

## КРИТЕРИЙ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗ В ТЕРМОДИНАМИКЕ И В СИСТЕМАХ С КИПЕНИЕМ

С.А. Ковалёв<sup>1</sup>, В.Д.Гешеле<sup>1</sup>, С.В. Усатиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт высоких температур РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия*

### ВВЕДЕНИЕ

Система «нагреватель – кипящая жидкость» имеет два устойчивых стационарных состояния, отвечающих пузырьковому и плёночному кипению, или сочетаниям пузырькового, переходного и плёночного режимов кипения. Такие системы принято называть бистабильными. Процесс смены режимов кипения рассматривается как явление самоорганизации, сопровождающееся автоволновыми переходами, разрушением метастабильных состояний критическими зародышами стабильной «фазы».

Здесь слово «фаза» приходится брать в кавычки во избежание путаницы с фазовыми состояниями охладителя: так исторически сложилось, что синергетический подход заимствовал термин «фаза» из термодинамики, а теперь их применение в теплофизике смешивает термины. Понятие фазы бистабильной (мультистабильной) системы включает состояние нагревателя и охладителя, который в свою очередь может находиться в состоянии пузырькового режима кипения, плёночного, или же (как показано ниже) в режиме сочетания пузырькового, переходного и плёночного кипения.

При определённых условиях «фазы» могут находиться в равновесии и сосуществовать совместно, без поддержки извне, сколь угодно долго. Для кипения на стержне или проволоке в большом объёме понятие равновесного теплового потока  $q_{eq}$  было введено и исследовано одним из авторов в 1962-64г.г. [1, 2]. Аналогичные понятия позже (в конце 60-х г.г.) возникли при изучении проблемы разрушения сверхпроводимости внешним возмущением. Прослеживаются математические аналогии с теорией горения и взрыва, физикой газового разряда, в которых подобные явления давно и интенсивно исследуются. Постепенно складывалось представление о  $q_{eq}$  как о бифуркационной предельной точке, разграничивающей области метастабильности и стабильности режимов кипения. Такие фазовые переходы в мультистабильных средах в настоящее время интенсивно изучаются с позиций общего синергетического подхода, разрабатывается теоретический аппарат на базе теории автоволновых процессов, обобщения прямого метода Ляпунова на распределённые системы и математической теории катастроф, включающей результаты теории особенностей гладких отображений Уитни и теории бифуркаций динамических систем Пуанкаре-Андронава.

Это направление безусловно перспективно, хотя при этом нельзя забывать некоторые особенности, свойственные только процессу кипения. Специфика кипения проявляется в том, что устойчивость режима нельзя рассматривать в отрыве от способа обогрева. Для каждого способа обогрева должны быть определены границы областей стабильного и метастабильного кипения. Устойчивость режима кипения также связана с геометрией поверхности нагрева, ориентацией нагревателя в поле силы тяжести, организацией движения жидкости (кипение в большом объёме или трубе).

В данной работе делается попытка раскрыть аналогию в оценке устойчивости метастабильных и стабильных состояний по химическому потенциалу в термодинамике и режимов кипения по функционалу Ляпунова, на основе которого предложен критерий устойчивости фаз, дающий количественное описание устойчивости режимов кипения.

### 1. ОПИСАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

Рассмотрим ван-дер-ваальсовский газ, уравнение состояния которого запишем в приведённом виде [3]:

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8t, \quad (1)$$

где  $v=V/V_{кр}$ ,  $p=P/P_{кр}$ ,  $t=T/T_{кр}$ ,  $V, P, T, V_{кр}, P_{кр}, T_{кр}$  – приведённые и удельные объём, давление, абсолютная температура и критические их значения. Например, для воды:  $P_{кр}=22.129\text{МПа}$ ,  $T_{кр}=374.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Изотермы ван-дер-ваальсового газа в  $p$ - $v$ -диаграмме показаны на рис.1. На докритической изотерме 3 изображён фазовый переход А-С-Е жидкость-пар, т.е. двухфазная смесь. По правилу Максвелла, заштрихованные на рис.1 площади должны быть равны. Участки А-В и D-Е соответствуют метастабильным состояниям жидкости и пара. Точки А и Е принадлежат бинадали, В и D - спинодали. В точках В и D вещество с вероятностью 100% перейдёт в стабильное состояние.

