на АЦП сигнала, пропорционального току, протекающему через зонд; U_v – выход на АЦП сигнала падения напряжения на зонде. Остальные пояснения в тексте.

Выбор типа операционных усилителей преследовал сразу несколько целей. Во-первых, необходимо было увеличить быстродействие для снижения группового времени задержки, что позволило повысить стабильность работы всего устройства. Во-вторых, желательно было применить ОУ, имеющие малый сдвиг входного напряжения, достаточные значения полосы пропускания и скорости нарастания, характеризующиеся, при этом, низким уровнем собственных шумов. Выбор был сделан в пользу модели AD8610, обладающей подходящими для решения поставленной задачи характеристиками и устойчивостью при единичном коэффициенте усиления. Основные характеристики ОУ AD8610:

Low offset voltage: 100 μV maximum

Low input bias current: 10 pA maximum

Fast settling: 600 ns to 0.01%

Low distortion

Unity gain stable

Gain Bandwidth Product – 25 MHz

Slew Rate: 50 V/ μs

Voltage Noise - 0.1 Hz to 10 Hz – 1,8 μV p-p

Voltage Noise Density - $f = 1$ kHz - 6 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$

Таким образом, этот операционный усилитель превосходит применявшийся в прототипе [63] усилитель LF355 более, чем на порядок, по всем основным параметрам. Для обеспечения устойчивости работы устройства была применена тотальная развязка по цепям питания с помощью малогабаритных стабилизаторов, припаянных непосредственно к выводам питания микросхем. Таким приемом удалось существенно снизить взаимовлияние по цепям питания каскадов регулятора в петле обратной связи. Применение аккумуляторного питания также способствовало большей стабильности работы устройства, поскольку при этом разрываются земляные петли, являющиеся источником неустраняемых сдвигов напряжения и наводок.

2.4. Система регистрации

Работу системы регистрации рассмотрим с привязкой к блок–схеме (смотри Рисунок 2.4). Запуск управляющего импульса напряжения с блока (1) с помощью системы синхронизации дает старт записи значений падения напряжения на токовом резисторе (9) и на зонде (10) посредством АЦП (L-card, E20-10) (8). Записанные АЦП сигналы визуализируются и проходят предварительную обработку в программной оболочке «Sensor». Программа выводит отслеживаемые в опыте и рассчитанные величины в виде графиков сразу же по окончании импульса, а также осуществляет запись массивов данных в память персонального компьютера (5), смотри Рисунок 2.4. Для согласования уровней напряжения, регистрируемых на точном резисторе (9) и зонде (11), с входным окном АЦП применяются отдельные масштабирующие усилители (не показаны на Рисунке 2.4), в виду того, что уровни сигналов, которые обрабатываются АЦП и которые кондиционируются узлами (6) и (7) для перемножителя (4), существенно отличаются.

Поскольку АЦП является достаточно быстродействующим (записывается 5000 точек за 1 мс в каждом из двух каналов), а используемые в опытах длительности импульса составляют 1 – 10 мс, массивы данных записываются очень подробно (каждая «точка» является 14-ти разрядным двоичным числом). Такие «плотные» массивы записываемых данных удобны для дальнейшей обработки, в частности, сглаживания и проведения различных расчетов на их основе. Характерный вид измеряемых и расчетных величин показан на Рисунке 2.6.

Ключевым условием применимости методики для сопоставления свойств набора образцов служит наличие повторяемости параметров нагрева зонда в серии последовательных измерений. В качестве примера, характерные кривые изменения температуры и мощности нагрева зонда в гексадекане при атмосферном давлении в серии последовательных импульсов показаны на Рисунке 2.7. Как и ранее, применен режим постоянной мощности.

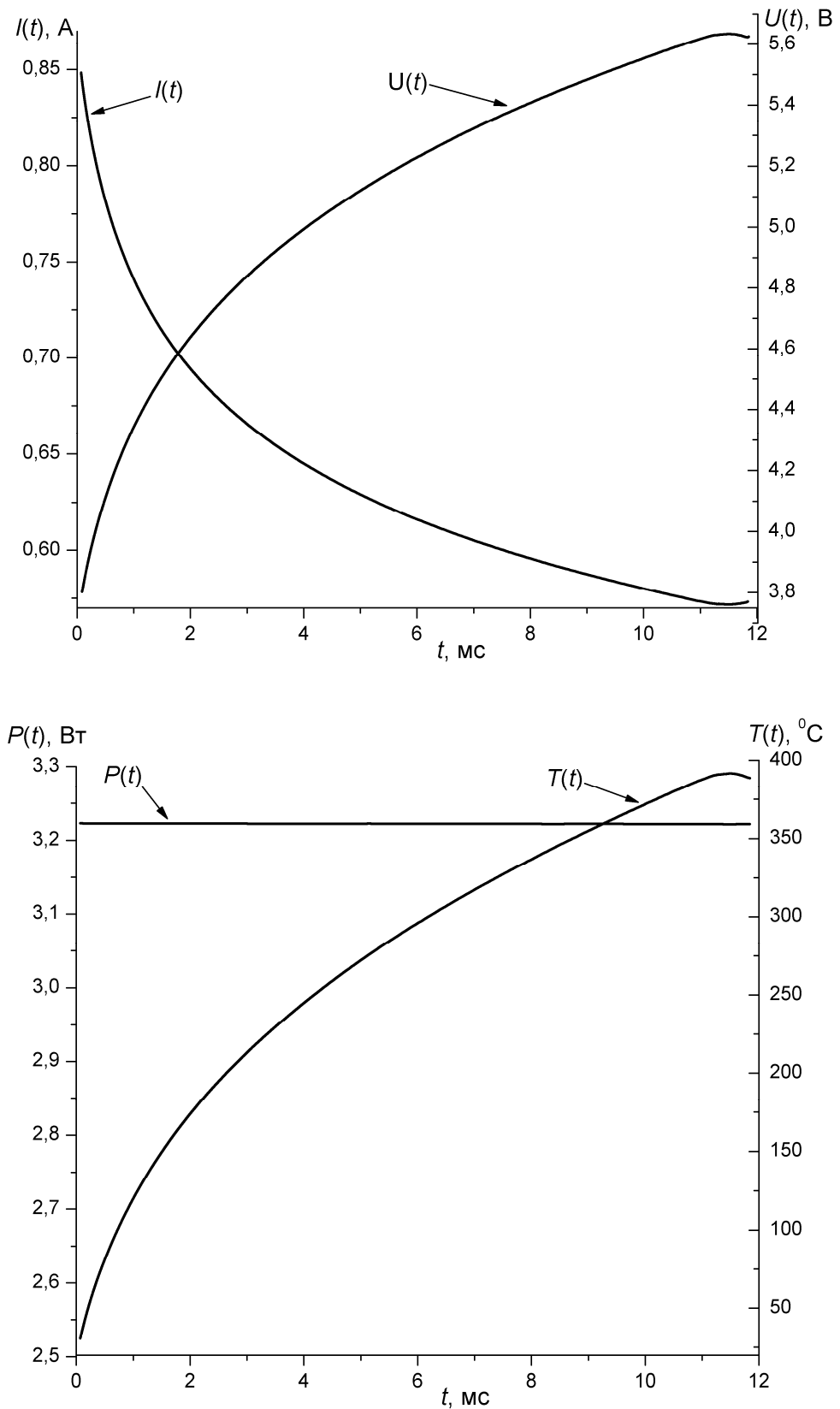


Рис. 2.6. Характерные результаты измерений (падение напряжения на зонде и ток через зонд, *вверху*) и расчетов (среднемассовая температура зонда и рассеиваемая мощность, *внизу*) в режиме постоянной мощности. Ход кривых возмущен процессом спонтанного вскипания в окрестности 11-й миллисекунды.

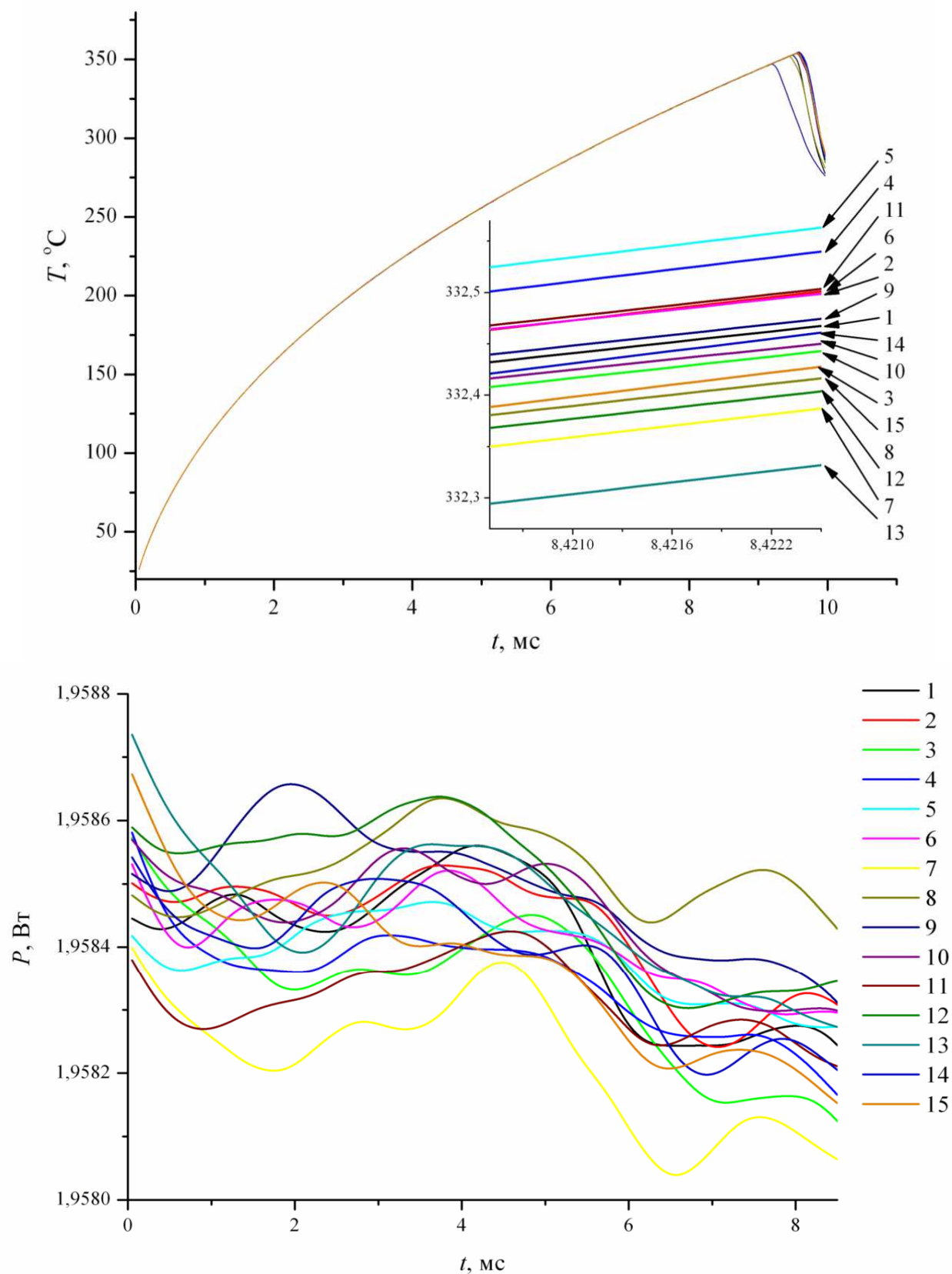


Рис. 2.7. Траектории нагрева зонда $T(t)$ (вверху) и соответствующие значения мощности (внизу) в серии измерений на гексадекане при атмосферном давлении. Цифры у кривых показывают номер импульса в серии из 15 измерений.

Как можно видеть из Рисунка 2.7, разброс значений мощности не превышает 0,04 %. Этому уровню повторяемости параметров нагрева соответствует разброс траекторий температуры зонда менее 0,3 °С при температурах, близких к температуре спонтанного вскипания вещества.

Достигнутая точность повторяемости параметров нагрева и устойчивость работы экспериментальной установки оказались приемлемыми для проведения измерений в наножидкостях в области сверхмалых концентраций (порядка 0,01 объемн. % содержания наночастиц) и в сверхкритических флюидах, о чем пойдет речь в следующих разделах.

2.5. Методика проведения опытов

Методика построена в рамках метода импульсного нагрева проволочного зонда – термометра сопротивления, широко применяемого для изучения теплофизических свойств веществ, а также кинетики спонтанного вскипания и связанного с условиями спонтанного вскипания явления достижимого перегрева жидкостей [13, 19-22, 25]. В предложенном варианте методика позволяет проводить серии сравнительных опытов во всей области существования конденсированного состояния вещества. Сопоставление эффективности теплоносителей сводится к сопоставлению отводимых ими плотностей теплового потока *в строго заданных* условиях тепловыделения в зонде. Разработанная методика применима для изучения различных объектов исследования, отличия касаются только типа внешнего параметра, который систематически изменяется в ходе опытов. Для наножидкостей таким параметром является концентрация наночастиц, для сверхкритических флюидов таким параметром является давление. Особенности применения методики к наножидкостям и сверхкритическим флюидам подробно освещены при обсуждении результатов экспериментов в главе 3.

Из соображений наибольшей определенности в интерпретации результатов, в качестве основного теплового режима зонда был выбран режим постоянной мощности. В опытах отслеживается изменение среднemasсовой температуры зонда во времени $T(t)$ при заданном значении мощности нагрева P . Этих данных

достаточно для определения плотности теплового потока через поверхность зонда (2.2) и теплового сопротивления вещества (2.3) при заданном воздействии [67]:

$$q = (P - P_{Pt})/\pi \cdot d \cdot l, \quad (2.2)$$

$$R_{\lambda}(t) = \Delta T(t)/q. \quad (2.3)$$

где d , l – диаметр и длина зонда, $\Delta T(t)$ – температурный напор, $P_{Pt}(t)$ – доля мощности, затрачиваемая на нагрев собственно зонда, для любого момента времени t . В наших опытах значение P_{Pt} не превышало $0.1 \cdot P$. В общем случае поправка P_{Pt} может быть вычислена с привлечением данных по плотности и теплоемкости материала зонда (платины) [68] для заданных условий опыта (d , l , ΔT) или оценена в специальном опыте при условиях, приближенных к адиабатическим условиям.

Погрешность определения площади поверхности зонда $\pi \cdot d \cdot l$ на порядок превосходит погрешности в определении других величин. Поэтому, был выбран относительный вариант метода. При нахождении отношения теплового сопротивления образцов “неудобная” площадь поверхности из рассмотрения исключается. Присущая любому зондовому методу систематическая погрешность [20, 45, 46], обусловленная, в частности, концевыми эффектами и ненулевой теплоемкостью зонда, также существенно компенсируется. В приближении нулевой теплоемкости зонда, уместной в нашей постановке опытов, задача сводится к нахождению отношения $\Delta T_i/\Delta T_0$ для избранных значений P и t , где индексы “i” и “0” относятся к образцам наножидкости и к базовой жидкости, соответственно (для сверхкритических флюидов “i” и “0” относятся к ряду давлений, одно из которых, выбранное в качестве базового, обозначается индексом “0”).

2.6. Погрешности измерений

Измеряемыми в опытах величинами являются: падение напряжения на зонде $U_v(t)$; падение напряжения на токовом резисторе $U_i(t)$; начальная температура в объеме жидкости T_0 ; сопротивление зонда при начальной температуре R_0 . Рассмотрим последовательно погрешности их измерения, ошибки расчета $T(t)$, $P(t)$ и оценим искомую погрешность определения отношения $R_{\lambda i}/R_{\lambda 0}$.

Суммарная случайная погрешность измерения среднемассовой температуры зонда может быть представлена в следующем виде:

$$\delta T = \delta T_1 + \delta T_2.$$

Здесь δT_1 – случайная составляющая погрешности измерений. Она складывается из погрешностей измерения величин $U_v(t)$, $I(t)$, T_0 , R_0 , а также погрешности пересчета значений $R(t)$ в значения $T(t)$. Под δT_2 понимается случайная составляющая погрешности, обусловленная наличием неустранимых шумов, присущих всем электронным компонентам установки.

Рассмотрим подробно составляющую погрешности δT_1 . Основную ее часть составляют погрешности приборов, используемых в измерениях, и узлов самой установки.

Падения напряжения на зонде и токовом резисторе измеряются с помощью АЦП марки L-card, E20-10, Rev B. [69]. Основные параметры АЦП: отношение сигнал/шум составляет -73 дБ, полоса пропускания аналогового сигнала 1,25 МГц, разрядность преобразования 14 бит, частота выборки 10 МГц. Погрешность измерения составляет 0,2%. Для измерения сопротивлений зонда при начальной температуре, точного токового резистора, резисторов масштабирующих усилителей (МУ), определяющих погрешность их коэффициентов передачи (КП), использовался измеритель иммитанса LCR-819 (Good Will Instrument Co., Ltd, торговая марка «GW Instek» [70], имеющий базовую погрешность 0,05%.

Для измерения температуры T_0 в объеме жидкости использовался лабораторный ртутный термометр с ценой деления 0,1 °С. Для погрешности измерения T_0 можно принять оценку в 0,05%, учитывая неоднородность температурного поля в рабочей ячейке.

Погрешность измерения $U(t)$ складывается из погрешности, вносимой АЦП, и погрешности коэффициента передачи (КП), соответствующего масштабирующего усилителя (которая, в свою очередь, складывается из погрешностей пары точных резисторов, определяющих КП МУ), и составляет $0,2\% + 0,1\% = 0,3\%$.

Погрешность измерения тока $I(t)$, протекающего через зонд, рассчитывается подобным образом, только в расчет добавляется погрешность измерения сопротивления точного токового резистора. В итоге, погрешность измерения тока составила $0,35\%$.

Кроме того, необходимо учесть погрешность пересчета $R(t)$ в значения $T(t)$, которая составляет величину $0,2\%$ [66], погрешность измерения начального сопротивления зонда R_0 , которая составляет величину $0,05\%$ и погрешность измерения начальной температуры T_0 , составляющую $0,05\%$. Таким образом, случайная составляющая погрешности измерения среднемассовой температуры зонда $T(t)$ составила $0,3\% + 0,35\% + 0,05\% + 0,05\% + 0,2\% \approx 1,0\%$. Добавив на неучтенные факторы $0,1\%$, получим оценку $\delta T_1 = 1,1\%$.

Вопрос о погрешностях, вносимых МУ, требует некоторых уточнений. Кроме погрешности КП, определяемой погрешностью измерения пары точных резисторов, нужно учесть наличие сдвига напряжения на входах МУ при нулевом входном сигнале (input offset voltage) и конечность полосы пропускания МУ. Для выбранных операционных усилителей, на которых выполнены МУ, величина входного сдвига напряжения на четыре порядка меньше величины рабочих напряжений, что позволяет пренебречь вносимой этим фактором погрешностью. Погрешностью, связанной со снижением КП МУ вблизи верхней границы полосы пропускания ОУ, также можно пренебречь, поскольку диапазон частот наблюдаемых в опыте величин соотносится с верхней границей полосы пропускания как 1:20.

Погрешность расчета значений абсолютных величин мощности складывается из погрешностей измерения падения напряжения на зонде и тока

через зонд и составляет 0,65%. Добавив на неучтенные факторы 0,05%, получаем оценку $\delta P = 0,7\%$.

В массивах опытных данных присутствуют неустранимые шумы, связанные с работой электронных компонентов установки, которые и определяют случайную составляющую погрешности δT_2 . Для минимизации этой составляющей случайной погрешности было применено сглаживание опытных данных. Сглаживание проводилось с помощью специально написанной программы «Data Processor» [38], использующей для сглаживания кубический сплайн. Дополнительно была проведена проверка спектрального состава шумов в необработанных массивах данных $T(t)$ и $P(t)$ по методике [71]. Выяснилось, что шумы, содержащиеся в этих массивах, носят случайный характер. Спектр этих шумов является белым во всем диапазоне частот, как можно видеть на Рисунке 2.8. Соответственно, массив опытных данных может быть сглажен без потери какой-либо существенной информации в измеряемых величинах, сводя практически к нулю значение δT_2 . Таким образом, итоговая оценка погрешностей измерения абсолютных значений среднемассовой температуры и мощности такова:

$$\delta T = 1,1\%;$$

$$\delta P = 0,7\%.$$

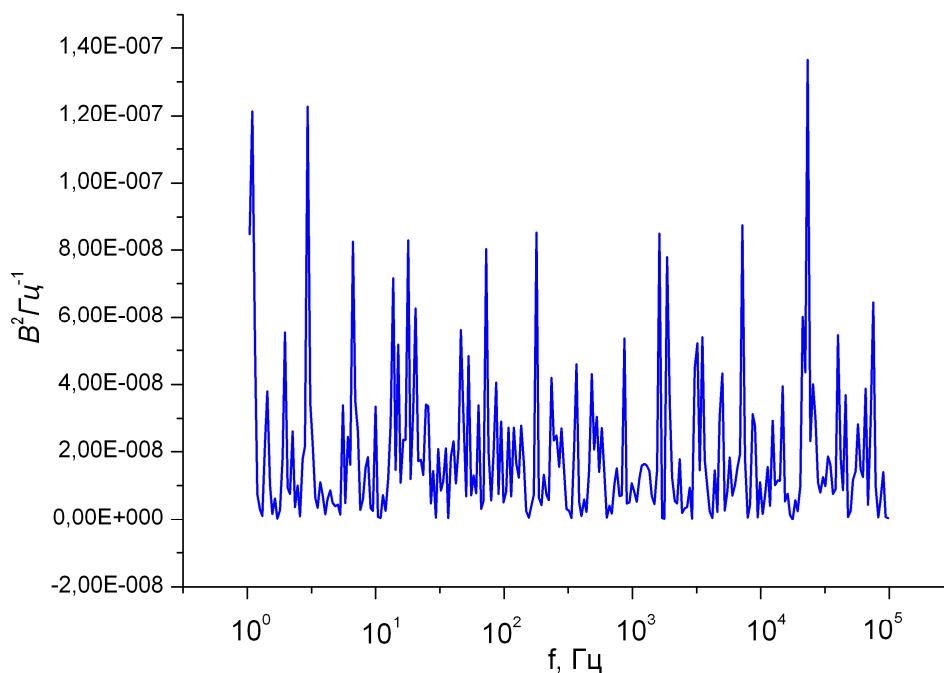


Рис. 2.8. Типичная картина спектра шумовой составляющей сигнала мощности. Обработываемый файл содержит более $5 \cdot 10^4$ точек.

Влияние рассмотренных выше погрешностей измерения и расчета абсолютных значений $T(t)$ и $P(t)$ становится пренебрежимо малым при расчете относительного теплового сопротивления $R_{\lambda i}/R_{\lambda 0}$, которое в приближении нулевой теплоемкости зонда сводится к нахождению отношения $\Delta T_i/\Delta T_0$ для избранных значений P и t . Выбор относительного варианта методики позволяет не учитывать методические погрешности, характерные для зондовых методик, направленных на измерение абсолютных величин (аксиальное распределение температуры зонда вследствие стока тепла в массивные холодные спаи, радиальное распределение температуры зонда вследствие конечного значения температуропроводности материала зонда, погрешности, связанные с ненулевой теплоемкостью зонда).

