

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ СВЕРХИНТЕНСИВНОМ ПУЗЫРЬКОВОМ КИПЕНИИ (СПК)

### АННОТАЦИЯ

Проблема интенсификации теплоотдачи при кипении жидкостей является одной из актуальнейших задач теплофизики. Как правило, интенсификация достигается за счет увеличения скорости потока жидкости, например, путем применения различных методов закрутки потока. Таким образом удается увеличить интенсивность теплообмена примерно на 30–50%.

Нами разработан принципиально иной метод интенсификации теплообмена при кипении жидкостей, недогретых до температуры насыщения, основанный на изменении устойчивости системы «нагреватель-жидкость» в зависимости от способов управления подачей тепловой нагрузки. Наиболее просто этот метод реализуется для случая, когда кипение происходит на проволочных элементах, нагреваемых электрическим током. Максимальный эффект повышения устойчивости пузырькового режима кипения достигается при использовании в качестве источника электрической мощности стабилизатора среднеинтегрального сопротивления датчика-нагревателя. Экспериментально обнаружено, что огромные тепловые нагрузки (до  $5000 \text{ Вт/см}^2$ ) активируют жидкость, приводя к протеканию большого ряда химических реакций.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Нами разработано несколько моделей стабилизаторов, различающихся сложностью законов управления, точностью поддержания температуры и быстродействием. Все нижеприведенные результаты получены именно на этих образцах стабилизаторов.

Основными особенностями теплоотдачи режима, названного нами режимом СПК, являются следующие [1]:

а) переход от свободно-конвективной теплоотдачи к пузырьковому кипению и обратно осуществляется критично во всем исследованном интервале температур жидкости (15–94 °С);

б) теплоотдача на ветви пузырькового кипения практически не зависит от температуры жидкости и диаметра нагревателя (в интервале 20–200 мкм) и линейно связана с температурой нагревателя;

в) температура жидкости и диаметр проволочного нагревателя влияют лишь на величину достигаемого критического теплового потока. На 20 мкм нагревателе при температуре жидкости 20 °С его величина составляла  $5000 \text{ Вт/см}^2$  и, практически, линейно уменьшалась с увеличением температуры жидкости и диаметра нагревателя;

г) визуально можно видеть, что в режиме развитого СПК весь нагреватель окружен густым облаком мелкодисперсных пузырей, которые схлопываются

в жидкости на расстоянии примерно 1–1,5 см от поверхности нагревателя;

д) введение в систему вынужденного конвективного массопереноса оказывает стабилизирующее воздействие на пузырьковое кипение, в результате чего появляется возможность выйти на нижнюю часть ветви СПК даже в режиме стабилизации тока (режим постоянного теплового потока). Анализ полученных данных подтвердил полную идентичность реализованного нами режима СПК и режима МЕВ (micro emission bubble), об обнаружении которого недавно заявили японские исследователи [2–4]. Разница заключается в том, что самоорганизующийся режим СПК возникает в условиях кипения в большом объеме, а режим МЕВ реализуется в условиях вынужденной конвекции (скорость подачи жидкости на нагревательный элемент – до 10 м/с).

### 2. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ РЕЖИМА СПК

Используя скоростные видеосъемки (частота до 500 кадров/с, экспозиция  $10^{-4}$  с) вблизи нижнего предела существования СПК, удалось частично восстановить механизм его образования. В условиях стабилизации температуры нагревателя распад метастабильного слоя происходит не в виде взрывного процесса распада метастабильного пограничного или автоволнового процесса его разрушения, а через образование затопленных микроструй, направленных от поверхности в объем жидкости. Интересно отметить, что направление движения микроструй не зависит от силы тяжести. В зависимости от температуры поверхности и степени насыщения жидкости газом микроструйные течения могут быть как устойчивыми, работающими стационарно, так и периодическими, генерирующими струи с частотой 0,5–50 Гц. Глубина проникновения в жидкость составляет от 5 до 100 калибров. Скорости движения жидкости в струях, измеренные по длине треков на фотографиях и с помощью скоростной видеосъемки, составляли от 2 до 10 м/с. Обязательным условием образования струй является наличие в жидкости определенного количества растворенного газа. Как мы считаем, эта особенность связана с тем, что содержащийся в жидкости газ препятствует достижению больших перегревов. Энергии, содержащейся во фронте волны распада, становится недостаточно для поддержания самораспространяющегося фронта фазового перехода, и границы раздела фаз локализируются на небольшой части нагревателя

(100–500 мкм). Диссипации зон распада препятствует выбранный режим управления – быстрый нагрев (скорость отклика стабилизатора сопротивления порядка 1 мксек) и практически неограниченная мощность источника питания. Реализованный режим управления быстро восстанавливает разрушенную зону метастабильности и процесс повторяется. По мере увеличения температуры нагревателя различать отдельные струи становится невозможно и нагреватель оказывается закрыт облаком мелкодисперсных пузырей. До определенной температуры поверхности инициирования пленочного режима не происходит ввиду малости зон инициирования.