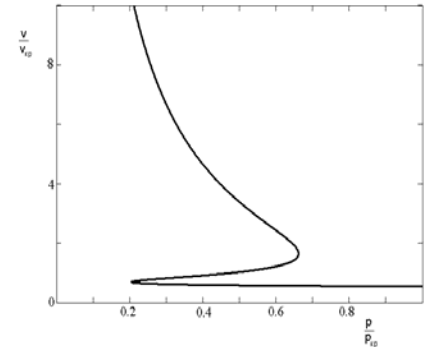
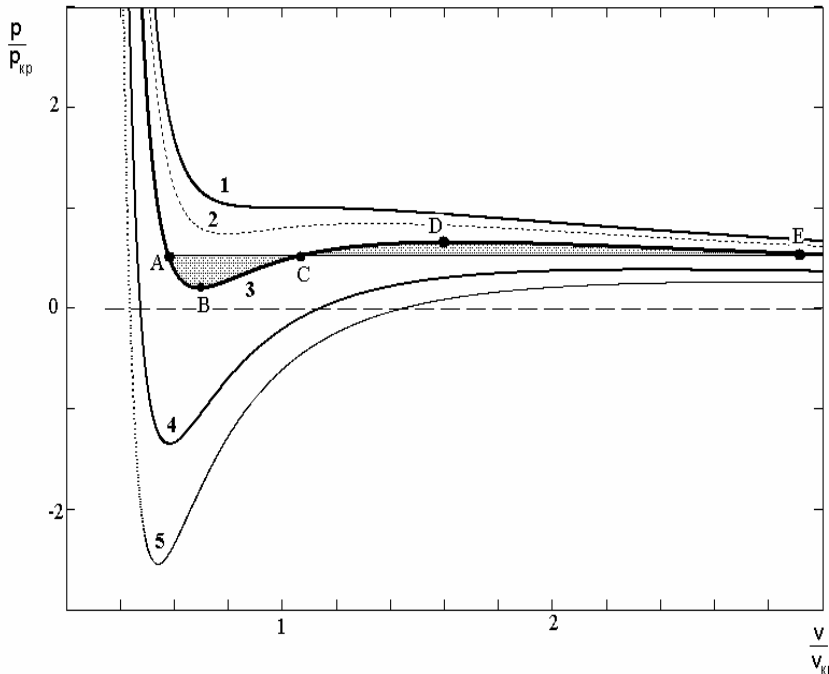


Рис.1. Изотермы ван-дер-ваальсового газа на  $p$ - $v$ -диаграмме (в приведённом виде): 1-  $T/T_{кр}=1$ , 2 -  $T/T_{кр}=0.95$ , 3-  $T/T_{кр}=0.87$ , 4-  $T/T_{кр}=0.7$ , 5 -  $T/T_{кр}=0.6$ , А-В – метастабильное состояние жидкости, В-С-D - физически нереализуемые состояния, D-Е - метастабильное состояние пара, А-С-Е - фазовый переход жидкость-пар, (заштрихованные площади равны).

Рис.2. Три корня уравнения Ван-дер-Ваальса для приведённого удельного объёма, при  $T/T_{кр}=0.87$ .

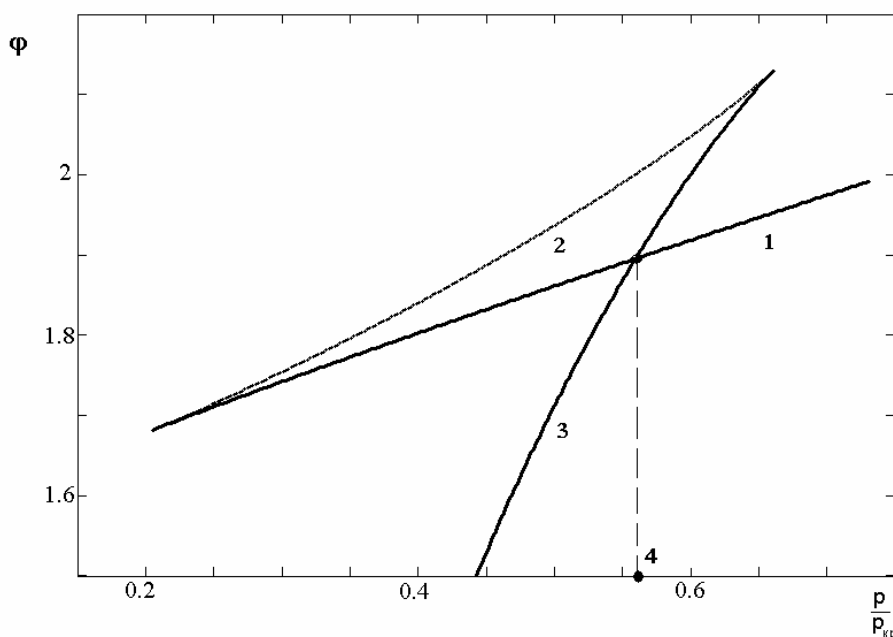


Рис.3. Диаграмма стабильности газа Ван-дер-ваальса: 1 – жидкость, 2 – физически нереализуемые состояния, 3 – пар, 4 - точка фазового равновесия (равновесное давление  $p_{eq}$ ).  $T/T_{кр}=0.87$ .