Для оценки вклада погрешности, связанной с ненулевой теплоемкостью зонда, как наиболее значимой для представляемой методики, были проведены опыты в квазиadiaбатических условиях (время нагрева зонда составляло 1 мкс, среда – разреженный газ). В опыте определялись значения максимальной температуры зонда и энергии, затраченной на нагрев. Энергия регистрировалась

устройством, состоящим из масштабирующих усилителей тока и напряжения, аналогового перемножителя, интегратора и пик-детектора. По измеренным значениям были проведены оценки интегральной теплоемкости зонда и погрешности ее определения, составившей около 5%. В целом, вклад поправки P_{Pt} в итоговое отношение $R_{\lambda_i}/R_{\lambda_0}$ составляет величину менее 0,1%. Добавив 0,1% на влияние неучтенных факторов, погрешность расчета отношения тепловых сопротивлений $R_{\lambda_i}/R_{\lambda_0}$ оценена нами в 0,2%.

$$\delta_{R_{\lambda_i}/R_{\lambda_0}} \approx 0,2\%$$

Принцип действия установки, ее структура, алгоритм работы, погрешности измерений и методические особенности работы с различными объектами изложены в [72-75].

ГЛАВА 3. Опыты с нанофлюидами

3.1. Исходные наноматериалы и нанофлюиды приготовленные на их основе

В рамках проекта РФФИ № 10-08-00538 сотрудниками лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН и лаборатории прикладного магнетизма Института физики металлов УрО РАН проведено исследование условий получения устойчивых суспензий на основе нанопорошков оксидов для проверки возможности использования таких суспензий в качестве теплоносителей. Решение задачи получения нанопорошков оксидов металлов (Al_2O_3 , CuO , TiO_2 , YSZ) опиралось на ранее освоенные методики их получения газофазным методом, методом электрического взрыва проволоки и методом лазерной абляции [29, 76, 77]. (Аббревиатурой YSZ принято обозначать оксид циркония ZrO_2 , стабилизированный 10,25 мол. % Y_2O_3).

Суспензия представляет собой многофазную коллоидную систему, в которой дисперсная твердая фаза равномерно распределена в жидкой дисперсионной среде. В общем случае, суспензия является неустойчивой системой, что обуславливает принципиальную необходимость ее стабилизации. В ходе этих работ было установлено, что устойчивость суспензий обеспечивается применением полярных сольватирующих сред, в которых энтальпия смачивания на единицу удельной поверхности отрицательна и превышает некоторое значение ($0,25 \text{ Дж/м}^2$ для Al_2O_3) по абсолютной величине [78]. Отметим одно важное обстоятельство. Приготовленные таким образом суспензии не содержат дисперсантов, применение которых является рядовой практикой.

Геометрические размеры наночастиц и распределение размеров образцов нанопорошка измерялись методом электронной просвечивающей микроскопии на микроскопе JEOL JEM 2100, удельная поверхность образцов определялась методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (в англоязычной литературе – *TEM* и *BET*, соответственно) по низкотемпературной сорбции паров азота из смеси с гелием на сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000. На Рисунке 3.1.1 приведены основные параметры наночастиц Al_2O_3 и YSZ и суспензий на основе изопропанола [37, 38].

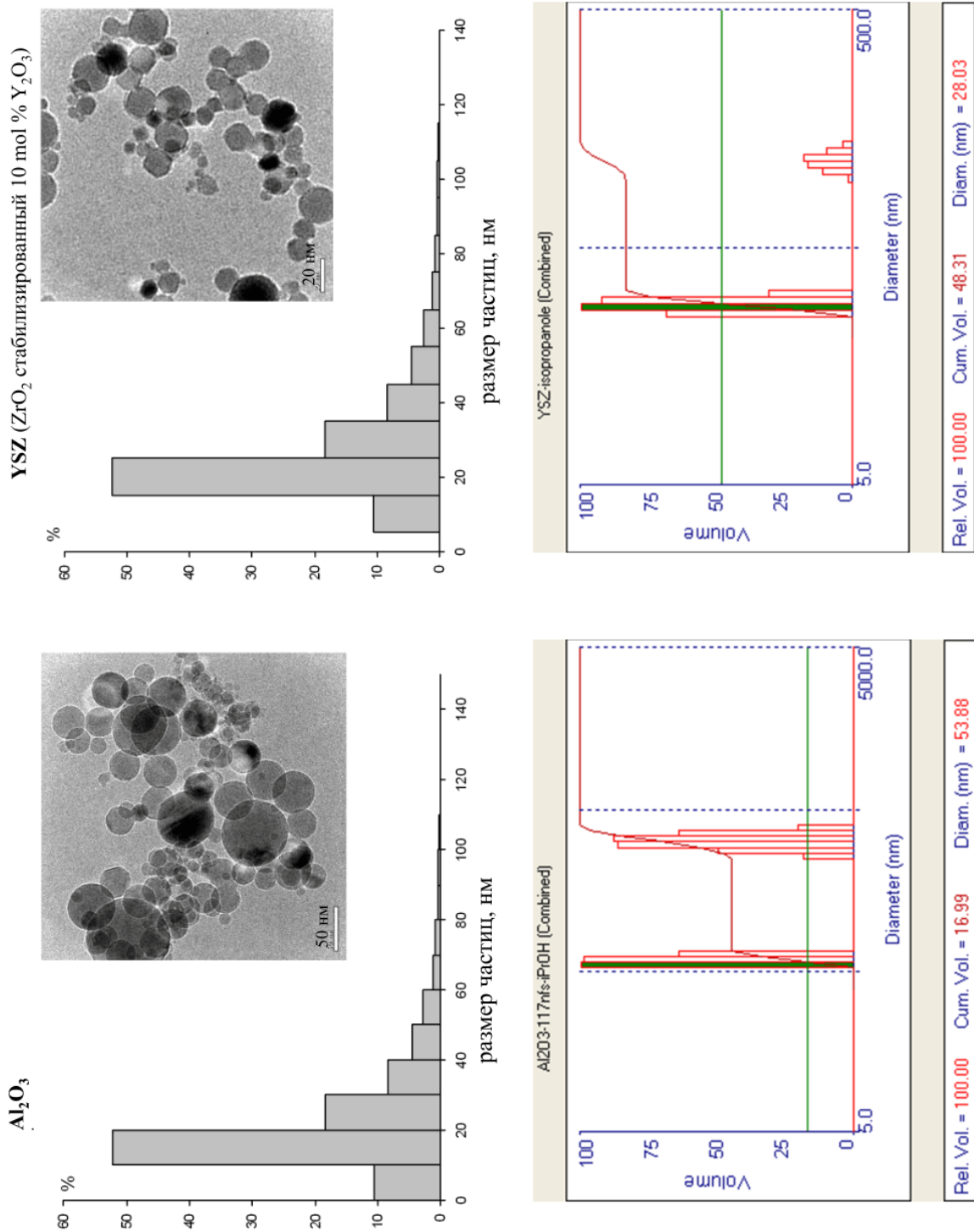


Рис. 3.1.1. Микрофотографии наночастиц Al₂O₃ и YSZ и их распределение по размерам, построенное методом анализа графических изображений (вверху). Размер индивидуальных частиц Al₂O₃ и YSZ и их агрегатов в суспензии в изопропанолe при содержании наночастиц 0,1 г/л (внизу).

Суспензии нанопорошков в базовой жидкости (изопропанол, этиленгликоль (ЭГ), вода) готовились ультразвуковым диспергированием на приборе УЗГ8-0.4/22. На Рисунке 3.1.2 показаны образцы суспензий Al₂O₃ и YSZ в

изопропанол, полученные способом разбавления образца первоначальной концентрации, составлявшей 50 г/л и 10 г/л, соответственно.

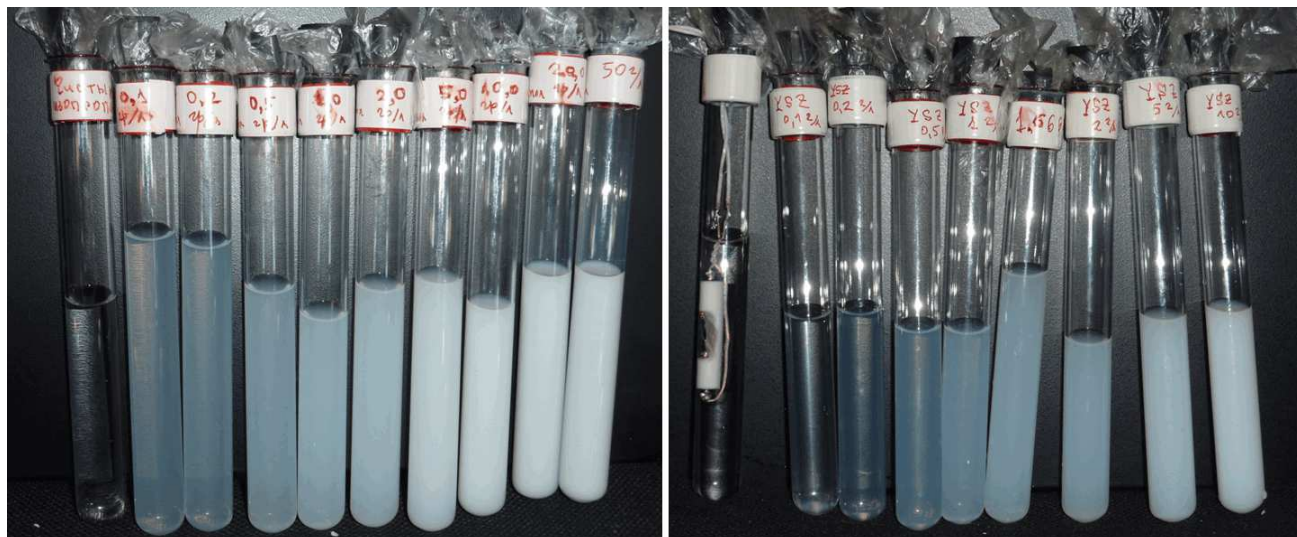


Рис. 3.1.2. Образцы суспензий Al_2O_3 (слева) и YSZ (справа) в изопропанол. Содержание наночастиц возрастает слева направо от нуля (базовая жидкость) до 50 г/л и 10 г/л, соответственно.

Изучение размеров частиц в суспензиях нанопорошков проводилось с использованием субмикронных анализаторов частиц N4 MD COULTER (США) и Brookhaven ZetaPlus (США), использующих метод динамического рассеяния света. Измерение электрокинетического ζ -потенциала проводилось на анализаторе DT-300 (США) электроакустическим методом. В таблицах 1 и 2 представлены результаты определения параметров частиц и суспензий на их основе, выполненного разными методами. Детали подготовки и аттестации суспензий приведены в [37, 38, 78, 79].

Из данных, приведенных в таблицах 1, 2 и на Рисунке 3.1.1, можно видеть, что в суспензиях сосуществуют индивидуальные частицы и их устойчивые первичные агрегаты, размер которых в несколько раз больше, чем отдельных частиц. Не исключено, что в опытах по импульсному нагреву суспензий имеет значение размерный эффект тепловой проводимости материала, свойственный для наночастиц, см. разд. 1.2. Например, эффективная теплопроводность диоксида алюминия изменяется в несколько раз при уменьшении размера частицы от 50 нм до 10 нм [7].

Таблица 1.

Характеристики нанопорошков

Образец	Средний диаметр, нм (TEM)	Удельная площадь поверхности (BET), м ² /г	Средний диаметр, нм (BET)	Плотность частиц, г/см ³
Al ₂ O ₃	19	62	17	3.6
YSZ	11	54	9	6.1

Таблица 2.

Характеристики выборочных объектов изучения

Суспензия	Средний диаметр частиц, нм (ZetaPlus)	Доля индивидуальных частиц в суспензии, %	Доля агрегатов в суспензии, %	ζ-потенциал, мВ
Al ₂ O ₃ в изопропанолe	55	45	55	+29.2
YSZ в изопропанолe	28	84	16	+43.0

Таким образом, суспензии нанопорошков оксидов металлов, как и исходные нанопорошки для их приготовления, являются хорошо аттестованными объектами. Данное обстоятельство создает аналитическую базу для интерпретации результатов опытов по сопоставлению теплового сопротивления образцов суспензий относительно теплового сопротивления базовой жидкости.

В процессе работы было приготовлено по несколько образцов суспензий на основе каждой из базовых жидкостей и исходных нанопорошков. Исходя из специфики приготовления суспензий, невозможно получить идентичные по свойствам образцы, даже на основе одной и той же базовой жидкости и одного и того же нанопорошка. Получающиеся на практике образцы избранной системы имеют некоторый разброс основных параметров, таких, как ζ- потенциал и соотношение доли индивидуальных наночастиц и агрегатов. Забегая вперед, необходимо заметить, что в наших опытах это приводит также к некоторому разбросу получаемых результатов. Данное обстоятельство усложнило работу

экспериментатора, но не стало препятствием для выявления характерных случаев поведения относительного теплового сопротивления разных суспензий.

3.2. Особенности применения методики сопоставления теплового сопротивления для нанофлюидов

Первые же пробные опыты по сопоставлению наблюдаемых в опыте картин теплопереноса в нанофлюидах относительно базовой жидкости показали, что мы имеем дело с очень сложным объектом исследования. В опытах был установлен факт взаимодействия наночастиц с поверхностью зонда, приводящий к модификации его поверхности, что может приводить, если не учитывать этот фактор, к ошибочной интерпретации получаемых в опыте результатов, вплоть до “*anomalous enhancement*”, смотри раздел 1.2. Назовем этот эффект наноструктурированием поверхности зонда. С его учетом была разработана методика проведения опытов с нанофлюидами [72, 73], смотри Рисунок 3.2.1.

Методика работает следующим образом (смотри Рисунок 3.1.3):

1. До начала опыта подготавливается нужное количество образцов наножидкости, различающихся концентрацией.
2. Опыты всегда проводятся от меньшей концентрации к большей ($x_1 < x_2 < x_3 \dots < x_n$).
3. В начале опыта записывается серия траекторий нагрева для базовой жидкости.
4. Далее записывается серия траекторий нагрева в наименьшей концентрации (x_1).
5. Зонд после погружения в нанофлюид концентрации x_1 вынимается, промывается и возвращается в базовую жидкость, где снова записывается серия траекторий нагрева.
6. Если траектории нагрева в базовой жидкости до и после погружения зонда в нанофлюид с концентрацией x_1 совпадают, можно переходить к опыту со следующей концентрацией $x_2 > x_1$ и т.д.

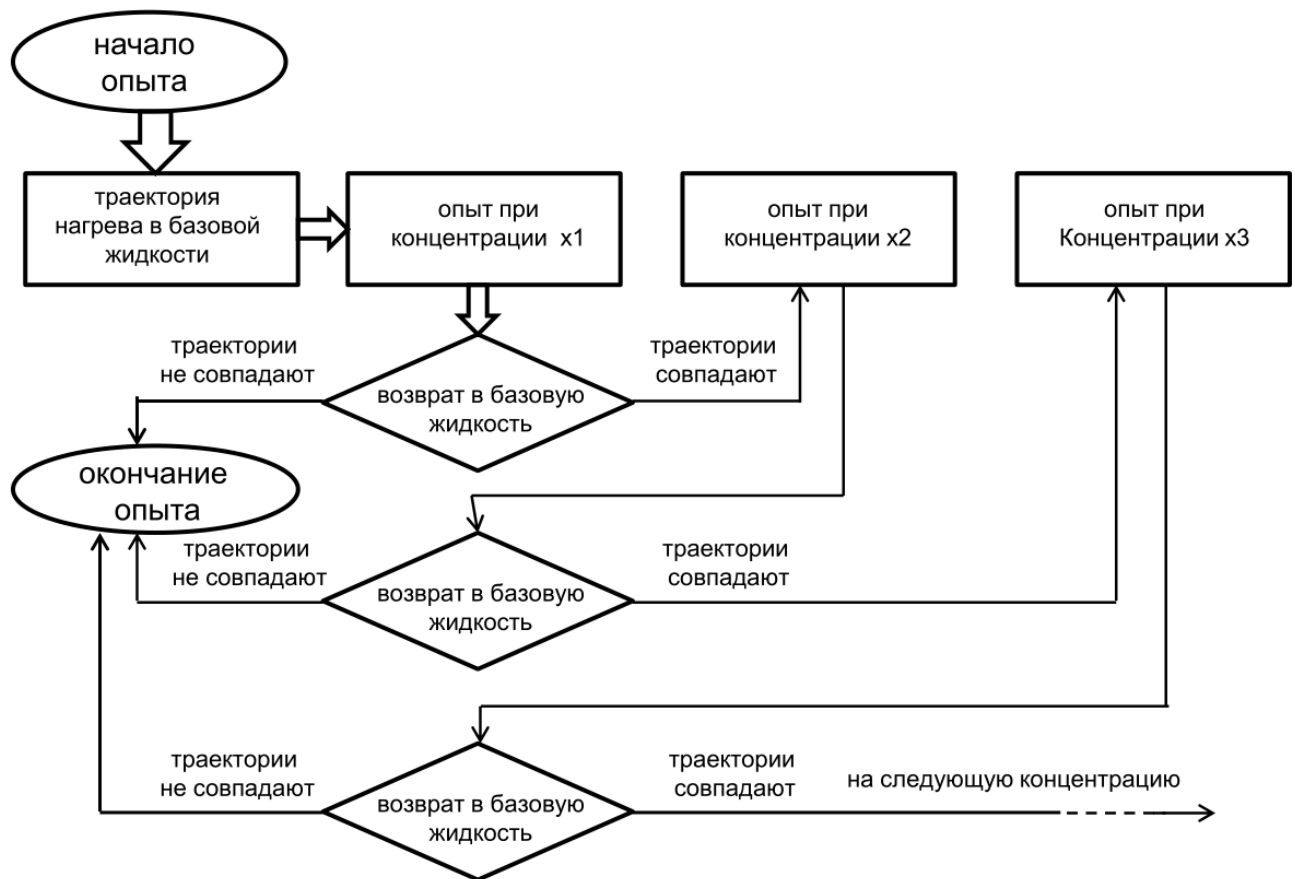


Рис. 3.2.1. Блок-схема методики проведения опытов с нанофлюидами.

Описанная процедура повторяется до концентрации x_i , после проведения опыта в которой траектория нагрева в базовой жидкости впервые не совпадет с первоначальной траекторией. На Рисунке 3.2.2 можно видеть типичную картину «невозврата», которая сигнализирует о наноструктурировании поверхности зонда. При выявлении подобного результата опыт считается завершенным.

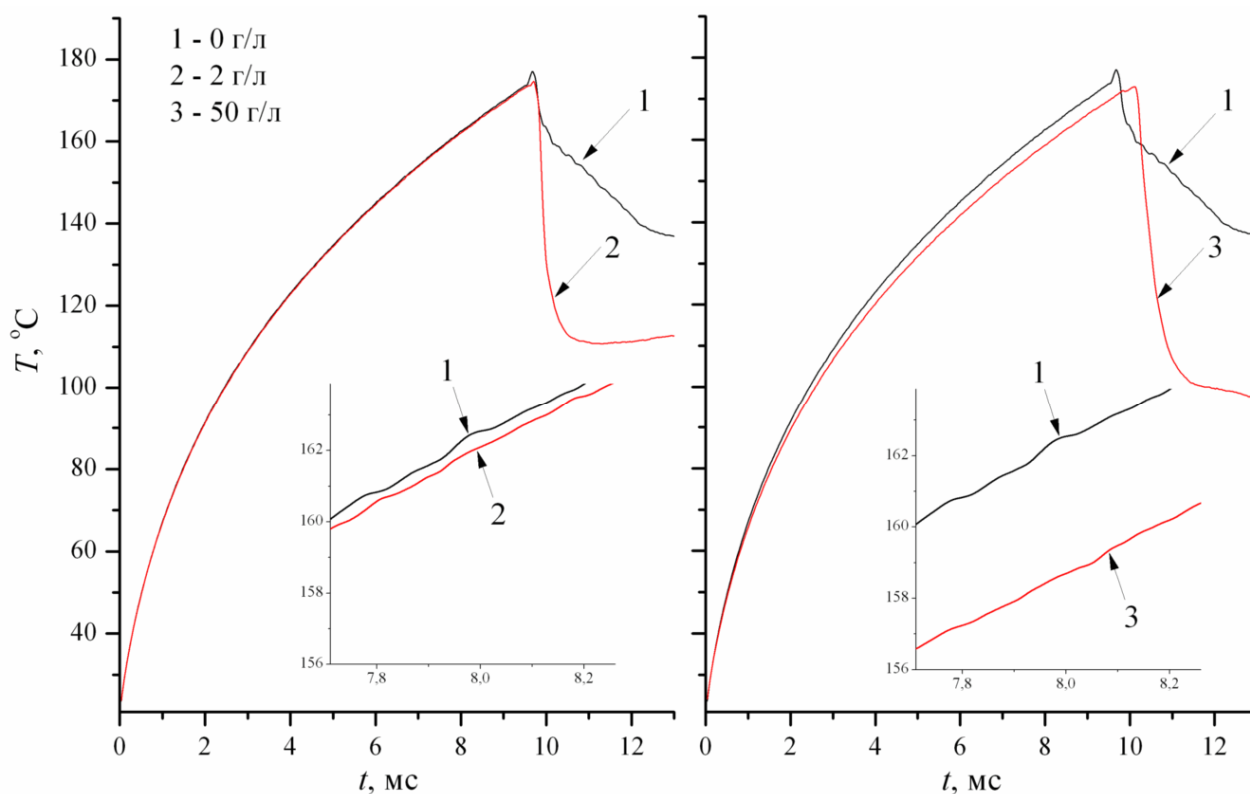


Рис. 3.2.2. Траектории нагрева зонда в изопропаноле. Сопоставление исходной траектории нагрева в изопропаноле с траекторией после опыта в суспензии (Al_2O_3) 2 г/л (слева), и в суспензии 50 г/л (справа). На правом Рисунке отчетливо виден характерный сдвиг, объясняющийся наноструктурированием поверхности зонда.

Для выявления влияния электропроводности нанофлюидов на результаты измерений, были проведены специальные опыты. Суть этих опытов заключалась в оценке электрического сопротивления нанофлюидов, при сохранении геометрических параметров основного опыта. Образец суспензии помещался в ту же самую ячейку, в которой проводились и основные опыты, но в которой отсутствовал зонд. На электроды ячейки подавался прямоугольный импульс напряжения с амплитудой, равной максимальному значению в основных опытах. Сопротивление образца оценивалась при этом по значению тока, протекающего через ячейку в процессе импульса. Было установлено, что сопротивление образцов нанофлюидов составляет величину порядка единиц-десятков МОм, что позволяет считать их практически неэлектропроводными (сопротивление зонда составляет единицы Ом). Схема опыта по измерению сопротивления образцов нанофлюидов показана на Рисунке 3.2.3.

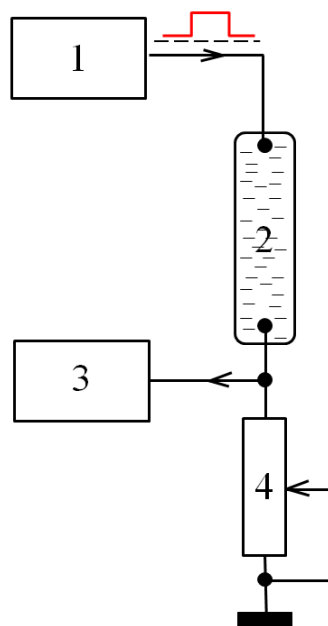


Рис. 3.2.3. Схема опыта по оценке электропроводности нанофлюидов. 1 – генератор импульсов напряжения; 2 – рабочая ячейка, заполненная образцом нанофлюида (зонд отсутствует); 3 – осциллограф; 4 – переменный токоизмерительный резистор.