### 3. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, СТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕЖИМОМ СПК

Идея исследовать возможность протекания химических реакций в режиме СПК вытекает из механизма разрушения метастабильного слоя проволоочного нагревателя, работающего в режиме стабилизации его сопротивления. Вблизи его поверхности непрерывно образуется и схлопывается огромное количество пузырей. Согласно существующим представлениям, температура и давление в них могут достигать огромных величин. В этих условиях на жидкость, а также на паровую фазу должны оказываться сильные энергетические воздействия, способные их активизировать и инициировать в жидкости химически активные частицы (например, радикалы). Другими словами, в подобной системе должны наблюдаться процессы, подобные звукохимическим реакциям [5]. В настоящее время мы продолжаем исследование этой проблемы. В качестве нагревателя использовались проволоки диаметром от 50 до 200 мкм из Pt, Ni, W, Cu. Температура объема жидкости поддерживалась на уровне 14–20 °С с помощью змеевикового холодильника и наружного водяного охлаждения реакционной ячейки. Объем жидкости составлял от 15 до 30 мл.

Был осуществлен поиск пригодных для исследования систем. Основными требованиями к таким системам являлись возможность достижения интенсивного режима СПК и простота химического анализа продуктов реакции. Нами был проверен ряд более чем из 20 индивидуальных жидкостей и их смесей, растворы красителей и индикаторов, бромоформ и т.д. Некоторые из полученных результатов описаны ниже.

Обнаружено, что во всех случаях в дистиллированной воде в режиме СПК достаточно быстро накапливается перекись водорода. Измерение концентрации перекиси осуществлялось несколькими способами. Для этой цели применялось титрование перманганатом калия в присутствии о-фенантролина. Минимальные концентрации перекиси, определяемые этим методом, составляют 0,01 Н. Вторым методом являлся метод оптической фотокolorиметрии. С ее помощью можно было измерять концентрации перекиси водорода, начиная с 0,005 Н, которые определяются через оптическую плотность

раствора. Для калибровки использовался промышленный перексид водорода класса чистоты Ч.

Оказалось, что на скорость реакции оказывает существенное влияние материал нагревателя. Так, например, на вольфрамовом нагревателе скорость образования перекиси водорода примерно в 2,6 раза выше, чем на платине. Выявлена зависимость выхода перекиси водорода от подаваемой на нагреватель мощности, которая носит признаки критичности. На малых мощностях образование пероксида водорода незначительное, однако при достижении мощности примерно 1200 Вт/см<sup>2</sup> (т.е. при выходе в развитый режим СПК), количество образовавшейся перекиси растет, практически, экспоненциально.

В водных растворах этилового спирта обнаруживаются высококипящие соединения, температура выхода которых из хроматографических колонок составляет 165–190 °С. С большой степенью вероятности это этилцелозольв или ацетилцелозольв ( $T_{\text{кип}} \Rightarrow 156$  °С).

На чистом ацетоне признаков химической реакции не было обнаружено, вероятно, из-за слишком «мягкого» режима СПК. Однако разбавление ацетона водой приводит к тому, что приблизительно на 20% в растворе ацетона появляется возможность достигать мощности, соизмеримые с чистой водой (1200–1500 Вт/см<sup>2</sup>). В этом случае из кубового остатка удается выделить жидкость, не испаряющуюся, по крайней мере, до температур 150–160 °С, что является признаком того, что в ходе процесса образовывались высокомолекулярные соединения. По нашим предположениям это могут быть продукты поликонденсации, в частности, димеры и тримеры ацетона, например, изофорон ( $T_{\text{кип}} 213$  °С).