Уравнение (1) относительно  $v$  имеет третью степень, поэтому может иметь три корня, рис.2. График рис.2 показывает частную производную химического потенциала  $\varphi(p,t)$  по  $p$  при постоянной  $t$ . Как известно, химический потенциал (удельный массовый изобарно-изотермический потенциал)  $\varphi$  обладает следующими свойствами: если две фазы находятся в равновесии, то равны между собой не только их  $p, t$ , но и  $\varphi$ ; в изобарно-изотермическом процессе  $\varphi$  всегда уменьшается, стремясь к минимуму в точках равновесия термодинамической системы.

Проинтегрировав зависимость  $v$  рис.2 по  $p$  при  $t \equiv \text{const}$ , получим химический потенциал  $\varphi$ , рис.3. Точка 4 показывает величину  $p_{\text{eq}}$  давления фазового равновесия. При  $p < p_{\text{eq}}$  процесс идёт в сторону перехода вещества из жидкой фазы в паровую, т.е. жидкость метастабильна. При  $p > p_{\text{eq}}$  процесс идёт в сторону перехода вещества в жидкую фазу, т.е. пар метастабилен. Из двух фаз стабильна та, у которой меньше химический потенциал.

## 2. ФАЗЫ В СИСТЕМЕ «НАГРЕВАТЕЛЬ – КИПАЮЩАЯ ЖИДКОСТЬ».

Прежде чем приступить к анализу режимов кипения, примем ряд упрощающих предположений. Примем, что, во-первых, стенка нагревателя обладает достаточной теплоёмкостью, чтобы не реагировать на флуктуации, связанные со статистической природой процесса кипения и аккумулировать достаточно тепла для перестройки режима кипения. Таким образом, режим кипения однозначно связан с температурой поверхности нагрева. Во-вторых, механизм переноса тепла в кипящей жидкости и гидродинамическая структура пристенного слоя не рассматриваются, но жидкость наделяется свойством отводить тепло от греющей стенки по вполне определенному, найденному из экспериментов закону (кривой кипения)  $q(\theta)$ , рис.4, где  $\theta = T_w - T_s$  - температурный напор,  $T_w$  - температура стенки. В таких предположениях математической основой является анализ уравнения теплопроводности для поверхности нагрева при условии, что сток тепла, обусловленный кипением, является заданной функцией температуры. Понятие устойчивости режима кипения совпадает с понятием устойчивости теплового баланса греющей стенки.

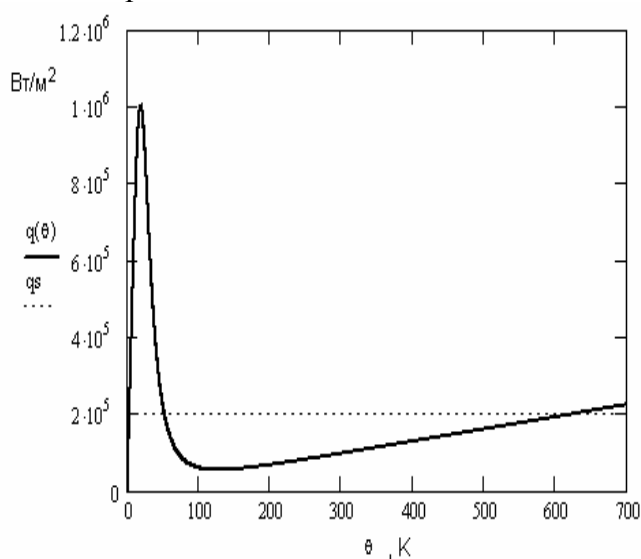


Рис.4. Кривая кипения воды при атмосферном давлении,  $q_s = 2 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$ .

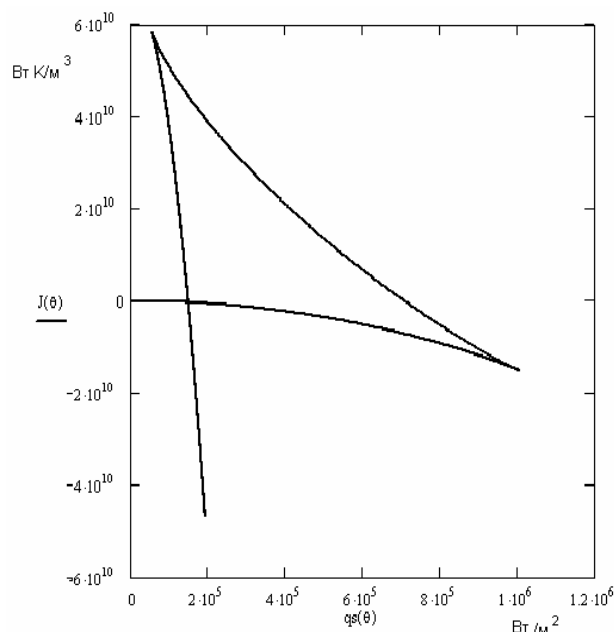


Рис.5. Диаграмма стабильности при кипении воды на стрержне диаметром 2мм.