Отметим, что наноструктурирование поверхности зонда, обнаруженное в наших опытах, является в целом положительным фактором и представляет самостоятельный интерес для исследования. Во-первых, такая модификация поверхности всегда приводит к улучшению теплопереноса, во-вторых, модифицированная таким образом поверхность зонда оказалась устойчивой к внешним воздействиям (промывка различными растворителями; многократный импульсный нагрев в чистой базовой жидкости, сопровождающийся процессом спонтанного вскипания и т.п.). Результатом отдельного исследования может стать технология наноструктурирования поверхностей теплообменных устройств, позволяющая повысить коэффициент теплоотдачи. При такой обработке сохранится макрогеометрия узлов теплообменного устройства, гидравлическое сопротивление которого практически не изменится, обеспечивая, таким образом, повышение к.п.д.

Вынужденное завершение опыта при обнаружении наноструктурирования поверхности зонда приводило к существенному повышению временных и материальных издержек опытов с суспензиями. В этой связи, в качестве дополнительного метода изучения теплообмена в суспензиях, свободного от

контакта объекта с токоведущей поверхностью, было решено применить развиваемый в нашей группе метод оптоволоконной рефлектометрии [80-82]. Первоначальной идеей применения этого метода была проверка возможности контролировать с его помощью изменение степени агрегации по ходу опыта.

Действительно, в опытах с суспензиями было выявлено, что по ширине разброса отклика рефлектометра около среднего значения разрешается как содержание наночастиц в базовой жидкости, так и степень их агрегации при одинаковой концентрации, смотри Рисунок 3.2.4. Одновременно выяснилось, что и в этом случае мы наблюдаем характерный для наноструктурирования поверхности (скола оптоволоконна) сдвиг среднего уровня отраженного сигнала рефлектометра. Полученный результат мы рассматриваем как свидетельство высокой склонности наночастиц к взаимодействию с любой поверхностью, независимо от того, является ли эта поверхность токонесущей, проводится или нет нагрев в процессе опыта и т.д. Мы будем учитывать этот вариант при развитии работ с нанофлюидами.

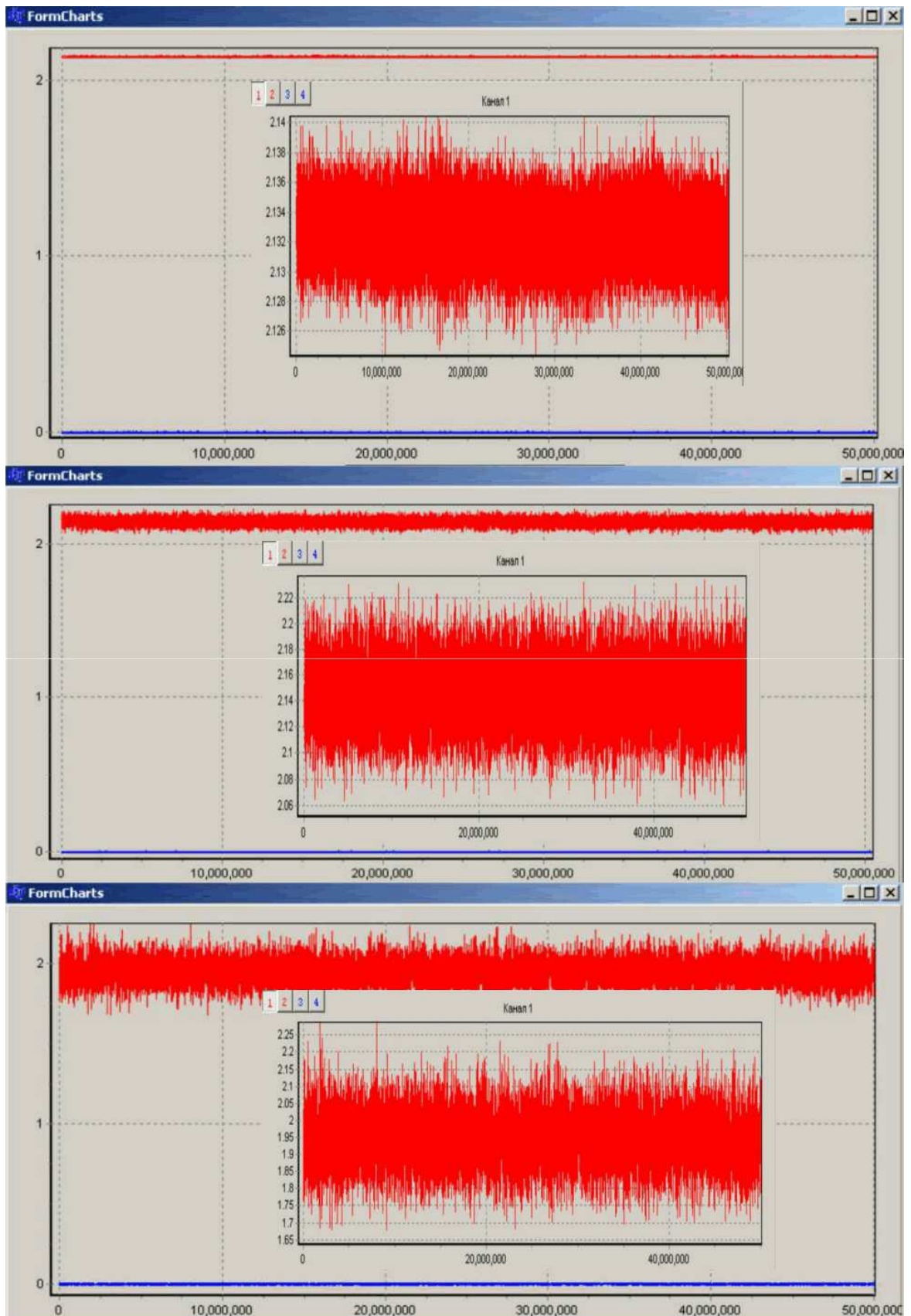


Рис. 3.2.4. Амплитуда сигнала-отклика рефлектометра в зависимости от продолжительности измерения (в секундах, полное время 50 секунд) в опытах с чистой водой (вверху), деагрегированной (посередине) и обычной (внизу) суспензиями вода/алюмина при содержании наночастиц 2,5 г/л.

3.3. Результаты опытов с системами $i\text{PrOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $i\text{PrOH}/\text{YSZ}$, этиленгликоль/ Al_2O_3

В опытах отслеживалось изменение среднemasсовой температуры зонда во времени $T(t)$ при заданном значении мощности нагрева P . Параметром служило содержание наночастиц в суспензии. По этим данным определялось отношение $R_{\lambda i} / R_{\lambda 0}$, где индексы “i” и “0” относятся к образцам суспензии и к базовой жидкости, соответственно.

Опыты при атмосферном давлении выявили, что зависимость относительного теплового сопротивления (далее – ОТС) с ростом концентрации наночастиц может быть как монотонной, так и немонотонной. Первый вариант характеризуется монотонным снижением теплового сопротивления суспензии относительного теплового сопротивления базовой жидкости [38, 72, 73]. Подобный эффект наблюдался ранее другими авторами и обосновывался различными гипотезами, смотри раздел 1.2. Во втором варианте участок снижения ОТС предваряется участком его повышения в области малых (обычно это десятые доли – единицы г/л) концентраций [37, 39-41, 79]. Поскольку возможность снижения тепловой проводимости суспензии относительного тепловой проводимости базовой жидкости ранее в литературе, по нашим данным, не обсуждалась (даже когда авторы «натыкались» на нее в опытах [47]), достоверность этого результата была многократно проверена.

Фрагменты результатов опытов, в которых наблюдались оба варианта изменения тепловой проводимости суспензии, а также результаты расчета ОТС по опытными данным, показаны на Рисунках 3.3.1-3.3.5. Обычное поведение ОТС с ростом концентрации частиц было характерно для суспензий Al_2O_3 в изопропанолe (смотри Рисунки 3.3.1 и 3.3.2), этиленгликоле и воде. Немонотонный характер ОТС был обнаружен для наночастиц YSZ и TiO_2 , смотри Рисунки 3.3.3 и 3.3.4. Базовой жидкостью для них служил изопропанол.

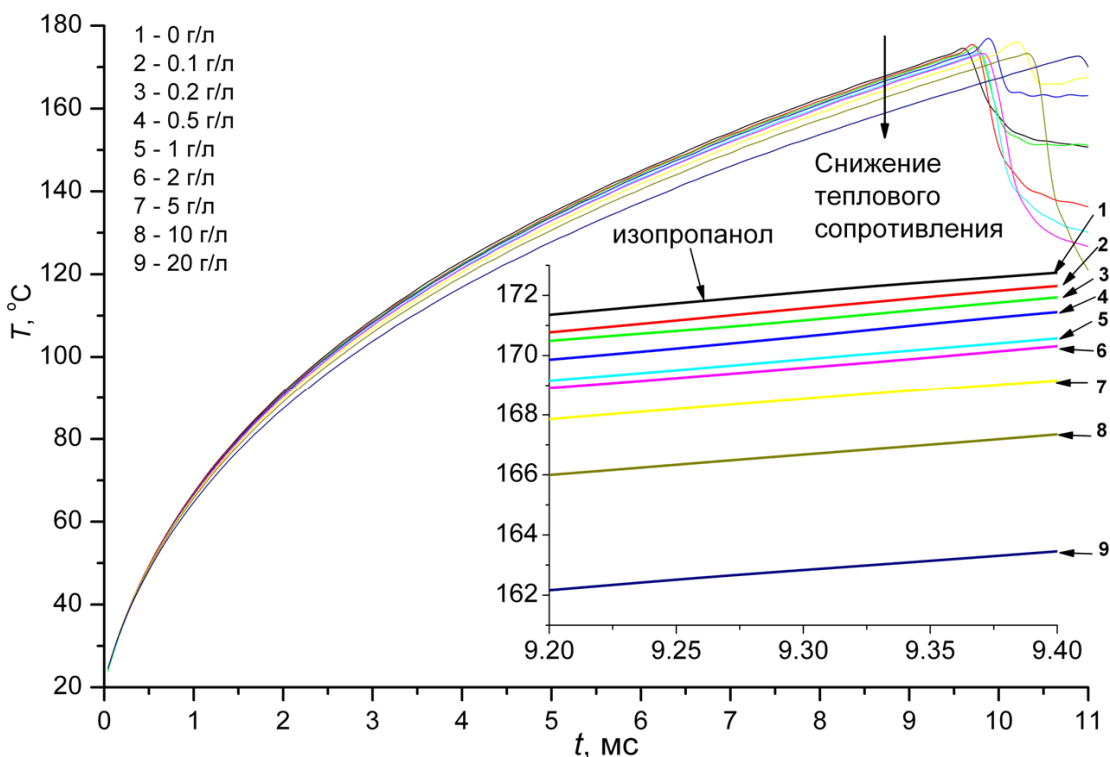


Рис. 3.3.1. Опыт по импульсному нагреву суспензий наночастиц Al_2O_3 в изопропаноле при атмосферном давлении. Параметром служит содержание наночастиц в граммах на литр базовой жидкости. Здесь и далее возмущение монотонного хода кривой (в окрестности 10-й миллисекунды) отвечает спонтанному вскипанию.

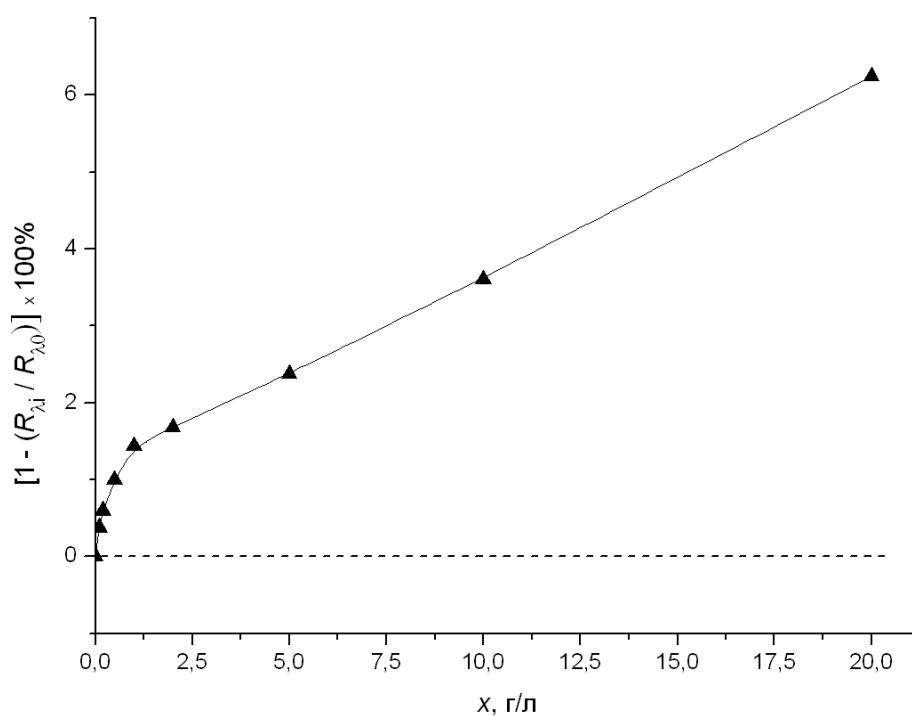


Рис. 3.3.2. Изменение теплового сопротивления наножидкости относительно теплового сопротивления базовой жидкости при повышении содержания наночастиц Al_2O_3 в изопропаноле. Данные приведены для момента времени $t = 8,5$ мс и атмосферном давлении.

Для исключения возможных ошибок эксперимента, было сделано несколько образцов суспензий на основе YSZ и изопропанола в последовательном режиме. Несмотря на естественный разброс параметров этих образцов (смотри раздел 3.1), немонотонный характер изменения ОТС был уверенно установлен для каждого образца. Обобщенные результаты опытов для суспензии на основе YSZ и изопропанола показаны на Рисунке 3.3.5 в виде «коридора», соответствующего набору приготовленных образцов. Установленный в опыте факт немонотонного характера изменения ОТС мы связываем с конкуренцией различных механизмов переноса тепла в суспензиях, смотри раздел 3.4.

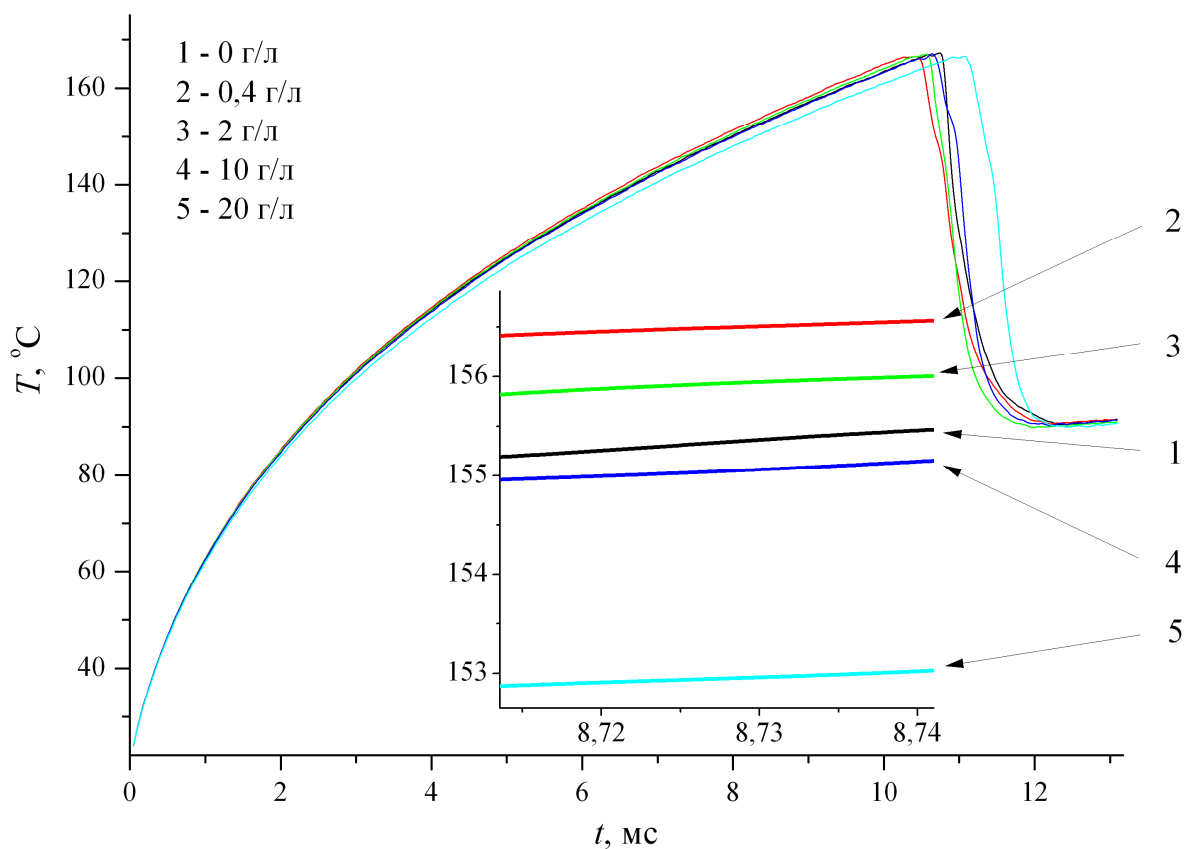


Рис. 3.3.3. Опыт по импульсному нагреву наноплюида YSZ в изопропанолe при атмосферном давлении. Параметром служит содержание наночастиц в граммах на литр (г/л) базовой жидкости.

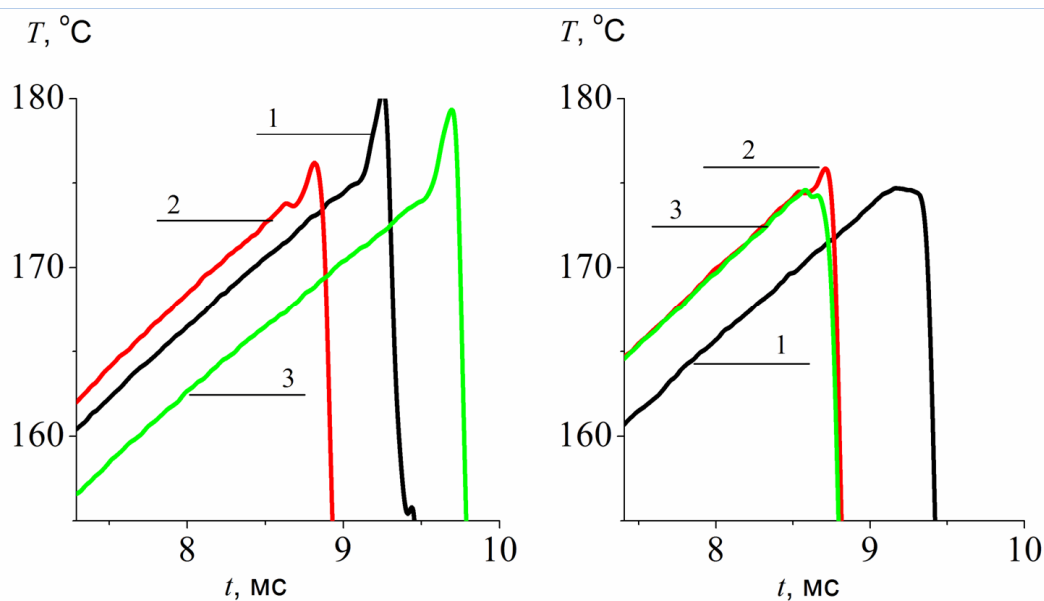


Рис. 3.3.4. Фрагмент результатов опыта по импульсному нагреву суспензий наночастиц YSZ (слева) и TiO_2 (справа) в изопропанолe при атмосферном давлении. Параметром служит содержание наночастиц в граммах на литр базовой жидкости: 1 – 0 г/л; 2 – 1 г/л; 3 – 10 г/л.

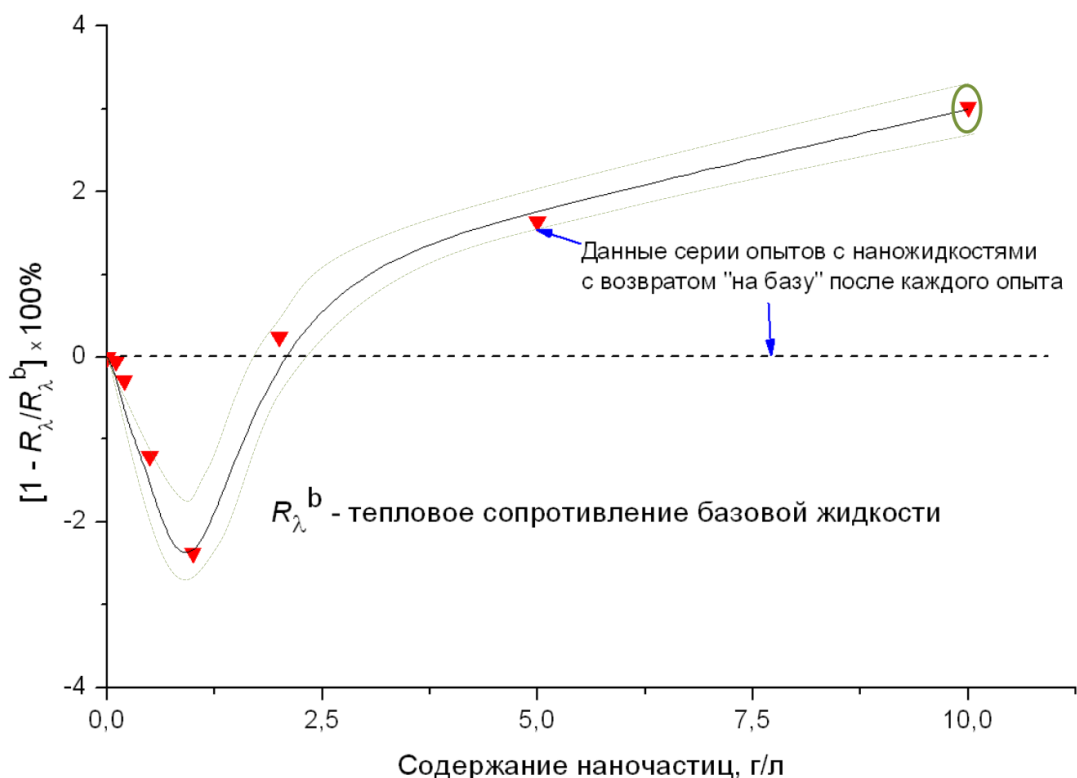


Рис. 3.3.5. Изменение теплового сопротивления суспензии относительно теплового сопротивления базовой жидкости при повышении содержания наночастиц YSZ в изопропанолe. Данные приведены для момента времени $t = 8,5$ мс при атмосферном давлении. Зелеными штриховыми линиями показан разброс данных, полученных при измерениях образцов суспензии, приготовленных в разных процедурах синтеза.