Первые эксперименты по изучению химических процессов в режиме СПК проводились на сборках, в которых в качестве электродов использовался медный провод диаметром 2 мм в стандартной лаковой изоляции. Тем не менее, использование их для изучения режима СПК в дистиллированной воде оказалось невозможным. Через 15–20 минут работы изоляция на выводах, примыкающих к нагревателю, полностью отслаивалась, частично растворяясь в воде, что нарушало чистоту эксперимента. Одновременно было выяснено, что олово или припой (включая серебряные), с помощью которых проволока крепилась к электродам, также подвергаются химическим превращениям, что свидетельствует об образовании в процессе кипения сверхактивных интермедиатов. Растворимые в воде соли могли приводить к электролизу, поэтому электроды были заменены на алюминиевые, а крепеж проволоки стал осуществляться механическим обжатием. Дальнейшие исследования показали, что, несмотря на наличие окисной пленки, алюминий так же активно растворялся в воде с образованием гидроокиси (окиси) алюминия. Электроды заменили на латунные со специальными креплениями для проволоки. Поверхность всей сборки с помощью электрохимического нанесения была покрыта слоем «серого»

хрома, являющегося одним из наиболее коррозионно-стойких элементов. Видимых следов растворения электродов не было замечено, однако, анализ соединений, обнаруженных в кубовом остатке, проведенный с помощью Оже-спектроскопии, показал, что в системе присутствуют субмикронные (<1 мкм) частицы окиси хрома. Так как окись хрома не растворима в воде и не может значительно влиять на ее свойства, то эта схема была принята за основную.

Данные о возможности растворения металлов, находящихся вблизи нагревателя, работающего в режиме СПК, потребовали изучения стойкости самих проволочных нагревателей. Были получены доказательства, подтверждающие факт растворения 20 мкм вольфрамовой проволоки в среде вода-ацетон. О скорости процесса судили по изменению электросопротивления датчика, работающего в режиме стабилизированной температуры. Заметно, что сопротивление начинало расти практически сразу же после начала эксперимента. Зная его исходное значение, можно было рассчитать изменение диаметра нагревателя. Уже к 110 минуте средний диаметр уменьшился до 17,1 мкм, то есть примерно на 14%. Мы предполагаем, что такое поведение косвенно свидетельствует о взаимодействии поверхности проволоки с радикалами, образующимися из ацетона в ходе СПК. Увеличение температуры проволоки (и, следовательно, интенсивности СПК) значительно увеличивало скорость растворения металла. Аналогичное поведение демонстрировал и нагреватель из платины, однако скорость возрастания сопротивления у него примерно на 20% ниже, чем у вольфрама.

Для того, чтобы получить подтверждения, что наблюдаемые эффекты не являются следствием исключительно кавитационного разрушения, были поставлены опыты, в которых использовались мишени из тонкой фольги (20–50 мкм), установленные под нагревателем вне видимой зоны схлопывания пузырей. И в этом случае на полированной поверхности под оптическим микроскопом видны четко различимые следы травления. По видимому, обра-

зующиеся в ходе процесса интермедиаты обладают достаточно большим временем жизни, чтобы иметь возможность достигнуть поверхности мишени.

Были получены количественные данные о скорости растворения меди в зависимости от величины тепловой нагрузки. Для этой цели были разработаны приемы аналитической химии, позволявшие выделять малые количества меди (примерно 1 атом на миллион атомов раствора).

Таким образом, доказано, что процесс разрушения метастабильности в режиме сверхинтенсивного пузырькового кипения сопровождается химическими реакциями.

В заключение отметим, что изучение механизмов разрушения металлов в сравнительно простых условиях может использоваться в качестве быстрых тестов пригодности материалов для использования в теплообменниках в энергонапряженных системах, например оболочек, каналов и ТВЭЛов в атомных реакторах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 04-02-16780, 04-03-32875).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Zhukov S.A., Afanas'ev S.Yu., Echmaev S.B.** Concerning the magnitude of maximum heat flux and the mechanisms of superintensive bubble boiling // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2003. №46. P.3411–3427.
2. **Kubo R., Kumagai S.** Occurrence and stability of microbubble emission boiling-stormy and calm regimes // Proc. of the 10th Intern. Heat Transfer Conference. 1994. Vol. 5. P. 99–104.
3. **Kumagai S., Kawabata K., Katagari T., Shimada R.** Temperature and pressure actuation associated with bubble motion in microbubble emission boiling // Proc/ of the 11th IHTC, Kyongju, Korea. 1998. Vol. 2. P. 279–284.
4. **Kumagai S., Uhara T., Nakata T., Izumi M.** Void fraction behavior in the vicinity of the surface in microbubble emission boiling // Proc. of the 5th ASME/JSME Joint Engineering Conference, San Diego, California AJTE. 1999. 99–6430. P. 1–8.
5. **Маргулис М.А.** Звукохимия. М.: Высш. шк., 1975.