Также было проведено несколько серий опытов в широком интервале избыточных давлений. Было обнаружено, что повышение давления сопровождается усилением взаимодействия наночастиц с поверхностью зонда. В опытах под давлением описанный выше «невозврат» наблюдался для существенно меньших значений концентрации, чем в опытах при атмосферном давлении. Этот факт стал серьезным препятствием в наших опытах и объяснения ему пока не найдено. Единственным объектом, допускающим опыты в широком интервале избыточных давлений, оказалась суспензия Al_2O_3 на основе этиленгликоля (ЭГ) [42], смотри Рисунок 3.3.6. Наблюдаемое в опыте снижение теплового сопротивления достигает существенно большей величины, чем для суспензий на основе воды и изопропанола. Например, для отрезка времени (4,358-4,366) мс, смотри врезку на Рисунке 3.3.6, оно составило около 20%. Объяснения этому факту пока не найдено.

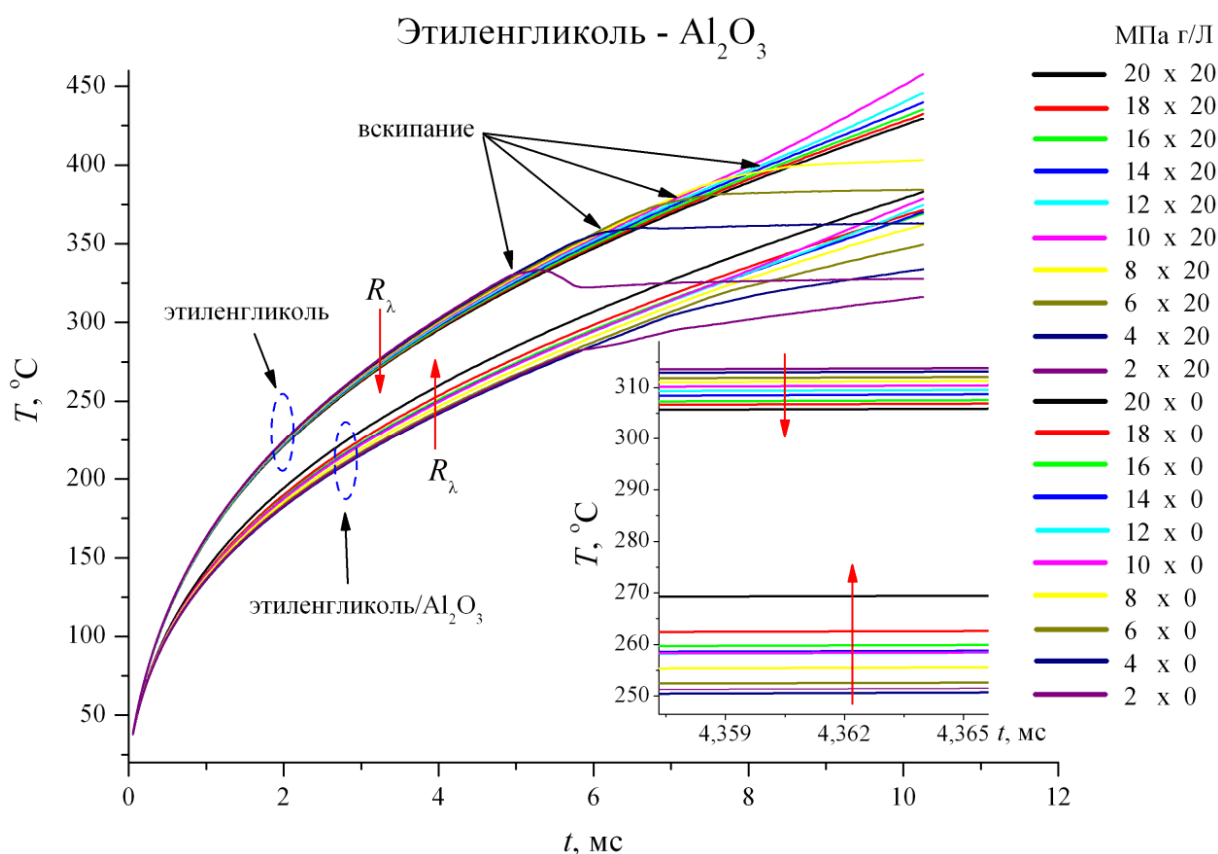


Рис. 3.3.6. Кривые $T(t)$ в серии опытов по импульсному нагреву зонда в ЭГ и в суспензии (20 г/л) наночастиц Al_2O_3 в ЭГ. Параметром служило давление в жидкости, изменявшееся с шагом в 2 МПа в интервале значений $p \sim (20-2)$ МПа. Для давлений в 2, 4, 6, и 8 МПа моменты спонтанного вскипания чистой жидкости отмечены стрелочками.

3.4. Обсуждение результатов

Разработанный метод исследования особенностей теплопереноса в строго заданных условиях тепловыделения и адаптированная к опытам с нанофлюидами методика показали свою полную жизнеспособность. Действительно, метод позволяет проводить сопоставительные опыты в широкой области изменения температуры, включая область перегретых и сверхкритических состояний базовой жидкости, и в области сверхмалых концентраций нанофлюида (1 г/л соответствует концентрации наночастиц на уровне $0,02 \div 0,03$ объемн. %, в зависимости от состава нанопорошка). Применение метода, наряду с дополнительными методами измерений, выбираемыми под конкретные условия задачи, создает практическую основу для поиска решения проблем теплопереноса в нанофлюидах, отмеченных в предыдущем разделе. Рассмотрим эти проблемы в следующей последовательности: опыты под давлением, «аномальная» тепловая проводимость нанофлюидов и возможность, наоборот, уменьшения тепловой проводимости в нанофлюидах.

Опыты под давлением. Полученные в этих опытах результаты не образуют логически связанной картины и вопросов возникло больше, чем получено ответов. Неясно, какие обстоятельства способствуют появлению столь большого масштаба снижения теплового сопротивления нанофлюида (смотри Рисунок 3.3.6) и его зависимости от давления; эффекты какой природы «включаются» при изменении давления в нанофлюиде? Возможно, давление изменяет структуру сольватного слоя, а также характер взаимодействия наночастиц с поверхностью зонда. Все эти вопросы требуют дальнейшего тщательного изучения с привлечением дополнительных методов исследования.

«Аномальная» тепловая проводимость нанофлюидов. Представляется вполне возможным, что опубликованные рекордные результаты (“*anomalous enhancement*”, см., например, работы [2-4, 31]) явились следствием игнорирования факта взаимодействия наночастиц с поверхностью зонда и, не исключено, обязательствами по грантам или желанием привлечь внимание инвесторов к этой тематике, смотри, например, сноску 1 в главе 1. Если выводы первого доклада

нашей группы на международной конференции [37] о том, что отнесение регистрируемого изменения параметров теплообмена, при постановке опытов с суспензиями контактными методами, только к тепловой проводимости нанофлюида предусматривает обязательность контроля состояния поверхности зонда в ходе опыта (обязательности «возврата в базу») были демонстративно проигнорированы, то уже на следующих конференциях [40,41] они заинтересованно обсуждались, хоть и в кулуарах.

Уменьшение тепловой проводимости в нанофлюидах. Мы считаем такой результат непротиворечивым и связываем его с конкуренцией механизмов переноса тепла в суспензиях, различных по знаку. Эти механизмы хорошо известны [2-7]. За снижение тепловой проводимости в нанофлюидах «отвечает» межфазное термическое сопротивление на границах раздела наночастиц с жидкостью. Подобное поведение тепловой проводимости теоретически обосновано, в частности, в работах Тэжи с сотрудниками, смотри работы [7, 47] и библиографию в них. Как было обсуждено в разделе 1.2, вероятность преобладания вклада межфазного термического сопротивления над вкладами механизмов повышения тепловой проводимости возрастает при уменьшении размера частиц (повышении удельной площади частиц) и теплопроводности их материала. В этой связи, не является удивительным тот факт, что все суспензии на основе нанопорошка YSZ показали уменьшение тепловой проводимости. Дело в том, что этот материал имеет существенно меньшую теплопроводность (по сравнению с другими материалами), порошок на его основе – наименьший размер, а суспензии – наименьшую долю агрегатов. Подобное обоснование уменьшения тепловой проводимости суспензий на основе TiO_2 является не столь очевидным. Хотя, уместно будет упомянуть об аномальном значении относительной диэлектрической проницаемости этого материала. Примем во внимание и тот факт, что в опытах именно с водными суспензиями TiO_2 [47] было обнаружено такое поведение эффективной теплопроводности в наиболее концентрированном виде, смотри Рисунок 1.2.7. Хотя, столь яркий, на наш взгляд, результат так и был оставлен автором [47] без внимания.

При обсуждении результатов опытов важным является знание состава образцов. В этой связи, имеет значение тот факт, что объектами исследования в большинстве работ, включая работу [47], являются проприетарные нанофлюиды, изготавливаемые специализированными фирмами, паспорт которых содержит наименование базовой жидкости, размер наночастиц и их концентрацию. Как правило, такие нанофлюиды содержат в значительном количестве третий компонент – дисперсант, обеспечивающий стабильность нанофлюида. В связи с этим обстоятельством, в работе [47] при обсуждении результатов высказывается пожелание модифицировать теорию на случай трех компонентов. Необходимо также заметить, что такие большие концентрации наночастиц (порядка единиц объемн. %) радикально меняют реологические свойства суспензии в отношении реологических свойств базовой жидкости. Остается неясным, как можно применять такую, потерявшую текучесть среду, в качестве реального теплоносителя? Кроме того, остается неясным, как обеспечить качественный тепловой контакт такой среды, больше похожей на пасту, с поверхностью датчика.

Глава 4. Опыты со сверхкритическими флюидами

4.1. Опыты с органическими жидкостями

Началу систематического изучения теплопереноса в сверхкритических флюидах предшествовало удивление. Когда было принято решение начать опыты с нанофлюидами в широком интервале давлений, сначала были проведены опыты с базовой жидкостью – изопропанолом. При расширении диапазона давлений до сверхкритических величин, была отмечена картина теплопереноса, которую можно видеть на Рисунке 4.1.1.

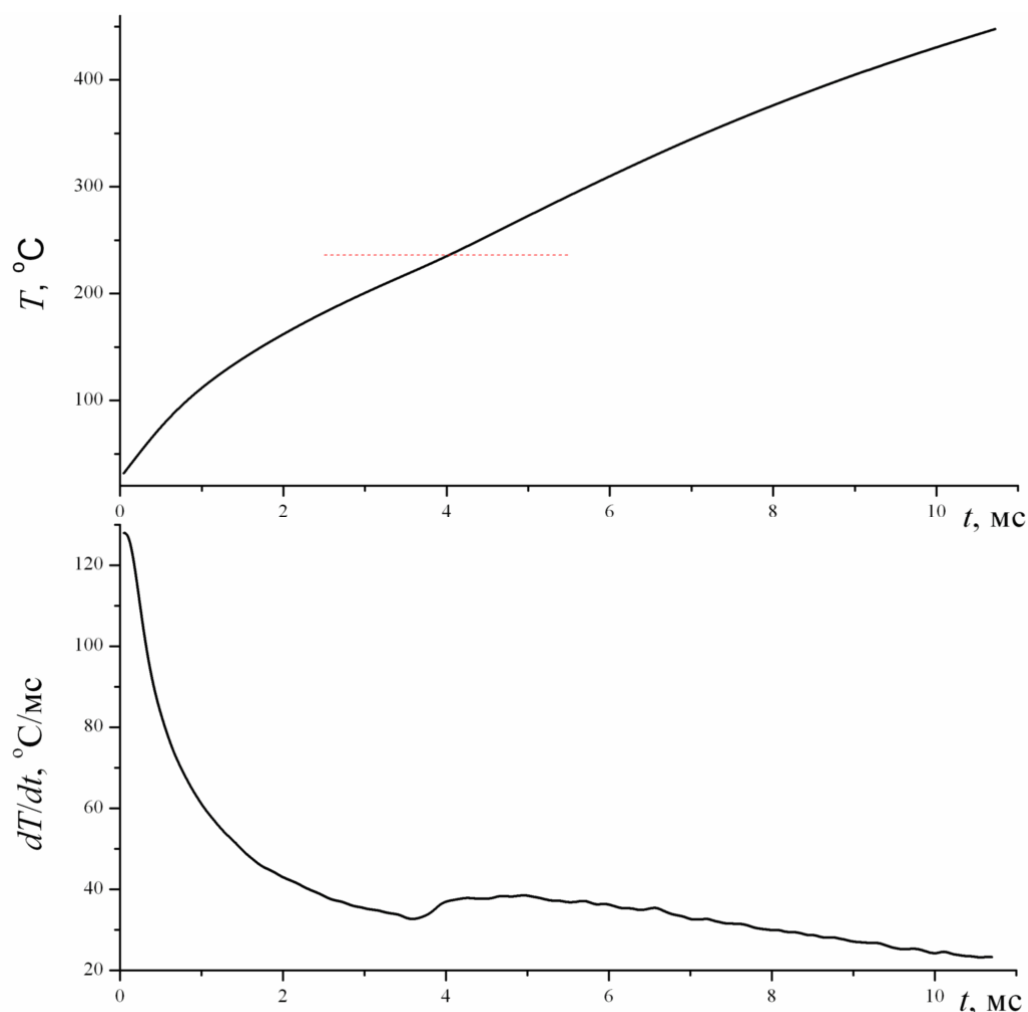


Рис. 4.1.1. Приращение температуры при нагреве зонда в изопропаноле (вверху) и производная от приращения температуры зонда по времени (внизу) при давлении 5 МПа. Критические параметры изопропанола: $p_c = 4,9$ МПа, $T_c = 236$ °С.

На Рисунке 4.1.1 отчетливо виден необычный ход траектории нагрева при пересечении области критической температуры (на верхнем графике критическая температура обозначена красной штриховой линией). На графике производной от

траектории нагрева выявленная особенность видна особенно четко. Поскольку опыты проводились при постоянной мощности нагрева, такой достаточно резкий уход траектории нагрева вверх, в сторону более высоких температур при пересечении области критической температуры, однозначно говорит о резком снижении интенсивности теплопереноса при заходе в область сверхкритических температур по изобаре.

Отметим, что при давлениях ниже критического траектории нагрева не обнаруживают никаких особенностей вплоть до начала спонтанного вскипания, другими словами, заход в процессе нагрева в область перегретых состояний никак не отражается на ходе траектории нагрева. Типичную картину в этом случае можно видеть на Рисунке 4.1.2.

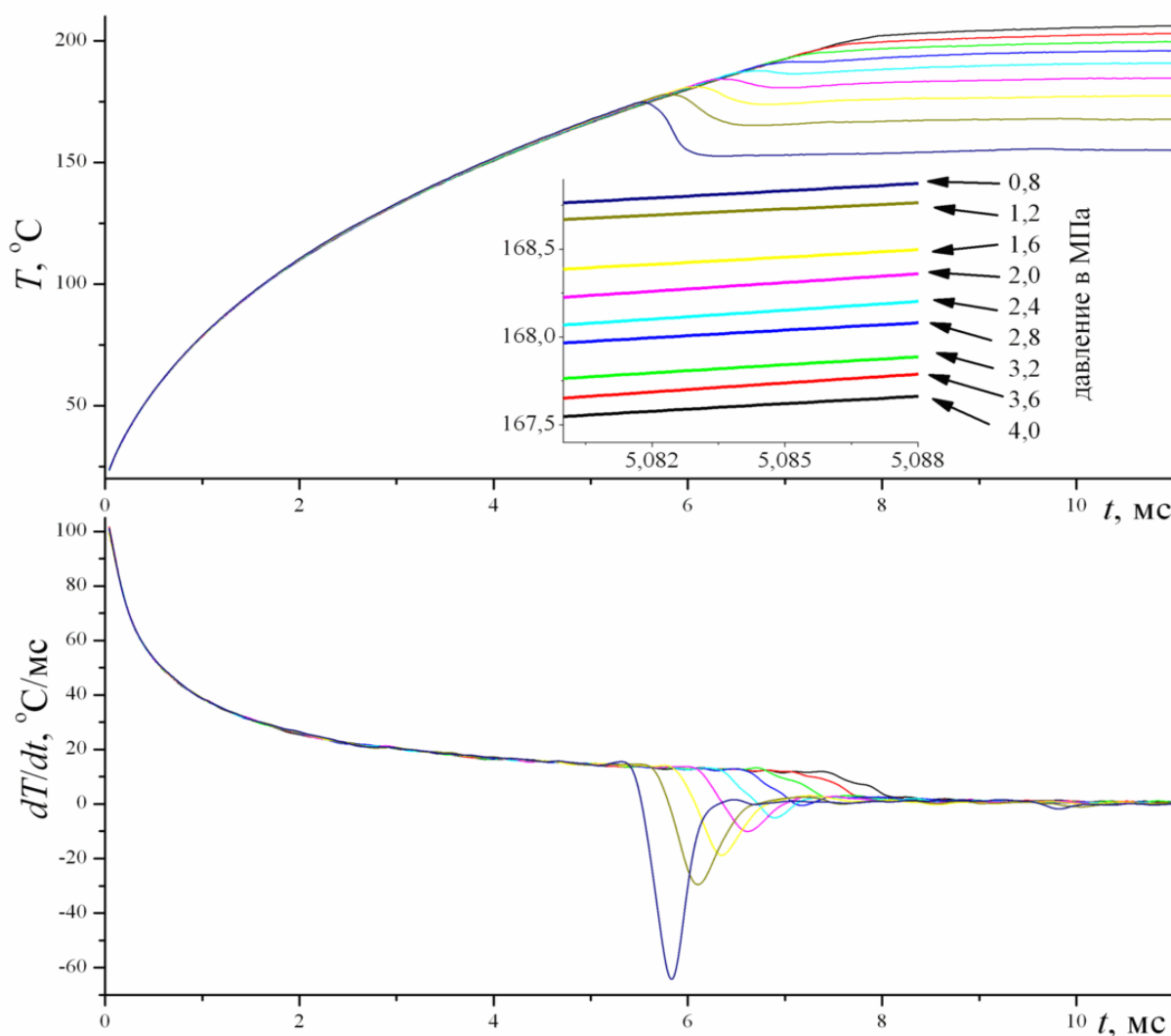


Рис. 4.1.2. Траектории импульсного нагрева зонда в изопропанолe (вверху) и производные от температуры зонда по времени (внизу) при давлениях ниже критического.

На Рисунке 4.1.2 видно, что траектории нагрева и производные от них не содержат каких либо особенностей вплоть до момента начала спонтанного вскипания. На врезке показан разброс траекторий, который составляет величину около 1,3 градусов Цельсия во всем диапазоне давлений. Обобщая, можно сказать, что при давлениях ниже критического и температурах ниже температур спонтанного вскипания, снижение траекторий нагрева не превышает единиц градусов Цельсия, что указывает на небольшой рост интенсивности теплопереноса с ростом давления, обусловленный ростом теплопроводности вещества. Также можно заметить, что в момент спонтанного вскипания происходит резкий рост интенсивности теплопереноса, при этом траектории нагрева «кивают» в область низких температур, а производные принимают характерный для этого процесса вид. Процессы спонтанного вскипания далее рассматриваться не будут, поскольку не имеют отношения к теме исследования.

В эксперименте измеряется среднемаховая температура зонда, поэтому задача попадания в ближнюю окрестность критической точки не ставилась. Опыты были проведены с несколькими веществами в широком интервале приведенных сверхкритических параметров: давление $(1,01 \div 6,0)p/p_c$ и температура $(0,6 - 1,6)T_c$. Объектами изучения были изопропанол, малоноводный эфир и ацетон [85,86]. Несмотря на то, что эти вещества принадлежат к различным химическим классам (спирты, эфиры, кетоны), выявленные особенности теплопереноса в них несут явные элементы подобия. Пользуясь данным обстоятельством, сначала будут приведены основные результаты опытов в графическом виде для всех веществ (Рисунки 4.1.3-4.1.8), а уже после этого – обсуждение результатов и дополнительный материал. Необходимо отметить, что методика работы со сверхкритическими флюидами особенностей не имеет, поскольку вещества, использованные для опытов, гомогенны по составу, результаты опытов хорошо воспроизводятся и выявленный в опытах эффект оказался неожиданно большим. Значение мощности подбиралось индивидуально для каждого вещества так, чтобы примерно 2/3 продолжительности импульса вещество находилось при сверхкритической температуре.

Результаты опытов с изопропанолом

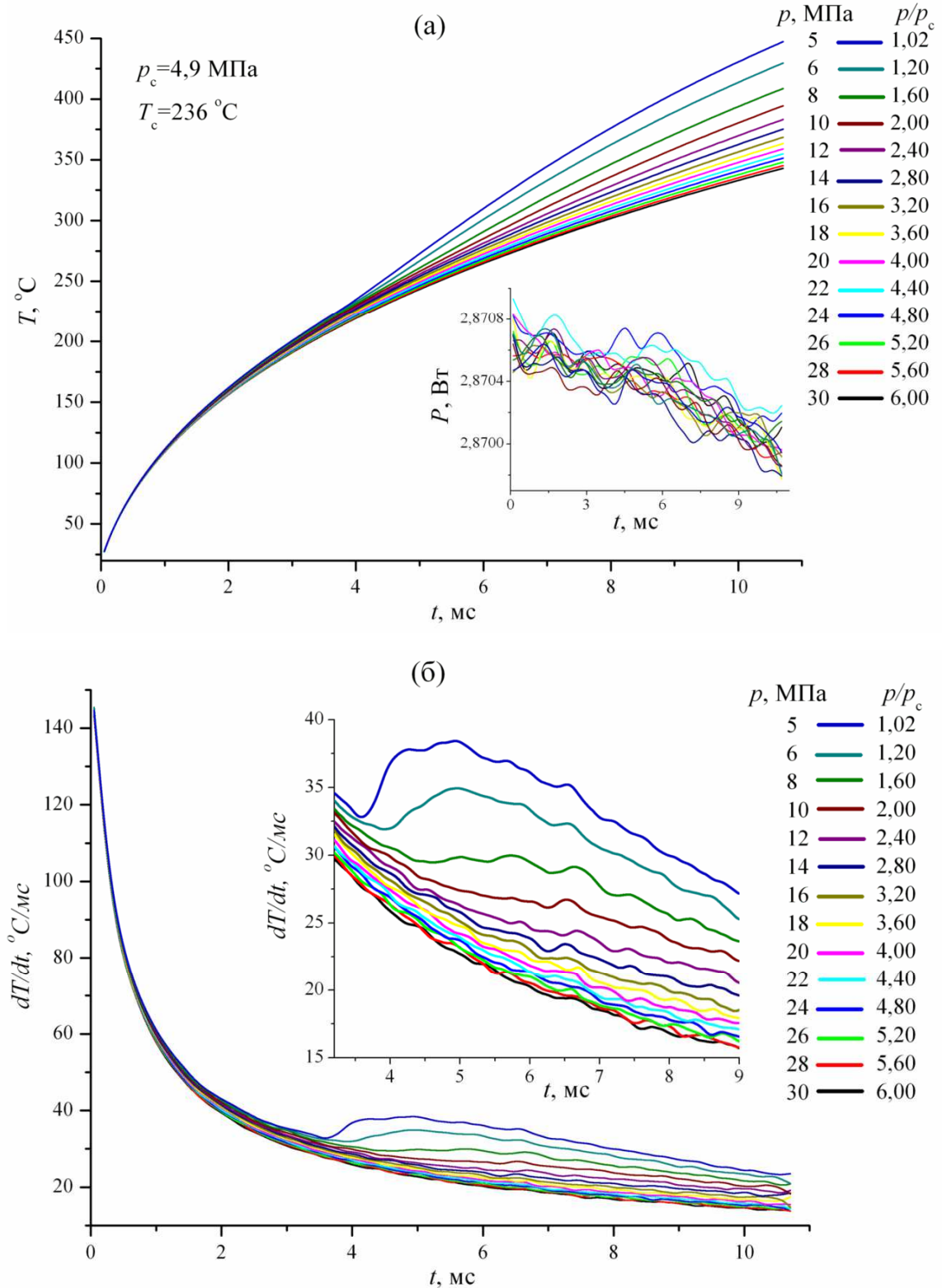


Рис. 4.1.3. Приращение температуры при нагреве зонда в изопропанолe в зависимости от времени (а) и производные от приращения температуры зонда по времени (б). Параметром является приведенное давление p/p_c , $p_c = 4,9 \text{ МПа}$, в жидкости. На врезке в (а) показана повторяемость значений мощности в данной серии.

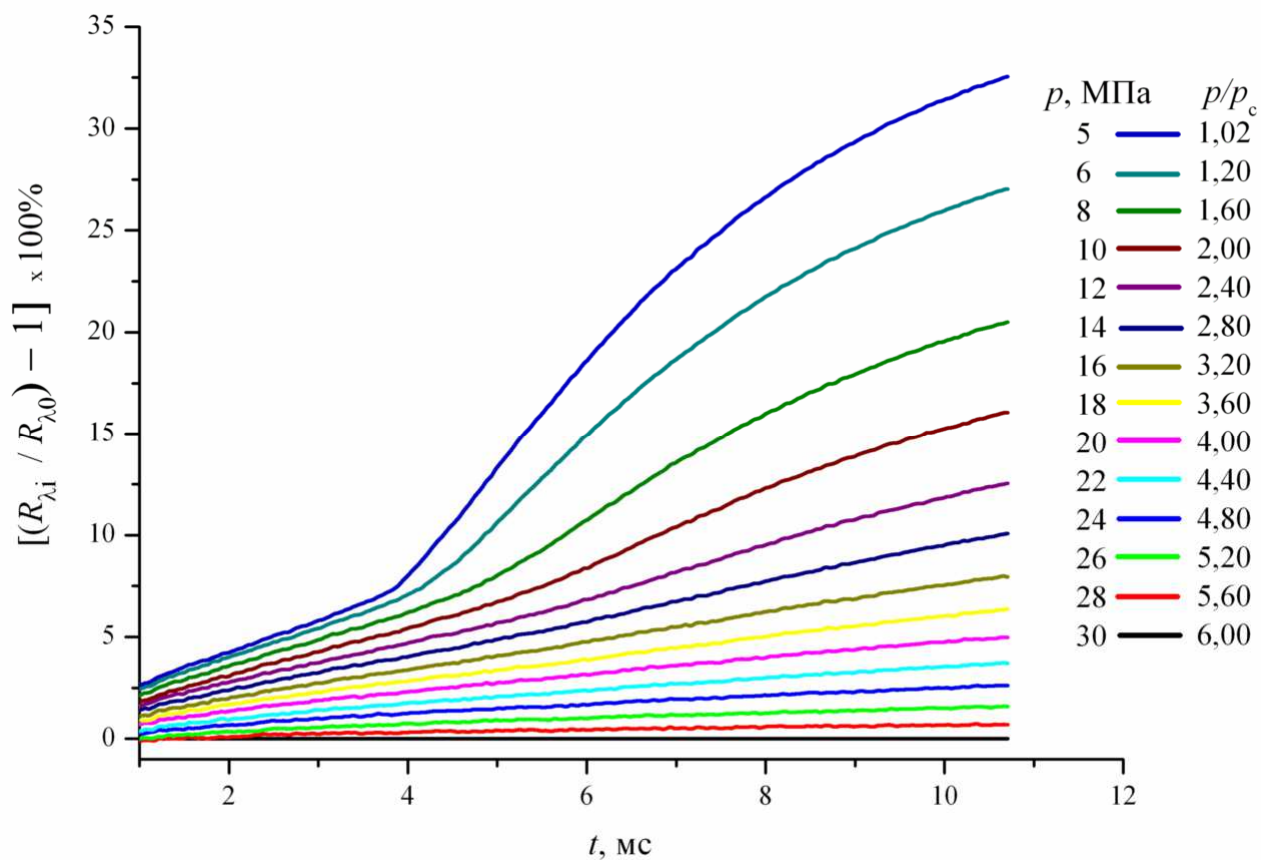


Рис. 4.1.4. Расчет относительного теплового сопротивления для изопропанола. Для расчета использованы данные, которые приведены на Рисунке 3.2.3(a). В качестве базового выбрано максимальное значение давления в опыте.

Результаты опытов с малоново-диэтиловым эфиром

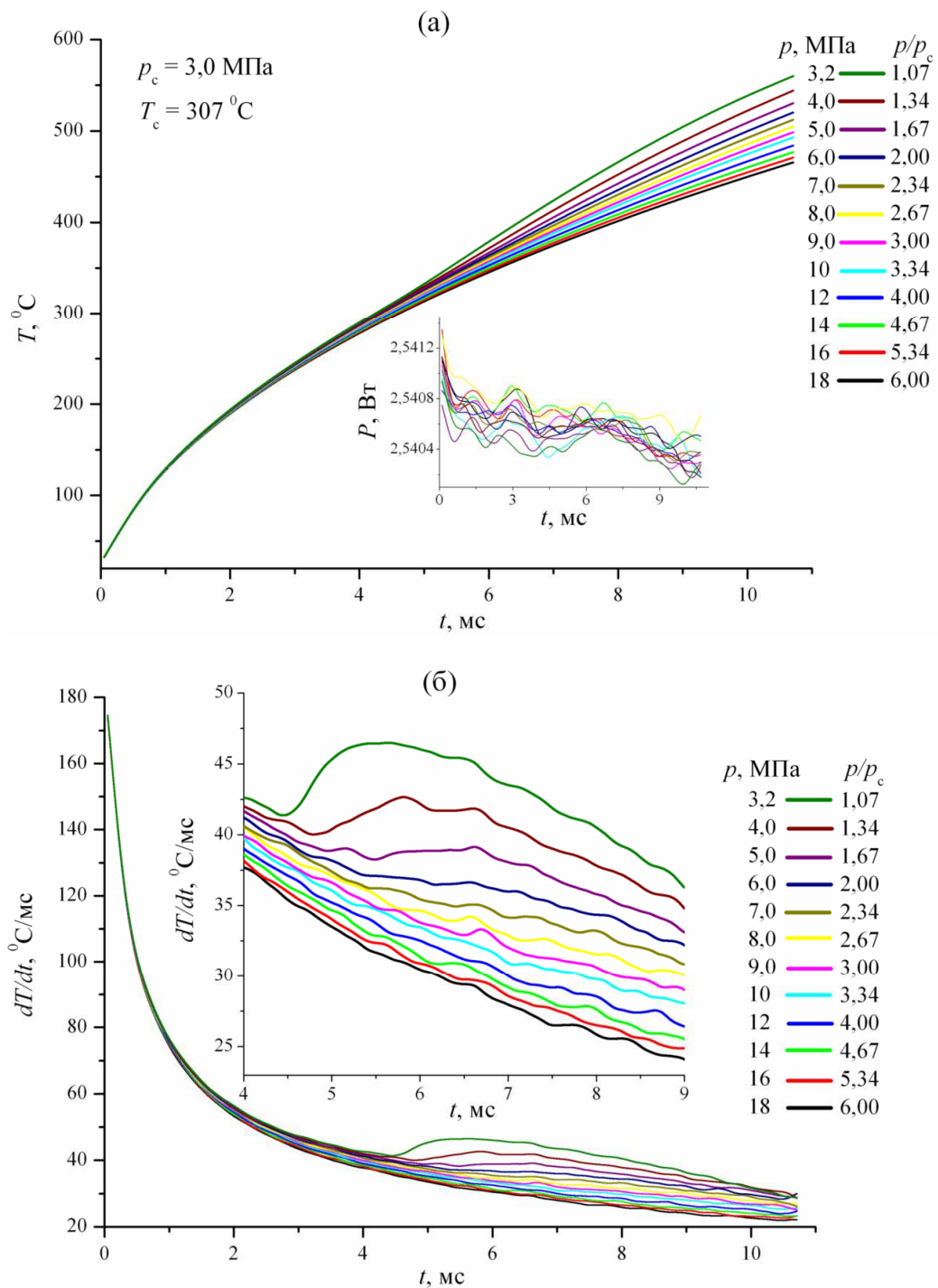


Рис. 4.1.5. Приращение температуры при нагреве зонда в малоново-диэтиловом эфире в зависимости от времени (а) и производная от приращения температуры зонда по времени (б). Параметром является приведенное давление p/p_c , $p_c = 3,0$ МПа, в жидкости. На врезке в (а) показана повторяемость значений мощности в данной серии.

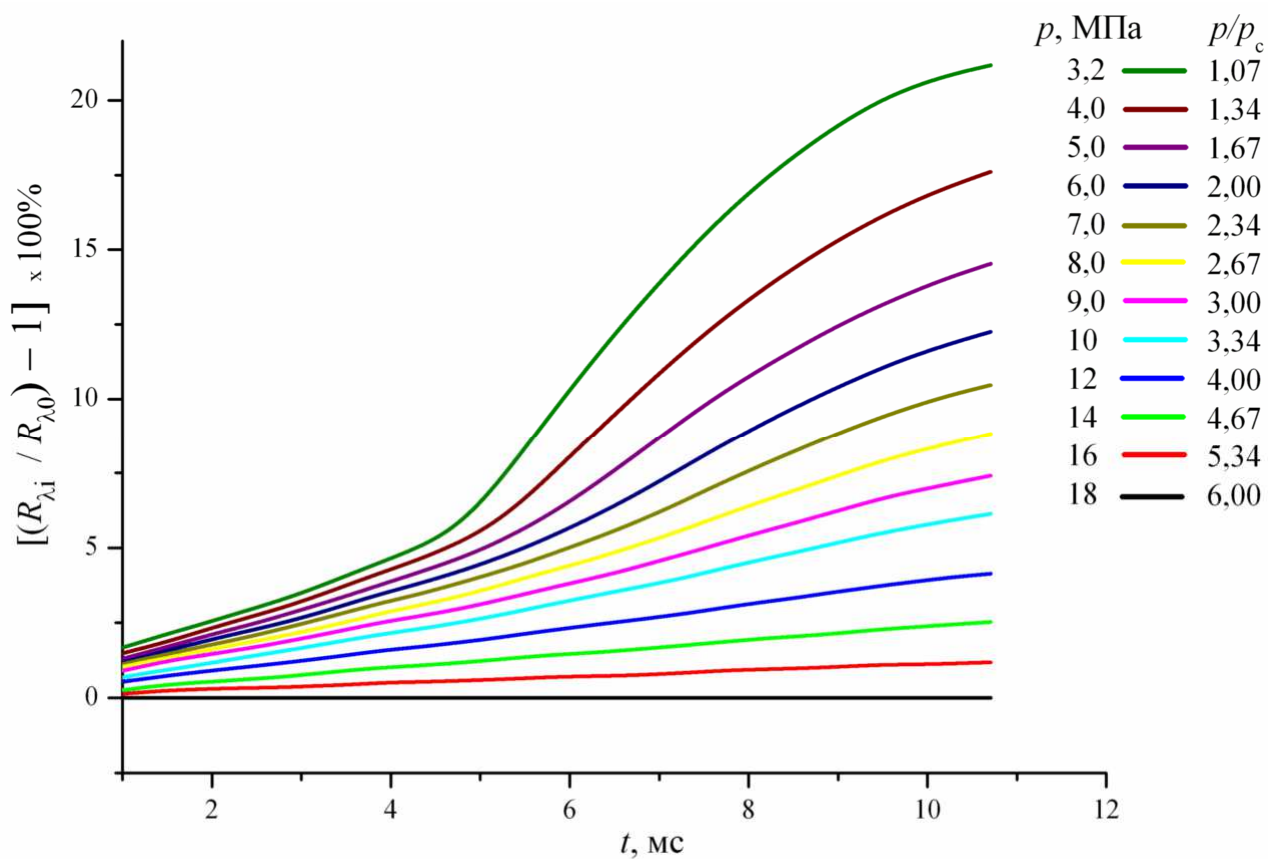


Рис. 4.1.6. Расчет относительного теплового сопротивления для малоново-диэтилового эфира. Для расчета использованы данные, приведенные на Рисунке 3.2.5(a). В качестве базового выбрано максимальное значение давления в опыте.

Результаты опытов с ацетоном

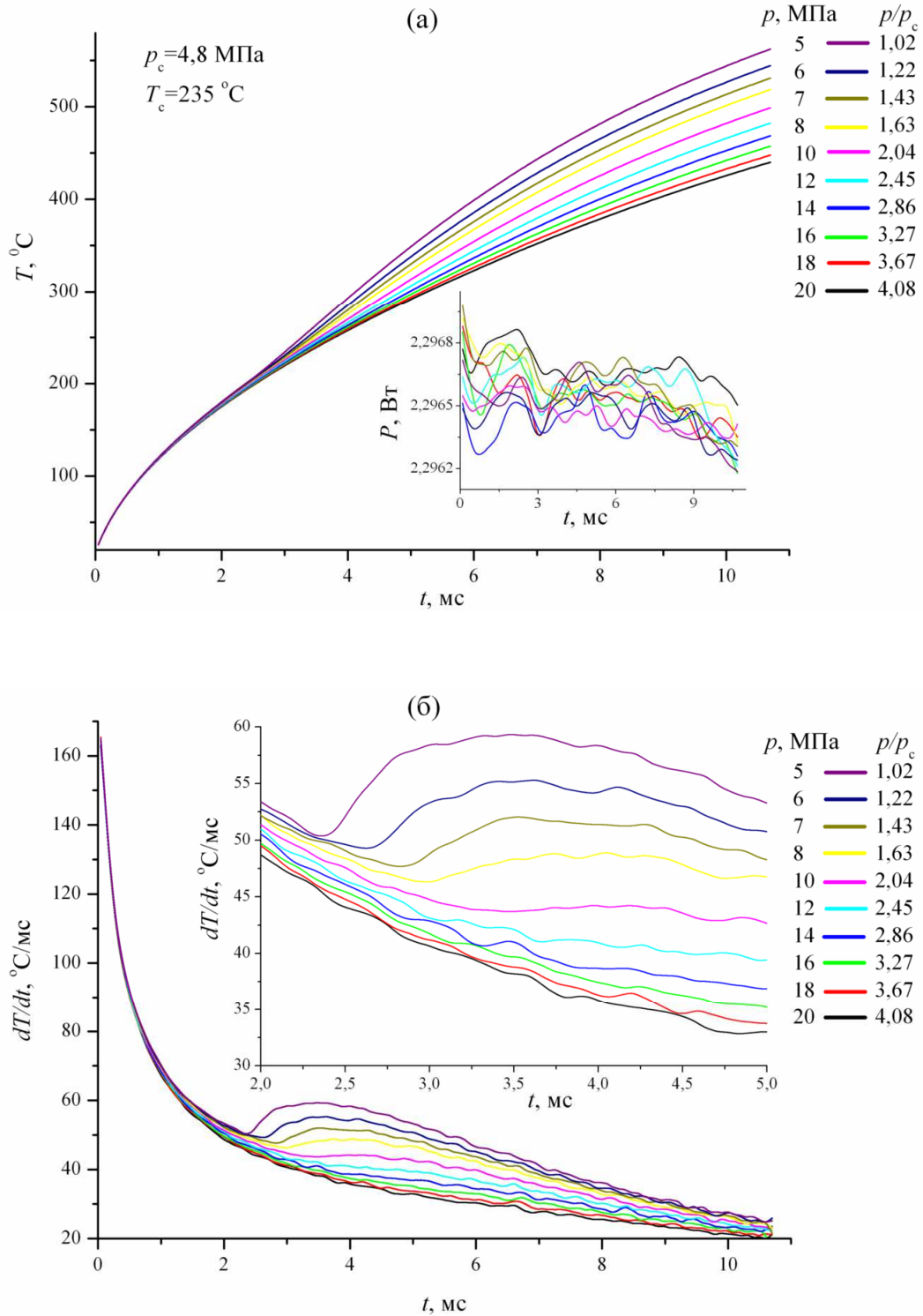


Рис. 4.1.7. Приращение температуры при нагреве зонда в ацетоне (а) в зависимости от времени и производная от приращения температуры зонда по времени (б). Параметром является приведенное давление p/p_c , $p_c = 4,8 \text{ МПа}$, в жидкости. На врезке в (а) показана повторяемость значений мощности в данной серии.

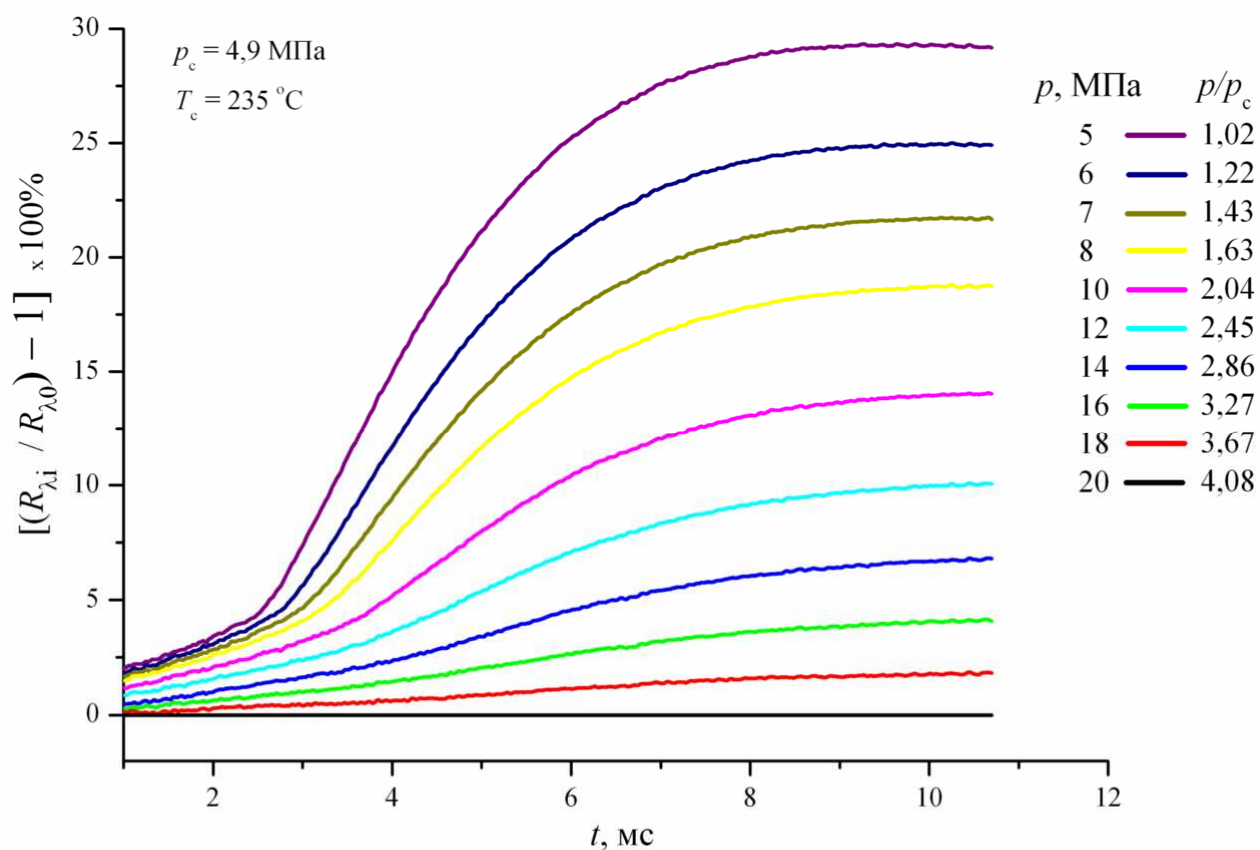


Рис. 4.1.8. Расчет относительного теплового сопротивления для ацетона. Для расчета использованы данные, приведенные на Рисунке 3.2.7(a). В качестве базового выбрано максимальное значение давления в опыте.

4.2. Обсуждение результатов опытов на органических жидкостях

Оценивая основные результаты опытов, представленные на Рисунках 4.1.3а, 4.1.5а и 4.1.7а, можно заметить, что веер траекторий нагрева резко расширяется при проходе области критической температуры. Траектории нагрева отклоняются при этом в сторону более высоких температур и это отклонение тем больше, чем ближе давление к критическому значению. На графиках производных от траекторий нагрева, представленных на Рисунках 4.1.3б, 4.1.5б и 4.1.7б, хорошо видно, что производные резко отклоняются вверх в окрестности критической температуры, образуя далее пологий максимум с ростом температуры. С ростом давления максимум на производных смещается в сторону более высоких температур и становится все более пологим, практически полностью вырождаясь в области $(2,5 \div 3,0) p/p_c$.

Наиболее важные выводы, которые можно сделать, изучив результаты опытов, таковы: первое – картины теплопереноса подобны для всех представленных веществ, второе – наблюдается пороговое снижение интенсивности теплопереноса при заходе в область сверхкритических параметров. Вопрос о подобии имеет отношение к дискуссии о «газо-подобном» и «жидко-подобном» состояниях сверхкритического флюида [51, 54]. Выявленную в наших опытах переходную область давлений, за которой исчезает обнаруженный эффект (окрестность $2,5 p/p_c$), достаточно обоснованно можно принять за границу (переходную область), разделяющую газо-подобное и жидко-подобное состояния сверхкритического флюида [85,86]. Эта гипотеза основывается на факте, что при давлениях больших, чем отмеченная область, никаких особенностей траектории нагрева более не содержат и становятся практически идентичными таковым при докритических давлениях (смотри Рисунок 4.1.2). Для подтверждения сформулированной гипотезы и расширения ее на класс жидких диэлектриков в дальнейшем планируется проведение опытов с широким классом веществ, существенно различающихся по своему строению и свойствам.

Расчет относительного теплового сопротивления (ОТС), представленный на Рисунках 4.1.4, 4.1.6 и 4.1.8, где в качестве базового выбрано максимальное давление в опыте, показывает, что при температурах ниже критической рост ОТС при снижении давления не превышает 5÷6 %, резко возрастая при сверхкритических температурах до величины порядка 30 % и более. Отметим, что наблюдаемое снижение интенсивности теплопереноса непосредственно связано только с давлением, по температуре оно растянуто от критической температуры до максимальных температур, достигаемых в опытах (порядка $1,6 T_c$).

Обнаруженное в наших опытах пороговое снижение интенсивности теплопереноса при сверхкритических параметрах формально противоречит устоявшимся представлениям, смотри раздел 1.1. Известно, что в опытах по теплообмену при свободной и вынужденной конвекции наблюдается пик теплоотдачи при околокритических параметрах [12, 14]. Чаще всего пик теплоотдачи в этих случаях связывают с максимумом теплоемкости, иногда добавляя объемную сжимаемость и коэффициент теплового расширения, которые также имеют максимум при околокритических параметрах. Также известно, что теплопроводность сверхкритических флюидов имеет максимум в окрестности критической точки [52, 83]. Таким образом, исходя из известных представлений, в наших опытах мы «должны» были увидеть рост теплопереноса вблизи критической точки. Поиск возможных объяснений противоречия приводит к следующим рассуждениям.

1. Все известные экспериментальные работы, смотри [12, 52, 83] и библиографию в них, выполнены в квазистационарных режимах процесса теплопереноса.

2. В 80-х годах прошлого века родилось и в настоящее время оформилось новое направление механики сплошных сред, называемое околокритической гидродинамикой [15]. Это направление родилось из экспериментального изучения особенностей тепломассопереноса в сверхкритических флюидах, наблюдаемых в условиях орбитального полета. Собственно, первоначальной идеей этих работ и была попытка «избавиться» от

влияния гравитации и конвекции, однако, вместо этого была обнаружена чрезвычайно высокая склонность таких сред к движению и образованию интенсивных конвективных потоков под действием остаточной микрогравитации и исчезающе малых градиентов температуры. В работе [53] можно прочитать: «В конце 80-х и 90-х годах в США и странах Европы выполнены обширные программы экспериментов со средами вблизи критического состояния в космическом полете, целью которых было определение физико-химических свойств веществ в этих условиях при существенном уменьшении влияния силы тяжести. Однако, ввиду высокой гравитационной чувствительности околокритических сред и проявления негравитационных эффектов, в этих экспериментах наблюдались эффекты течения и теплообмена, для описания которых теоретических знаний было недостаточно».

3. Многие исследователи в разное время и в разных терминах отмечали, что СКФ вблизи критической точки теряет «сплошность», приобретая выраженные структурные черты [13,54,84]. В работах [16,17] автором показано, что СКФ по мере приближения к критической точке приобретает черты фрактального кластера, в котором «фракция уплотнения» имеет в среднем плотность вдвое большую, чем средняя плотность СКФ, а «фракция разрежения» - вдвое меньшую. Таким образом, речь идет не о бесконечно малых флуктуациях плотности, как это следует из классической термодинамики, а о конечных и весьма больших значениях флуктуации плотности. Еще более важным результатом этих теоретических работ является то, что конечные флуктуации плотности порождают связанные с ними флуктуации коллективной скорости, причем, запасаемая в них энергия практически сравнивается с тепловой энергией по мере приближения к критической точке. Это вполне может быть ресурсом, обеспечивающим некоторые наблюдаемые в квазистационарных условиях «свойства», такие, как пик изобарной теплоемкости и избыточной теплопроводности и ту самую особую склонность к движению, которая отмечалась многими авторами. Слово «свойство» взято в кавычки потому, что

правомерность приписывания свойств, относящихся к сплошной среде, к принципиально несплошной среде, вызывает большие сомнения.

Интересно, что намного раньше эту склонность сверхкритических флюидов к движению отметил В.П. Скрипов [13]: **«Главная экспериментальная трудность состоит в подавлении или учете конвективного теплообмена, который очень легко возникает около критической точки...»**.

Что касается выделенного замечания В.П. Скрипова, то в эксперименте надежным способом подавления конвекции служит применение нестационарных режимов при временах процесса, существенно меньших характерного времени развития конвекции. Наблюдаемый при таком подходе процесс теплопереноса является практически кондуктивным и, тем самым, реализуется предельный случай теплопереноса, интерпретация результатов которого не осложнена влиянием конвекции и гравитации. Интересно, что в [13] высказываются также сомнения по поводу результатов измерений теплопроводности вблизи критической точки, опираясь на понимание факта чрезвычайной склонности сверхкритического флюида к движению и на знание особенностей методик измерения теплопроводности.

Опираясь на суть приведенных рассуждений и результаты наших опытов, можно сформулировать следующую гипотезу:

Известный из [12-14] пик теплоотдачи в окрестности критической точки связан не с экстремальным поведением теплопроводности, теплоемкости и т.д., а с резкой интенсификацией конвекции [53,56] и, как следствие, с «включением» конвективного теплообмена. Можно добавить, что полученный в наших опытах результат в целом не противоречит известным представлениям о свойствах сверхкритических флюидов, поскольку известно, что температуропроводность и коэффициент тепловой диффузии имеют минимум в окрестности критической точки. Кроме того, сверхкритический флюид является микрогетерогенной средой [84] вследствие развития флуктуаций плотности, а любая неоднородность среды приводит к возникновению дополнительного теплового сопротивления, как, например, это имеет место в растворах [32-34].

Для демонстрации некоторых нюансов изучаемого явления был сделан специальный опыт с равными шагами по давлению. Поскольку картины теплопереноса практически подобны для всех веществ, в качестве объекта был взят изопропанол. График траекторий нагрева представлен на Рисунке 4.2.1.

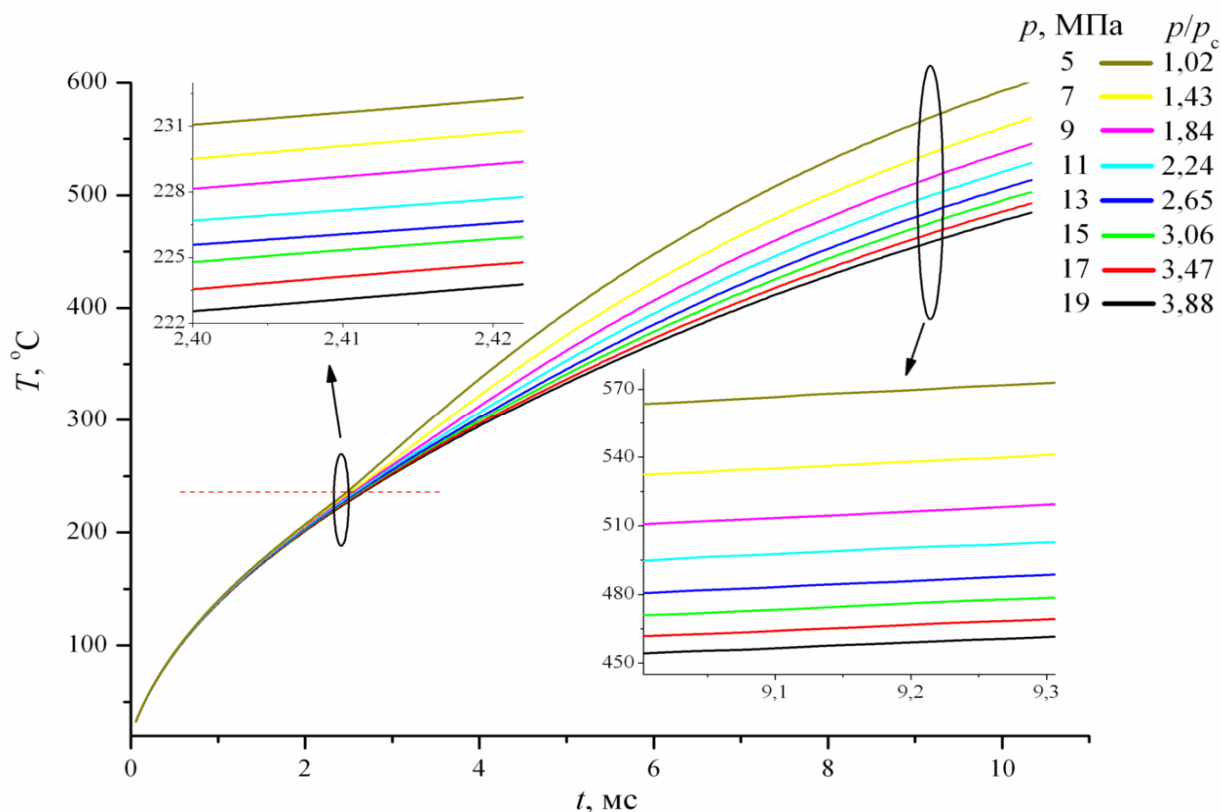


Рис. 4.2.1. Приращение температуры при нагреве зонда в изопропаноле в зависимости от времени. Параметром является давление. Шаг изменения давления постоянен и равен 2 МПа.

На верхней врезке Рисунка 4.2.1 подробно показан веер траекторий нагрева в области докритических температур, на нижней врезке – в области сверхкритических температур. Как можно видеть, ширина разброса температур на верхней врезке составляет величину около 10°C , тогда как на нижней врезке эта ширина составляет величину более 100°C . Также можно заметить, учитывая равенство шагов по давлению, что траектории нагрева на верхней врезке практически равноудалены друг от друга, тогда как на нижней отчетливо виден неравный шаг по температуре. Как можно видеть на нижней врезке Рисунка 4.2.1, шаг по температуре для двух меньших давлений в 4 раза больше, чем двух больших давлений. Такая аномально высокая чувствительность наблюдаемых в

опыте картин теплопереноса в сверхкритическом флюиде к давлению является отражением общего понимания этого явления, вкладываемого в термин «восприимчивость», широко используемого в научной литературе. Отличие представленного случая в том, что восприимчивость наблюдается не только в окрестности критической точки, а в широком интервале сверхкритических параметров.

Возможен еще один подход к анализу получаемых в опытах результатов, основанный на оценке энергии, затрачиваемой на нагрев до выбранного значения температуры. Для иллюстрации этого подхода используем данные Рисунка 4.2.1 и проведем на нем линии изотерм. Полученную картину можно увидеть на Рисунке 4.2.2.

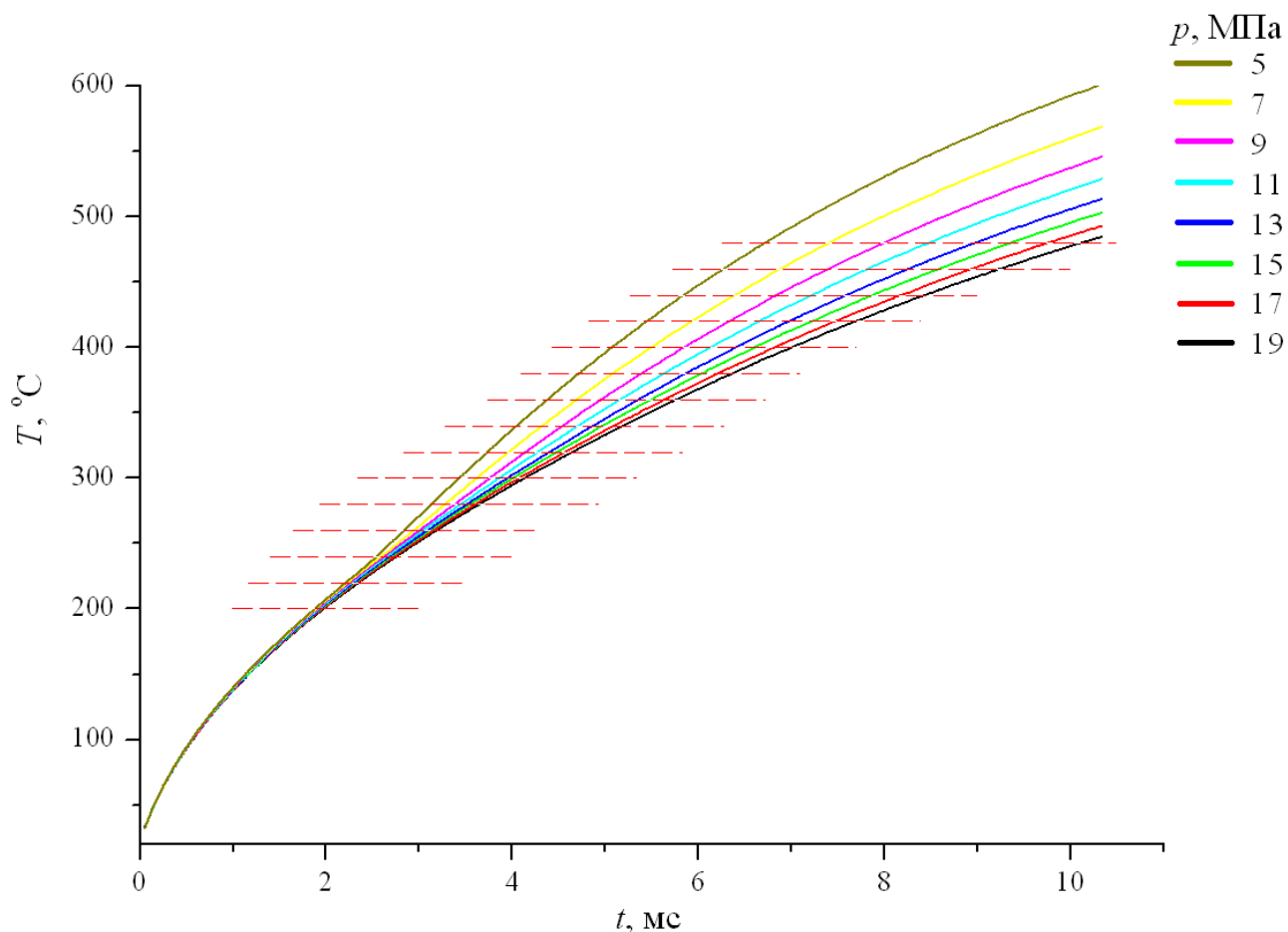


Рис. 4.2.2. Приращение температуры при нагреве зонда в изопропаноле в зависимости от времени. Параметром является давление. Шаг изменения давления постоянен и равен 2 МПа. Красные штриховые линии – изотермы от 200 до 480 °С, проведенные через интервал в 20 °С.

Из данных, приведенных на Рисунке 4.2.2, по точкам пересечения изотерм с линиями траекторий нагрева можно определить время, которое требуется для нагрева вещества до заданной температуры в зависимости от давления. Поскольку нагрев проводился в строго заданных условиях, а именно, при постоянной мощности, значение которой известно из результатов опыта, можно рассчитать значения энергии, затрачиваемой на нагрев до любого момента времени. Результат расчета можно видеть на Рисунке 4.2.3.

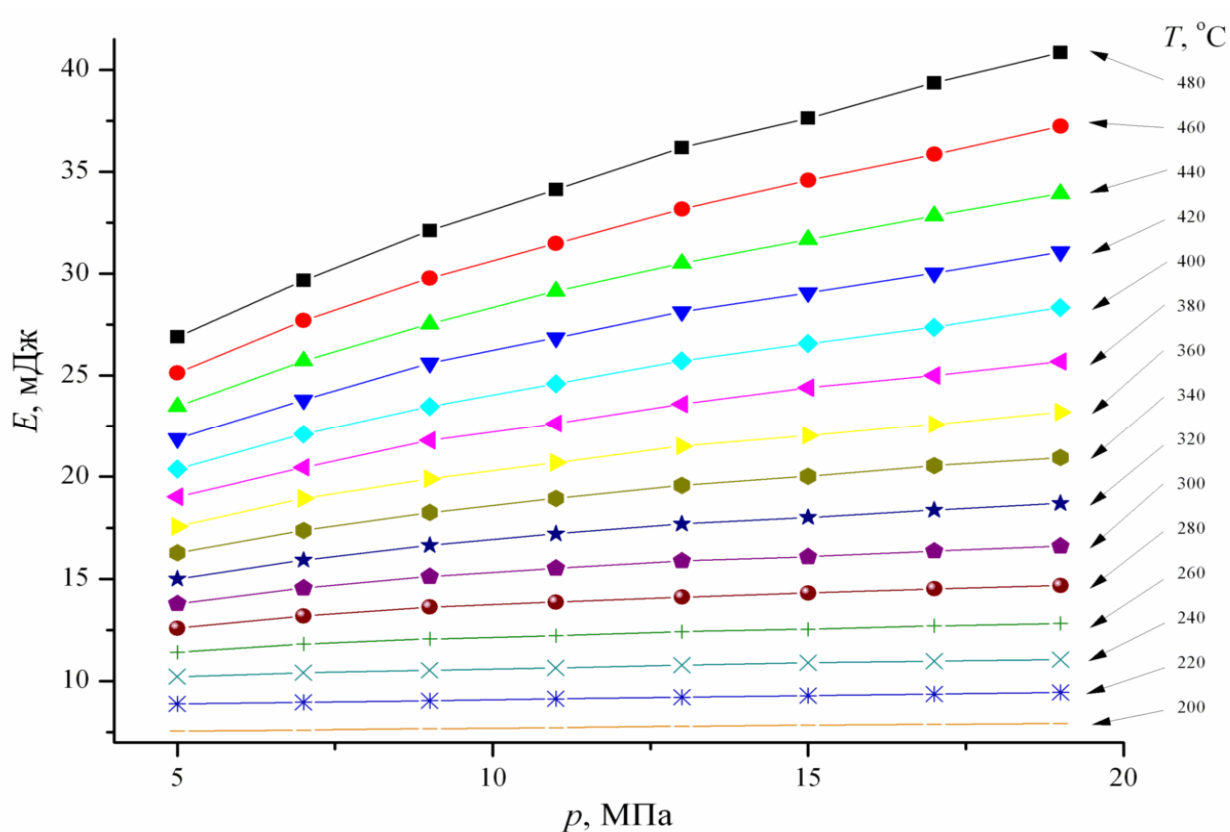


Рис. 4.2.3. Значения энергии, необходимой для нагрева до заданных значений температуры в зависимости от давления для изопропанола. Стрелками указаны значения температуры соответствующих изотерм. Данные для расчета взяты из Рисунка 3.2.10.

На Рисунке 4.2.3 видно, что при сверхкритических температурах нагрев до заданной температуры требует тем больше энергии, чем выше давление. Если взять значения энергии для всех изотерм при 5 МПа за базовые, можно рассчитать относительное изменение энергии с ростом давления. Результат расчета можно видеть на Рисунке 4.2.4.

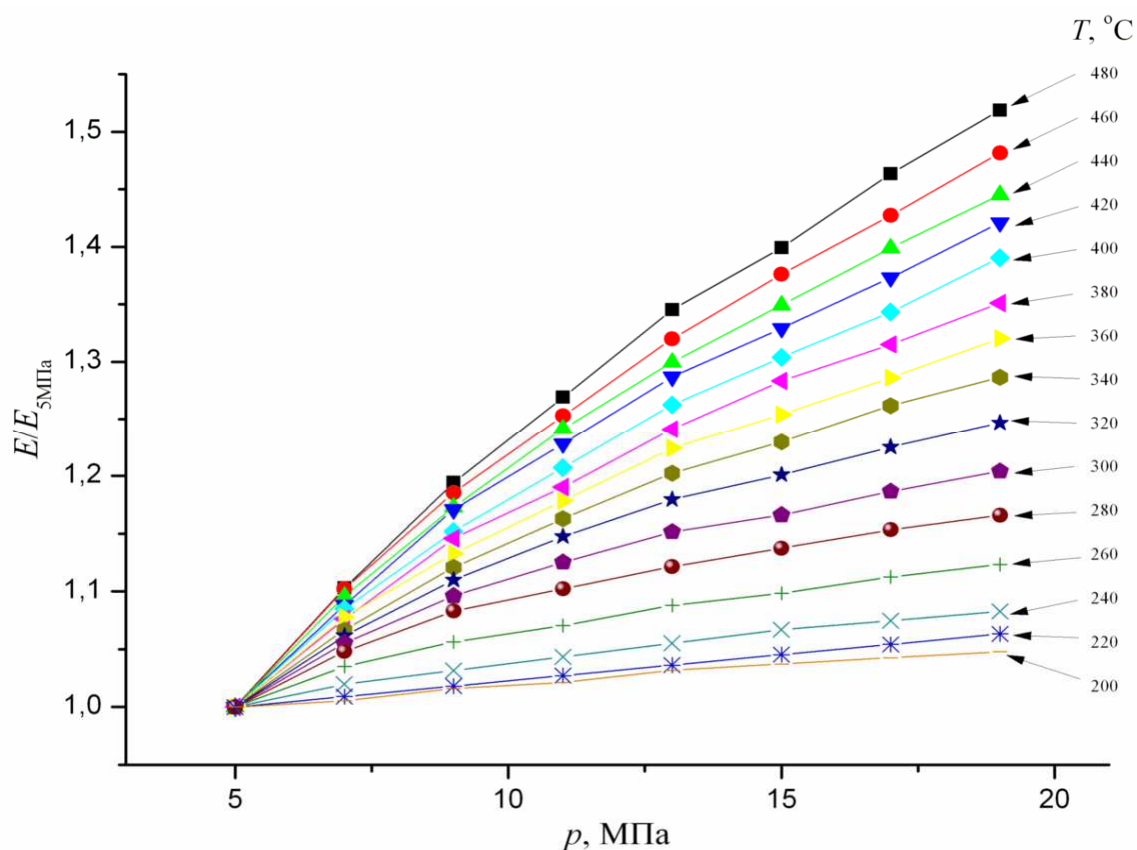


Рис. 4.2.4. Относительные изменения энергии, требующиеся для нагрева до заданной температуры в зависимости от давления для изопропанола.

На Рисунке 4.2.4 хорошо видно, что относительное изменение энергии для докритических изотерм (200 и 220 °С) с ростом давления невелико, что объясняется слабой зависимостью теплофизических свойств вещества при этих параметрах. Для всех остальных изотерм, лежащих выше критической температуры, зависимость от давления нарастает с ростом температуры и достигает значения порядка 1,5 $E/E_{5\text{МПа}}$ для изотермы 580 °С, что является очень большой величиной, нехарактерной для вещества, находящегося в докритическом состоянии. Если рассматривать сверхкритическую среду как теплоноситель, то можно вполне обоснованно утверждать, что энергоёмкость такого теплоносителя существенно возрастает с ростом давления.

4.3 Опыты с водой. Сравнение результатов опыта и компьютерного эксперимента для изобары 23 МПа

Предваряя краткий итог, нельзя обойти вниманием самый распространенный и самый востребованный теплоноситель на Земле – воду. На воде также были проведены опыты, подобные представленным выше опытам с

другими веществами [87,88]. Результаты опыта на воде представлены на Рисунке 4.2.1. На Рисунке 4.2.2 показан расчет относительного теплового сопротивления по результатам опыта.

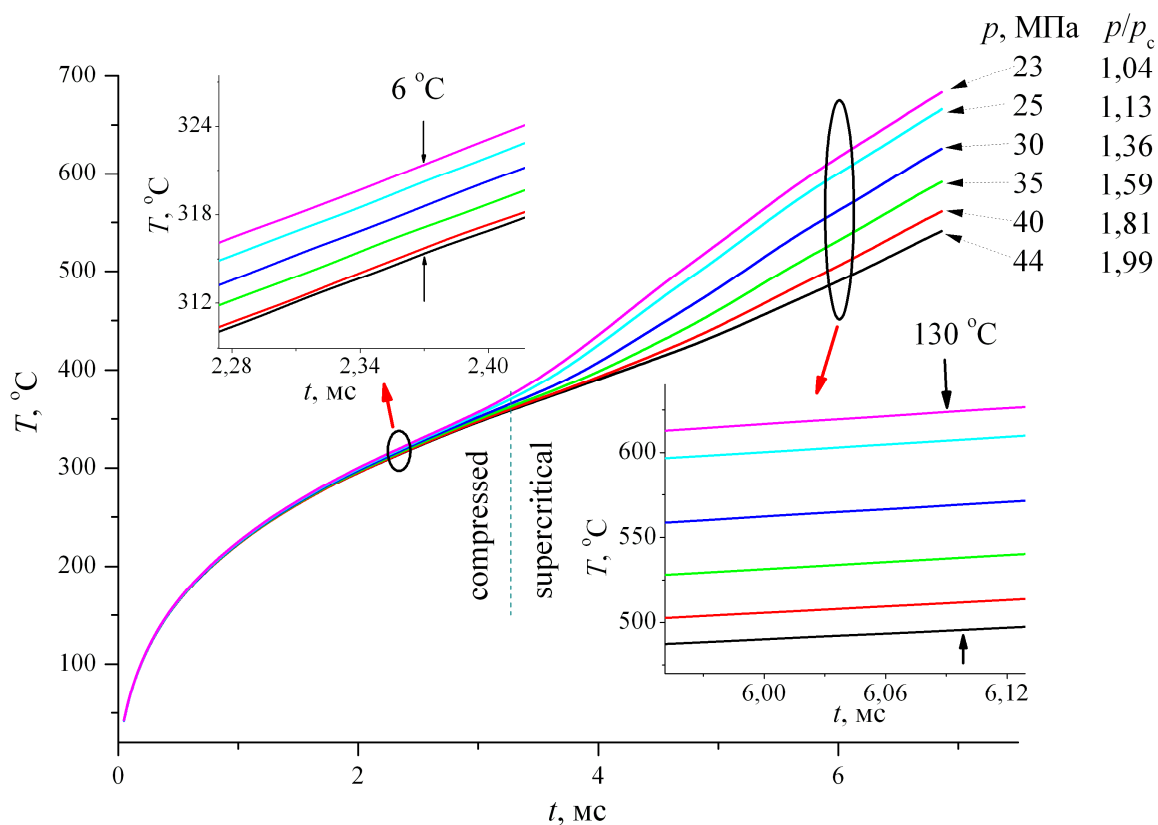


Рис. 4.3.1. Приращение температуры при нагреве зонда в воде в зависимости от времени. Параметром является давление в жидкости. Штриховая вертикальная линия разделяет область пересжатого состояния (compressed) и сверхкритического (supercritical) состояния.

На верхней врезке Рисунка 4.3.1 показан разброс траекторий нагрева при температурах ниже критической, хотя и близких к ней. На нижней врезке показан разброс траекторий нагрева при сверхкритической температуре. Легко заметить, что наблюдаемая на воде картина теплопереноса вполне идентична таковым для ранее представленных органических жидкостей.

Расчет относительного теплового сопротивления (смотри Рисунок 4.3.2) демонстрирует (так же, как и на представленных выше органических жидкостях) сосредоточенный рост от единиц процентов при докритических температурах до

величины порядка 30 % при сверхкритических температурах, четко определяя масштаб выявленного эффекта.

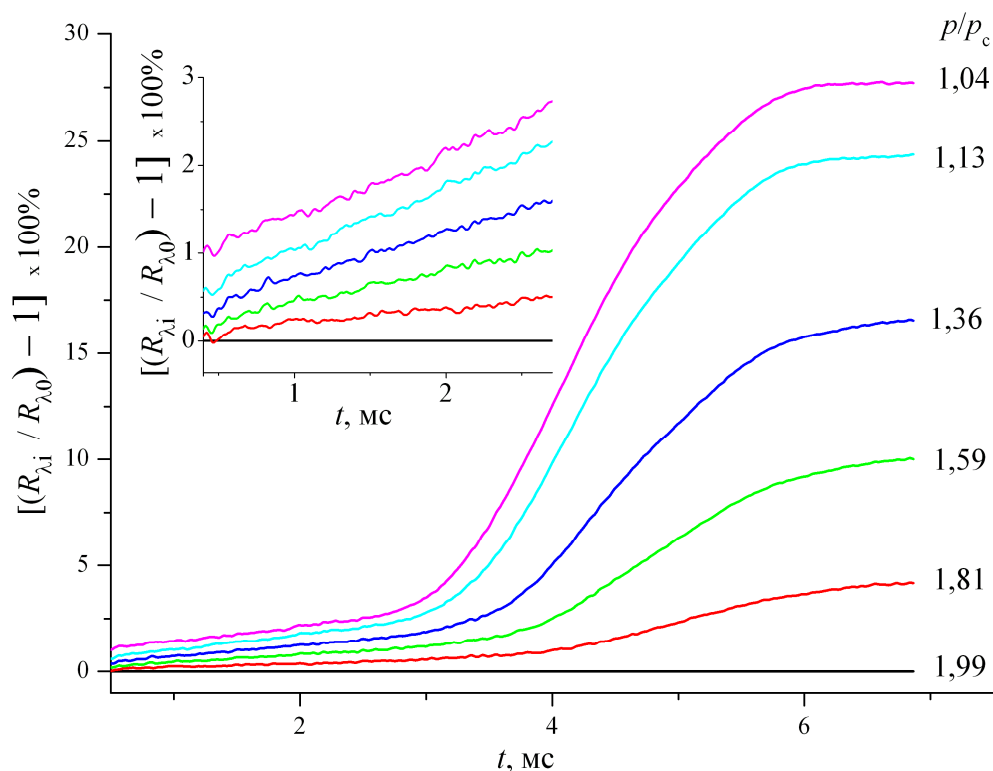


Рис. 4.3.2. Расчет относительного теплового сопротивления по результатам опыта с водой, представленного на Рисунке 4.3.1. В качестве базового давления выбрано максимальное давление в опыте.

Отметим важную деталь – на воде, как и на представленных выше органических жидкостях, в условиях наших опытов наблюдается полное отсутствие влияния известных из квазистационарных измерений пиков изобарной теплоемкости и избыточной теплопроводности. Это обстоятельство явилось мотивом для проведения компьютерного эксперимента по нагреву зонда в воде с целью дальнейшего сопоставления с результатом реального опыта. В качестве рабочего давления было выбрано значение 23 МПа. Как уже упоминалось ранее, задача попадания в ближнюю окрестность критической точки в наших опытах не ставилась, в силу особенностей нестационарных зондовых методик. По этому критерию давление 23 МПа уже достаточно «далеко» от критической точки, но в

тоже время пики изобарной теплоемкости и избыточной теплопроводности проявляются достаточно ярко при этом давлении. Уместно также упомянуть, что реальные теплообменные устройства проектируются, как правило, на значения давления в диапазоне 23÷25 МПа. Кроме того, для воды доступны теплофизические свойства в очень широком диапазоне температур и давлений. Параметры зонда и мощности нагрева для компьютерного эксперимента взяты из реального опыта. Расчет проведен с привлечением стандартных данных по теплофизическим свойствам воды, а именно – изобарной теплоемкости, плотности и теплопроводности. Методика расчета подробно приведена в [74]. Результаты сравнения опыта и расчета представлены на Рисунках 4.3.3 и 4.3.4.

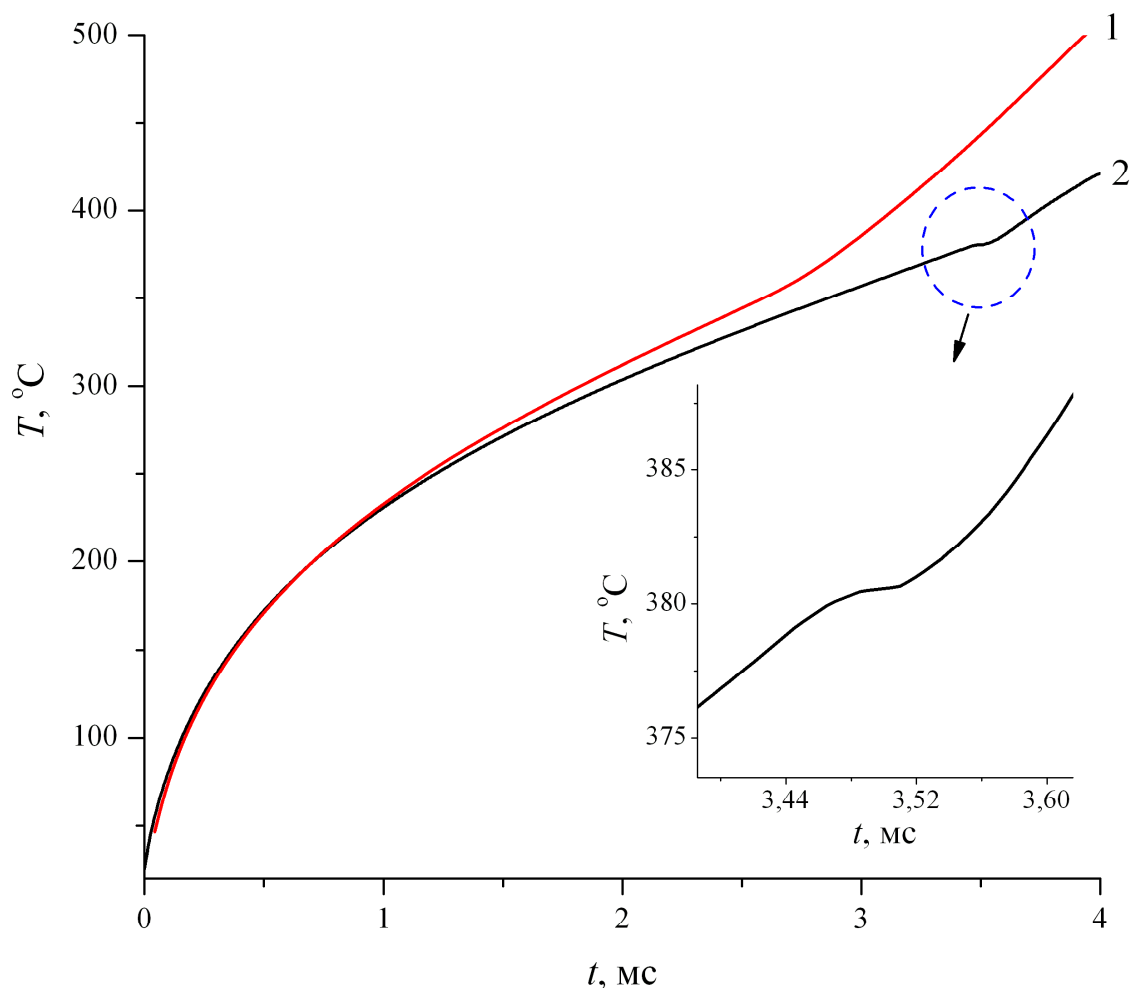


Рис. 4.3.3. Сравнение опытной траектории приращения температуры нагрева зонда в воде (красная линия, обозначенная цифрой 1) и полученной в компьютерном эксперименте (черная линия, обозначенная цифрой 2).

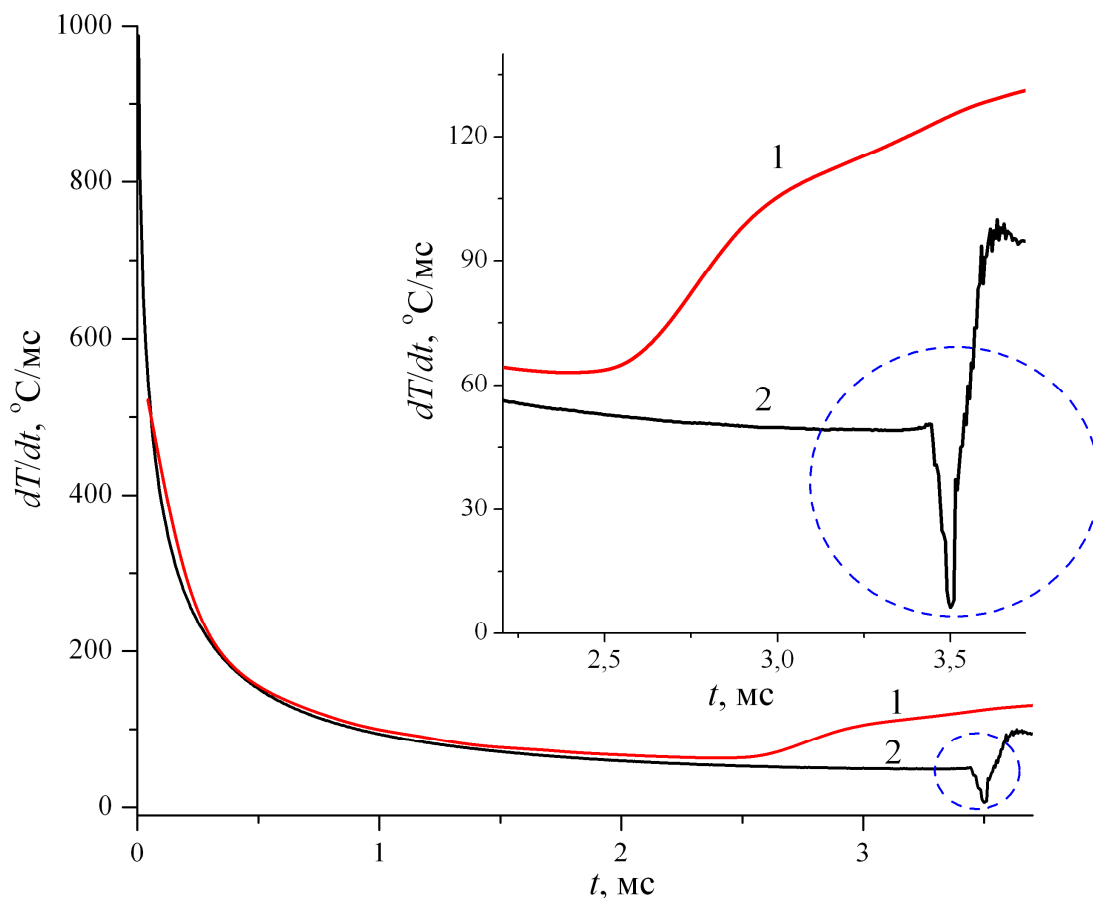


Рис. 4.3.4. Сравнение производных по времени от траекторий приращения температуры по данным, приведенным на Рисунке 4.3.3. Обозначения такие же, как на Рисунке 4.3.3.

На графиках приращения температуры (Рисунок 4.3.3) и особенно на графиках производных (Рисунок 4.3.4) отчетливо видно, что на расчетной кривой присутствует область локального роста интенсивности теплопереноса, выделенная штриховым кружком, однозначно связанная с пиком теплоемкости и избыточной теплопроводности в этой области параметров. То, что в реальном опыте на воде [87,88] и на органических жидкостях [85,86] такая область отсутствует, является ключевым результатом, который будет обсужден ниже.

Для оценки пространственного масштаба наших опытов был сделан расчет прогретого слоя, представленный на Рисунке 4.3.5.

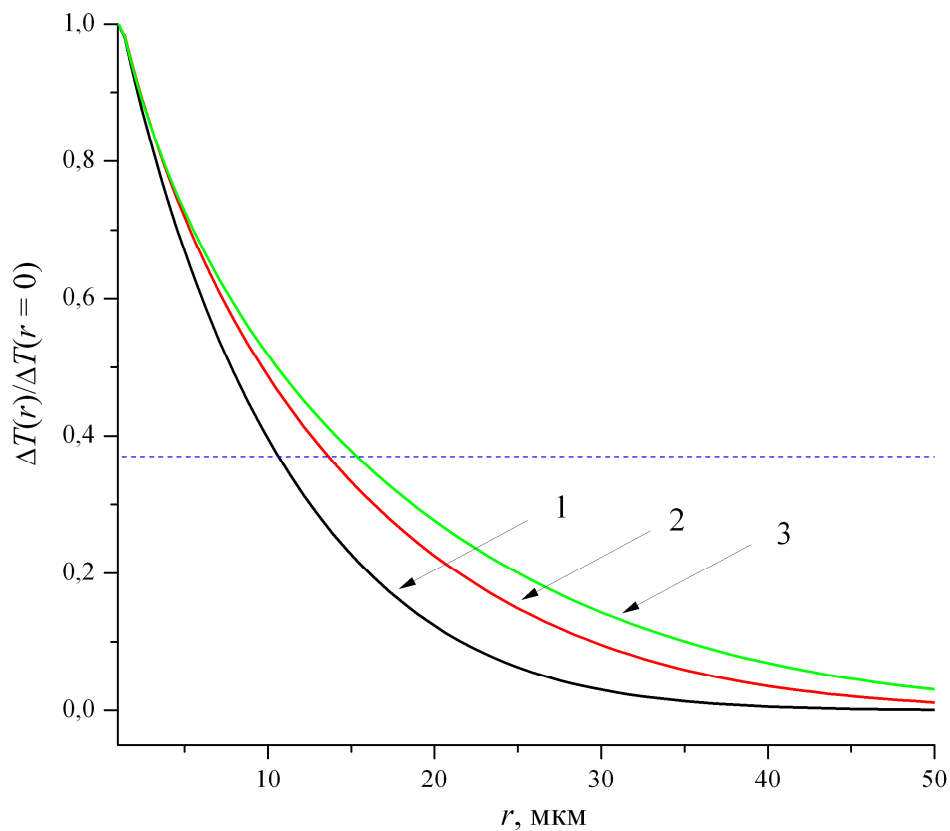


Рис. 4.3.5. Расчет температурного поля в воде по нормали к поверхности зонда относительно температуры поверхности для трех моментов времени – 1, 2 и 3 мс. Штриховая линия показывает длину тепловой диффузии, т.е. расстояние, на котором температура уменьшается в 4 раза. Прогретый слой, обеспечивающий наблюдаемый в опытах тепловой эффект, находится в диапазоне $0,9 \div 1,0$ и составляет величину порядка единиц микрометров.

Возможен еще один подход для оценки пространственного и временного масштаба наших опытов. Теплоперенос в наших опытах протекает в неравновесных условиях. Результаты опыта и расчета позволяют оценить «глубину неравновесности» и дать численную оценку пространственного и временного масштаба наших опытов на примере воды при давлении 23 МПа. Оценка проведена с привлечением данных, приведенных на Рисунках 4.3.4 и 4.3.5. Характерное время t^* может быть оценено по формуле 4.1, а характерный пространственный масштаб r^* – по формуле 4.2

$$\left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \right)^{-1} \sim t^* \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \right)^{-1} \sim r^* \quad (4.2)$$

где T – температура, t – текущее время от начала импульса, r – расстояние по нормали от поверхности зонда.

Численная оценка этих величин такова:

$$t^* \sim 10 \text{ мс}$$

$$r^* \sim 15 \text{ мкм}$$

Расчет, представленный на Рисунке 4.3.3 (кривая 2), соответствует предположению применимости механики сплошной среды. Результат этого расчета качественно не совпадает с результатом опыта, из чего можно предположить, что при вышеуказанных временном и пространственном масштабах механика сплошной среды становится неприменимой. Дальнейшее развитие представленной работы предполагает, в том числе, поиск границы применимости механики сплошной среды путем увеличения длительности зондирующего импульса. Также может оказаться полезным провести компьютерный эксперимент по нагреву зонда с привлечением метода молекулярной динамики для прояснения картины процессов теплопереноса в системе зонд – среда в существенно неравновесных условиях.

4.4 Обсуждение результатов опыта с водой

1. Обнаружен эффект порогового снижения интенсивности теплопереноса при заходе в область сверхкритических температур по изобаре (при давлениях выше критического значения). Масштаб эффекта оказался неожиданно большим и нелинейным. Максимальная чувствительность полученных в опыте картин теплопереноса к давлению тем выше, чем ближе давление к критическому значению.

2. Картины теплопереноса, полученные в опытах для разных веществ, практически подобны, поскольку обнаруженный эффект практически полностью вырождается в области значений $2,5 \div 3,0$ приведенного давления для всех исследованных веществ.

3. Результаты опытов показали полное отсутствие влияния известных из стационарных опытов пика изобарной теплоемкости и избыточной теплопроводности, хотя в компьютерном эксперименте такое влияние четко определяется (смотри Рисунки 4.3.3; 4.3.4). Если в отношении пика избыточной теплопроводности еще можно предположить, что при интерпретации результатов квазистационарных опытов имела место недооценка конвективной неустойчивости, то отсутствие влияния на результаты наших опытов пика изобарной теплоемкости объяснить значительно сложнее. Принимая во внимание результат, полученный в работах [16,17] о появлении развитых флуктуаций коллективной скорости (далее – ФКС) в СКФ, энергия которых в окрестности критической точки приближается к тепловой, можно предположить, что такая «перекачка» подводимой к СКФ энергии в энергию ФКС обеспечивает наблюдаемый в квазистационарных условиях пик «изобарной теплоемкости». Этот вопрос является дискуссионным и эта дискуссия выходит далеко за рамки представленной работы.

4. Оценка пространственного масштаба представленных опытов (смотри Рисунок 4.3.5 и формулы 4.1 и 4.2) показывает, что он хорошо соответствует ситуации пограничного слоя, остающегося практически неподвижным в условиях больших тепловых потоков и больших градиентов температуры. В этом ракурсе результаты наших опытов прямо говорят об отсутствии каких-либо преимуществ, в плане интенсификации теплообмена, при выборе рабочего давления вблизи значения критического давления. Расчет относительного теплового сопротивления (смотри Рисунок 4.3.2) прямо указывает, что при давлении, близком к $2p_c$, тепловое сопротивление практически на 30 % меньше, чем при $1,04 p_c$. Нельзя исключить, что известные из результатов квазистационарных опытов режимы ухудшенного теплообмена [12] обусловлены именно ограничением,

которое накладывает пограничный слой на максимальную величину удельного теплового потока.

Заключение

Основным итогом представленной работы является создание нового метода и отработка методики его применения к нанофлюидам и сверхкритическим флюидам, относящимся к классу неудобных для изучения объектов. Создаваемые в экспериментах условия, а именно, малые времена теплового воздействия (порядка единиц мс), малый пространственный масштаб (толщина прогретого слоя имеет порядок единиц микрометров), большие удельные значения теплового потока (порядка единиц-десятков МВт/м²) и их надежная повторяемость в серии опытов позволили получить новые фундаментальные результаты. В совокупности, созданные условия опытов (большая плотность теплового потока при пренебрежимо малом массовом потоке) позволили выйти из зоны конвективного теплообмена, что является чрезвычайно важным в отношении сверхкритических флюидов. Можно только удивляться, но, несмотря на явное проявление необычно высокой конвективной неустойчивости сверхкритических флюидов вблизи критической точки, этого не было сделано ранее.

Обсудим в данном контексте наиболее существенные результаты. Быстрый перевод вещества из пересжатого состояния в область сверхкритических параметров выявил пороговое снижение интенсивности переноса тепла и, что более важно, полное отсутствие влияния на результаты наших опытов известных из квазистационарных опытов пиков изобарной теплоемкости и избыточной теплопроводности. Столь необычный результат побудил нас провести компьютерный эксперимент. В работе приведены результаты сопоставления реального и компьютерного экспериментов на примере нагрева воды по изобаре 23 МПа. В итоге, был получен ожидаемый результат: поскольку в расчет были введены вышеупомянутые пики, они явным образом отразились в результатах расчета. Полученное «противоречие» поднимает дискуссию о природе пиков изобарной теплоемкости и избыточной теплопроводности сверхкритических флюидов на новую ступень, выходя далеко за рамки представленной работы.

Нетрудно заметить, что условия наших опытов близки к условиям пограничного слоя. В этом смысле результаты наших опытов со сверхкритическими флюидами прямо указывают, что тепловое сопротивление пограничного слоя вблизи значения критического давления на величину в 20÷30 % больше, чем сопротивление при давлении порядка $(2,5\div 3)p_c$. Таким образом, проектирование промышленных теплообменных устройств, работающих на сверхкритических теплоносителях, на давления, близкие к значению критического давления, никаких преимуществ (связываемых, как правило, с пиком изобарной теплоемкости) не имеют. Для воды обычно выбираются значения 23÷25 МПа и такой выбор, с нашей точки зрения, не является оптимальным. Значительно лучшим выбором является увеличение рабочего давления до величины $2 p_c$ или более. Затраты на оборудование, которое будет выдерживать такое давление, должны окупиться значительно более высоким термическим к.п.д., а расчет теплообмена должен упроститься, поскольку сверхкритический флюид при таких давлениях приближенно можно считать несжимаемой жидкостью с постоянными параметрами.

Представленный метод оказался очень чувствительным к переходу параметра через критическое давление. Данное обстоятельство служит практической основой создания методики измерения критического давления растворов и многокомпонентных систем, в первую очередь, термически неустойчивых, которую можно будет также аттестовать как Госстандарт.

В отношении нанофлюидов наиболее важным результатом является обнаружение, наряду с известным монотонным характером изменения тепловой проводимости в зависимости от концентрации наночастиц, также и немонотонного характера этой зависимости. Тем самым, нашло подтверждение явление размерного эффекта, феноменологическая теория которого развивается Тежа (А. Тежа). Установлен факт взаимодействия наночастиц с поверхностью зонда, что является, с одной стороны, ограничением возможностей применения зондовых методик к таким объектам, с другой – указывает на возможность

использования явления наноструктурирования поверхности в качестве технологии улучшения теплообмена в энергетике. В отношении нанофлюидов методика аттестована в качестве Госстандарта.

Отметим, что технические возможности представленного метода далеко не исчерпаны. В представленной работе результаты получены в режиме постоянной мощности, поскольку он допускает наиболее простую интерпретацию получаемых результатов. Однако никакого ограничения на форму зондирующего импульса нет, и это обстоятельство дает возможность изменять скорость нагрева на нужном участке траектории, не увеличивая общую продолжительность импульса, т.е., оставаясь по-прежнему вне зоны конвективного теплообмена. Другими словами, осуществимо управление градиентом температуры в прогретом слое. Нет также ограничения на общую длительность зондирующего импульса, что дает возможность обнаружения характерных времен развития конвекции в условиях наших опытов. Работа в этом направлении уже ведется.

В перспективе намечено существенно расширить круг объектов изучения. Это растворы с положительным и отрицательным значением объема смешения, в том числе, двух- трех- и многокомпонентные растворы. Также в сферу интереса попадает изучение особенностей теплопереноса в промышленных маслах в зависимости от содержания в них влаги. Обобщая, можно сказать, что речь идет об изучении теплопереноса в неоднородных флюидных средах с различными механизмами возникновения неоднородности с целью выявления общих закономерностей теплопереноса в таких системах.

В краткой форме основные результаты исследования можно сформулировать следующим образом:

1. Создан метод управляемого импульсного нагрева зонда и создана экспериментальная установка для сопоставления интенсивности теплопереноса в жидких средах в масштабе малых характерных времен и размеров. Метод защищен патентом на полезную модель.

2. С помощью разработанного метода проведены опыты с двумя классами перспективных теплоносителей – нанофлюидами и сверхкритическими флюидами в широкой области изменения температуры (в импульсе) и давления. Для нанофлюидов созданная методика аттестована в качестве Государственного стандарта.

3. Установлено, что в зависимости от природы базовой жидкости, типа и размеров наночастиц, изменение относительного теплового сопротивления нанофлюида с ростом концентрации частиц может иметь как монотонный, так и немонотонный характер. Обнаружен факт взаимодействия наночастиц с поверхностью зонда, что является, с одной стороны, ограничением возможностей применения зондовых методик к таким объектам, с другой – указывает на возможность использования явления наноструктурирования поверхности в качестве технологии улучшения теплообмена в энергетике.

4. Обнаружен эффект порогового снижения интенсивности теплопереноса при переходе пересжатой жидкости в область сверхкритических температур по изобаре и установлен интервал давлений, в котором он проявляется: $1 \div 3,0 p_c$.

5. В опытах по переводу пересжатой жидкости в область сверхкритических температур по изобаре установлено подобие наблюдаемых картин теплопереноса для различных веществ, в отношении которых были проведены опыты, если рассматривать их в приведенных значениях давления p/p_c .

6. В отношении сверхкритических флюидов установлено отсутствие влияния на результаты наших опытов пиков избыточной теплопроводности и изобарной теплоемкости, известных из квазистационарных измерений, что было подтверждено с помощью компьютерного эксперимента, основанного на данных квазистатических опытов.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

НФ – нанофлюид
 СКФ – сверхкритический флюид
 ФКС – флуктуации коллективной скорости
 ТФС – теплофизические свойства
 ТЭС – теплоэлектростанция
 THW (Transient Hot-Wire technique) – метод нестационарного нагрева проволочного зонда для измерения теплопроводности веществ
 ζ -потенциал – электрокинетический потенциал сольватного слоя окружающего наночастицу, имплантированную в базовую жидкость
 ТЕМ – метод просвечивающей электронной микроскопии
 BET – метод Брунауэра-Эммета-Тейлора для определения удельной поверхности нанопорошков
 YSZ – оксид циркония ZrO_2 , стабилизированный 10,25 мол. % Y_2O_3
 Alumina – Al_2O_3
 iPrOH – изопропанол

d – диаметр зонда

l – длина зонда

q – тепловой поток через поверхность зонда

P – мощность, рассеиваемая на системе «зонд - вещество»

P_{Pt} – доля мощности, затрачиваемая на нагрев зонда

$R_\lambda(t) = \Delta T(t)/q$ – тепловое сопротивление вещества

$R_{\lambda i}/R_{\lambda 0}$ – относительное тепловое сопротивление, индекс «0» относится к образцу, принятому за базовый, индекс « i » относится к образцам с измененным внешним параметром относительно базового

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Бергис. Интенсификация теплообмена // В кн.: Теплообмен. Достижения, проблемы, перспективы. Избранные труды 6-й международной конференции по теплообмену, перевод с английского под редакцией чл.-корр. АН СССР Б.С. Петухова. М.: Мир, 1981. С. 145-192.
2. S.K. Das, S.U.S. Choi, W. Yu, T. Pradeep. *Nanofluids: Science and Technology*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.
3. В.И. Терехов, С.В. Калинина, В.В. Леманов. Механизм теплопереноса в наножидкостях: современное состояние проблемы. 1. Синтез и свойства наножидкостей // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17, № 1. С. 1-15.
4. S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang. Thermophysical and electrokinetic properties of nanofluids – A critical review // *Appl. Therm. Eng.* 2008. V. 28, No. 17-18. P. 2109-2125.
5. Ding, Yu., Chen, H., Wang, L., Yang, Ch-Yu., He, Yu., Yang, W., Lee, W.P., Zhang, L., Huo, R. Heat transfer intensification using nanofluids // *Powder and Particle*. 2007. V. 25. P. 23-38.
6. Khanafer, K., and Vafai, K. A critical synthesis of thermophysical characteristics of nanofluids // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2011. V. 54. P. 4410–4428.
7. P. Warrier, Y. Yuan, M.P. Beck, and A.S. Teja. Heat Transfer in Nanoparticle Suspensions: Modeling the Thermal Conductivity of Nanofluids // *AIChE Journal*. 2010. V. 56, No. 12. P. 3243-3256.
8. В. Галитзин, Ueber den Zustand der Materie in der Nähedes kritischen Punktes, *Ann. d. Phys. u. Chem.* 50 (1893) 521–545.
9. Sarah Mokry, Igor Pioro, Amjad Farah, Krysten King, Sahil Gupta, Wargha Peiman, Pavel Kirillov, Development of supercritical water heat-transfer correlation for vertical bare tubes, *Nuclear Engineering and Design* 241 (2011) 1126–1136

10. Igor Pioro, Sarah Mokry and Shona Draper, Specifics of thermophysical properties and forced-convective heat transfer at critical and supercritical pressures, *Rev Chem Eng* 27 (2011): 191–214
11. Курганов В.А., Теплообмен в трубах при сверхкритических давлениях теплоносителя: некоторые итоги научного исследования, Труды четвертой Российской конференции по теплообмену, 2006. Т.1. С. 74 - 83.
12. Pioro I.L. and Duffey R.B. Heat transfer and hydraulic resistance at supercritical pressures in power engineering applications. NY: ASME Press, 2007. 334 P.
13. Скрипов, В.П., Метастабильная жидкость, главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1972, 312 С.
14. Дубровина Э.Н., Скрипов В.П. Конвекция и теплообмен вблизи критической точки углекислоты // ЖПМТФ. 1965, №1. С. 115-119.
15. A. V. Zyuzgin, A. I. Ivanov, V. I. Polezhaev, G. F. Putin, and E. B. Soboleva. Convective Motions in Near-Critical Fluids under Real Zero-Gravity Conditions // *Cosmic Research*, 2001. V. 39, No. 2, P. 175–186.
16. Чайкина Ю.А. Особенности локального движения в критических и сверхкритических флюидах //Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2011. Том 6. № 2. С. 4-26.
17. Чайкина Ю.А. Развитие локальных конечных флуктуаций плотности, коллективной скорости и температуры в реальных флюидах// Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2012. Том 7. № 1, С. 47-63.
18. П. Хоровиц, У. Хилл, искусство схемотехники, в двух томах, издание 3-е, стереотипное, пер. с англ. под редакцией М.В. Гальперина, М. «МИР», 1986.
19. Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А., Ермаков Г.В., Муратов Г.Н., Буланов Н.В., Байдаков В.Г. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. Справочник. М.: Атомиздат, 1980.
20. Павлов П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск: УрО АН СССР, 1988.
21. Ермаков Г.В. Термодинамические свойства и кинетика вскипания перегретых жидкостей // Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 272 С.

22. Виноградов В.Е. Исследование вскипания перегретых и растянутых жидкостей. Дисс. ... д.ф.-м.н. Екатеринбург: УрГУ, 2006.
23. Теплофизическая научная школа в Екатеринбурге // Вестник УрО РАН. № 1(7), 2004.
24. Скрипов В.П., Кукушкин В.И. Прибор для наблюдения предельного перегрева жидкости // ЖФХ. 1961. Т. 35, № 12. С. 2811-2813.
25. Никитин Е.Д. Критические свойства термонестабильных веществ: методы измерений, некоторые результаты, корреляция. Обзор // ТВТ. 1998. Т. 36, № 2. С. 322-337.
26. В.И. Терехов, С.В. Калинина, В.В. Леманов. Механизм теплопереноса в наножидкостях: современное состояние проблемы. Часть 2. Конвективный теплообмен // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17, № 2. С. 173-178.
27. Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М., Быков Н.Ю., Волков А.Н., Гаррисон Б. Дж., Гури К., Жигилей Л.В., Иванов Д.С., Итина Т.Е., Кускова Н.И., Кьеллберг М., Кэмпбелл Е.Е.Б., Левашов П.Р., Левегль Э., Лин Ж., Лукьянов Г.А., Марин В., Озеров И., Перекос А.Е., Поварницын М.Е., Рудь А.Д., Седой В.С., Хансен К., Хеден М., Хищенко К.В. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: ИТ СО РАН, 2009.
28. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - 416 с.
29. Котов Ю.А. // О получении и исследованиях наноматериалов в ИЭФ УрО РАН. Вестник РАН. 2003. Т. 73, № 5. С. 435.
30. Wet-Nanotechnology: nanofluids at NIU in collaboration with ANL. www.kostic.niu.edu
31. Das S.K., Putra N., Thiesen P., Roetzel W. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids // J. Heat Transfer. 2003. V. 125. P. 567–574.
32. Кравчун С.Н. Исследование теплофизических свойств жидкостей методом периодического нагрева. Дисс. ... к.ф.-м.н., М.: МГУ, 1983.

33. Кравчун С.Н., Липаев А.А. Метод периодического нагрева в экспериментальной теплофизике. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 2006.
34. Филиппов Л.П., Кравчун С.Н. О теплопроводности растворов жидкостей // ЖФХ. 1982. Т. 56, № 11. С. 2753-2756.
35. Keblinski P., Prasher R., Eapen J. Thermal conductance of nanofluids: is the controversy over? // J. Nanopart. Res. 2008. V. 10. P. 1089-1097.
36. Skripov P.V., Skripov A.P. The Phenomenon of Superheat of Liquids: in Memory of Vladimir P. Skripov // Int. J. Thermophys. 2010. V. 31, No. 4-5. P. 816-831.
37. P.V. Skripov, S.B. Rutin, A.F. Kazakov, E.G. Kalinina, A.P. Safronov, I.V. Vyzov, M.A. Uimin. Heat exchange in nanofluids under high-power pulse heating // Nanofluids: Fundamentals and Applications II. Program & Abstracts. Montreal, Canada, 2010.
38. Е.Г. Калинина, В.С. Рютин, С.Б. Рютин, А.П. Сафронов, П.В. Скрипов. Перенос тепла наножидкостями при импульсном тепловыделении // Тр. Всеросс. конф. XXIX Сибирский теплофизический семинар (СТС-29). Новосибирск: ИТФ СО РАН, 2010. Компакт-диск. 9 с.
39. П.В. Скрипов, С.Б. Рютин. Тепловая проводимость наножидкостей в опытах с мощным тепловыделением. XII Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (пригл. докл.). Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2011. Компакт-диск. С. 19.
40. A. Kazakov, S. Rutin, P. Skripov, A. Smotriskiy. Thermophysical properties of YSZ nanofluids in a wide temperature range // Book of abstracts of 19th Eur. Conf. on Thermophysical Properties. 2011. Aristotle University of Thessaloniki. P. 180.
41. S. Rutin, M. Faizullin, E. Kalinina, A. Safronov, A. Smotriskiy and P. Skripov. Comparison of the Effective Thermophysical Properties of Nanofluids over a Wide Temperature Range. http://thermosymposium.boulder.nist.gov/pdf/Abstract_1482.pdf
42. С.Б. Рютин, П.В. Скрипов. Перспективы применения наножидкостей в качестве рабочих тел термонапряженных процессов // Збірник наукових праць

VIII Міжнародної науково-технічної конференції. Одеса: ОДАХ, 2012. С. 453-456.

43. Сафронов А.П. Термодинамика смешения нерегулярных растворов полимеров. Дисс....д.ф.м.н., УГТУ-УПИ, 2000 г.

44. R.L. Smith Jr., A.S. Teja, W.B. Kay. Measurement of critical temperatures of thermally unstable *n*-alkanes // AIChE Journal. 1987. V. 33, № 2. P. 232–238.

45. Assael M.J., Antoniadis K.D., Wakeham W.A. Historical Evolution of the Transient Hot-Wire Technique // Int. J. Thermophys. 2010. V. 31, No. 6. P. 1051-1072.

46. Roder H.M. A Transient Hot Wire Thermal Conductivity Apparatus for Fluids // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1981. V. 86. P. 457-480.

47. Beck M.P. Thermal Conductivity of Metal Oxide Nanofluids. PhD thesis. Georgia Institute of Technology, 2008.

48. Beck M.P., Yuan Y., Warriar P., Teja A.S. The thermal conductivity of alumina nanofluids in water, ethylene glycol, and ethylene glycol + water mixtures // J. Nanopart. Res. 2010. V. 12. P. 1469-1477.

49. Beck M.P., Yuan Y., Warriar P., Teja A.S. The effect of particle size on the thermal conductivity of alumina nanofluids // J. Nanopart. Res. 2010. V. 11. P. 1129.

50. Liang L.H., Li B. Size-dependent thermal conductivity of nanoscale semiconducting systems // Phys. Rev. B. 2006. V. 73, 153303.

51. В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, В.Н. Рыжов, К. Траченко, Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок, Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме?, Успехи физических наук, Том 182, № 11, ноябрь 2012 г.

52. Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. М.: Физматлит, 2003. 248 с.

53. В.И. Полежаев, Конвективные процессы и теплообмен в околоскритических средах, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, препринт № 943, 2010 г.

54. Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В. СКФ-ТП. 2007. Вып. 2. С. 5.

55. <http://www.nrcki.ru/pages/main/5509/5566/7513/12245/index.shtml>, (смотри 17 июня 2011 г.)
56. Соболева Е.Б., Конвективные течения и теплообмен в жидкостях вблизи термодинамической критической точки, Автореферат на соискание ученой степени д.ф.-м.н., Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, 2010
57. Полежаев В.И., Соболева Е.Б. Природа. 2003. № 10. С. 17.
58. Nakansson B., Andersson P., Backstrom G. Improved hot-wire procedure for thermophysical measurements under pressure // Rev. Sci. Instrum. 1988. V. 59, № 10. P. 2269-2276.
59. O. Sandberg, P. Andersson, and G. Backstrom, J. Phys. E 10, 477 (1977).
60. O. Sandberg and G. Backstrom, J. Appl. Phys. 50, 4720 (1979).
61. Ечмаев С.Б., Жуков С.А., Машкинов С.Б., Жданов Н.Н. Методы управления среднеинтегральной температурой проволочных нагревателей в теплофизических экспериментах // В кн.: Метастабильные состояния и фазовые переходы. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. Вып. 8. С. 102-109.
62. S.A. Zhukov, S.Yu. Afanas'ev, S.B. Echmaev, Concerning the magnitude of the maximum heat flux and the mechanisms of superintensive bubble boiling, Int. J. Heat Mass Transfer 46 (18) (2003) 3411–3427.
63. Смотрицкий А.А. Метод постоянной мощности для изучения свойств веществ при импульсном нагреве. Дисс....к.ф.м.н., УГТУ-УПИ, 2009 г.
64. Рютин С.Б., Смотрицкий А.А., Скрипов П.В. Метод постоянной мощности для исследования теплофизических свойств нанофлюидов. Сборник трудов 2-й научно-практ. конф. с международ. участием «Наноматериалы и технологии». Улан-Удэ: БГУ, 2009. С. 107-110.
65. Скрипов П.В., Рютин С.Б. Устройство электронного управления мощностью нагревателя. Патент на полезную модель № 92728. Россия. G01N 25/00. Опубл. 27.03.2010 Бюл. № 9.

66. ГОСТ Р 8.624-2006, «Термометры сопротивления из платины, меди и никеля». Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. М.: Стандартинформ, 2007.
67. А.В. Багинский, Д.В. Волосников, П.В. Скрипов, А.А. Смотрицкий. Изучение теплового сопротивления растворов в широкой области изменения температуры. 1. Методика исследований // Теплофизика и аэромеханика. 2008. Т. 15, № 3. С. 399-405.
68. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. М.: Металлургия, 1989. 384 С.
69. <http://www.lcard.ru/products/external/e20-10>
70. <http://www.instek.cn/en/product/productdetail.aspx?pid=39&mid=79&id=188>
71. Коверда В.П., Скоков В.Н., Скрипов В.П. $1/f$ - шум при неравновесном фазовом переходе. Эксперимент и математическая модель // ЖЭТФ. 1998. Т. 113, вып. 5. С. 1748-1757.
72. Rutin S.B., Skripov P.V. Apparatus for studying heat transfer in nanofluids under high-power heating // J. Eng. Thermophys. 2012. V. 21. No. 2. P. 144-153.
73. Рютин С.Б., Скрипов П.В. Методика экспериментального сопоставления теплового сопротивления наножидкостей в широкой области изменения температуры. Методика ГСССД: № ГСССД МЭ 195-2012.
74. S.B. Rutin, A.A. Smotrisky, A.A. Starostin, Yu.S. Okulovsky, P.V. Skripov. Heat Transfer under High-Power Heating of Liquids. 1. Experiment and Inverse Algorithm // Int. J. Heat Mass Transfer. 2013.
75. S.B. Rutin, P.V. Skripov. Investigation of not fully stable fluids by the method of controlled pulse heating. 1. Experimental approach // Thermochemica Acta. 2013, 2013. V. 562. P. 70–74.
76. A. A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, A.A. Mysik, V.B. Vykhodets, T.E. Kurennykh, V.I. Sokolov, V.S. Gaviko, N.N. Schegoleva, N.B. Gruzdev. Magnetism and structure of $\text{Cu}_2\text{O}_{1+x}$ and 3d-doped TiO_{2-x} nanopowders // J. Magn. and Magn. Mater. 2007. V. 310. P. 2102-2104.

77. A.Ye.Yermakov, M.A.Uimin. Structure and surface states of Cu-O based nanocrystalline powders // J. Met. and Nanocryst. Mater. 2005. V. 24-25. P. 43-48.
78. Е.Г. Калинина. Физико-химические закономерности электрофоретического осаждения тонкопленочного твердого электролита на основе ZrO_2 // Автореф. дисс. ... к.х.н. Екатеринбург: ГОУ ВПО УрГУ им. А.М. Горького, 2010.
79. Е.Г. Калинина, С.Б. Рютин, А.П. Сафронов, П.В. Скрипов. Влияние концентрации частиц на теплообмен в наножидкостях при импульсном тепловыделении. XIII Росс. конф. по теплофизическим свойствам веществ (XIII РКТС). Тез. докл. Новосибирск: ИТ СО РАН, 2011. С. 170.
80. А.Л. Гурашкин, Г.В. Ермаков, П.В. Скрипов, А.А. Старостин, А.Д. Ямпольский. Применение современных средств оптической техники для исследования вскипания перегретой жидкости // II Межд. конф. «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ». Сб. тр. - СПб.: НИУ ИТМО; ИХ и БТ, 2012. С. 75-80.
81. Д.В. Волосников, А.Л. Гурашкин, А.А. Смотрицкий, А.А. Старостин, А.Д. Ямпольский, П.В. Скрипов. Методология экспресс-контроля химических превращений в технологических условиях. I. Методические основы // Вестник ТГТУ. 2012. Т. 18, № 3. С. 538-545.
82. A.L. Gurashkin, A.A. Starostin, A.A. Uimin, A.D. Yampol'skiy, G.V. Ermakov, and P.V. Skripov. Experimental Determination of Superheated Liquid Density by the Optical Fiber Method // J. Eng. Thermophys. 2013. V. 22, № 3. P. 194-202.
83. R.A. Perkins, J.V. Sengers, I.M. Abdulagatov, M.L. Huber. Simplified Model for the Critical Thermal-Conductivity Enhancement in Molecular Fluids // Int. J. Thermophys. 2013. V. 34, № 2. P. 191-212.
84. Кириллов П.Л., Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г. О структуре воды в области сверхкритических параметров // X Росс. конф. по теплофизическим свойствам веществ (X РКТС). Тез. докл. Казань: КГТУ, 2002. С. X
85. S.B. Rutin, P.V. Skripov. Heat Transfer in Supercritical Fluids under Pulse Heating Regime // Int. J. Heat Mass Transfer. 2013. V. 57, № 1. P. 126-130

86. С.Б. Рютин, П.В. Скрипов. Теплоперенос при сверхкритических параметрах импульсно нагреваемой жидкости // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2013. Т. 8, № 1.
87. С.Б. Рютин, А.Д. Ямпольский, П.В. Скрипов. Теплоперенос в сверхкритической воде при импульсном изобарном нагреве // Теплофизика высоких температур. 2014. Т 52, № 3. С. 481-484.
88. S.B. Rutin, P.V. Skripov. Heat transfer under high-power heating of liquids. 2. Transition from compressed to supercritical water // Int. J. Heat Mass Transfer, 2014. V. 79. P. 526–531.