Рассмотрим следующие нагревательные системы:

- 1) достаточно длинный ( $L \rightarrow \infty$ ) горизонтальный стержень с постоянным внутренним тепловыделением ( $q_s = \text{const}$ ), погруженный в большой объем жидкости и выполненный из материала с хорошей теплопроводностью  $Bi \ll 1$ ;
- 2) достаточно длинный горизонтальный стержень, обогреваемый проходящим по нему током ( $I = \text{const}$ ). Электрическое сопротивление  $R$  материала стержня зависит от температуры;
- 3) кипение в большом объеме на верхней поверхности достаточно протяженной вдоль  $x$

тонкой (толщиной  $H$ ) горизонтальной пластины, нижняя поверхность которой обогревается жидкостью с температурой  $\theta_{ж} = \text{const}$ ,

4) кипение на поверхности плоского ребра высотой  $h$  и толщиной  $H$ . Ребро достаточно протяжённое  $L \gg h$ ;

5) стержень с малотеплопроводным покрытием,

б) толстая стенка, обогреваемая с нижней стороны и охлаждаемая кипением с верхней стороны.

Во всех указанных выше случаях имеет место связь между температурным полем  $\theta$  стенки и функционалом Ляпунова

$$c\rho \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = - \frac{\delta J}{\delta \theta}, \quad (2)$$

где справа стоит вариационная производная [4].

Например, в случаях 1-3 (и теплоизолированных торцах) функционал  $J$  имеет вид [5-6]:

$$J_1[\theta] = \frac{1}{L} \int_0^L \left\{ \frac{\lambda}{2} \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 - \int_0^{\theta} Q(\theta) d\theta \right\} dx, \quad (3)$$

$$Q(\theta) = \frac{u}{s} \cdot (q_s - q(\theta)) \quad \text{в случае 1,}$$

$$Q(\theta) = \frac{u}{s} \cdot \left[ I^2 \cdot \frac{R(\theta)}{u \cdot s} - q(\theta) \right] \quad \text{в случае 2,}$$

$$Q(\theta) = \frac{1}{H} \cdot [\alpha_{ж} \cdot (\theta_{ж} - \theta) - q(\theta)] \quad \text{в случае 3.}$$

Здесь:  $\lambda$ ,  $s$ ,  $\rho$  - коэффициент теплопроводности, удельная теплоёмкость и плотность (примем постоянными),  $q_s = q_v(s/u)$  - средняя плотность теплового потока на поверхности нагрева,  $q_v$  - объёмное тепловыделение;  $s$ ,  $u$  - площадь и периметр поперечного сечения греющего элемента,  $\alpha_{ж}$  - коэффициент теплоотдачи. В случае 4, если задан тепловой поток  $q_0$  в основании ребра:

$$J_4[\theta] = \frac{1}{L} \int_0^L \left\{ \int_0^h \left[ \frac{\lambda}{2} \left[ \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 \right] + \frac{2}{H} \int_0^{\theta} q(\theta) d\theta \right] dy - \int_0^{\theta_0} q_0 d\theta \right\} dx. \quad (4)$$

В случае 1 диаграмма стабильности строится по уравнению кривой кипения (рис. 4) с параметром  $\theta$  - температурой стержня (рис.5):

$$\begin{cases} J = \frac{u}{s} \int_0^{\theta} [q(t) - q_s] dt \\ q_s = q(\theta) \end{cases} \quad (5)$$

«Фазы» в данном случае - режимы пузырькового кипения  $\theta_1$  и плёночного  $\theta_3$ . Режимы  $\theta_1$  и  $\theta_3$  являются аналогами фаз в термодинамике, функционал  $J_1$  является аналогом химического потенциала  $\phi$ , роль параметра состояния  $p$  играют величины  $q_s$ ,  $I$ , и  $\theta_{ж}$ , причём  $p_{eq}$  (A-C-E на рис.1 и точка 4 на рис.3) соответствует равновесным тепловому потоку  $q_{eq}$ , силе тока  $I_{eq}$ , температуре греющей жидкости  $\theta_{ж}^{eq}$ . Правило Максвелла аналогично «теореме равных площадей» для  $q_{eq}$ ,  $I_{eq}$  и  $\theta_{ж}^{eq}$ .

Случаи 5-6 рассмотрены в [6].

В случае 4 кривую кипения можно представить как зависимость теплового потока  $q_0$  в основании ребра от температуры  $\theta_0$  основания. Она имеет характерный Z-образный вид, (рис.6). Если в основании ребра выполняется граничное условие 1-го рода ( $\theta_0 = \text{const}$ ), то диаграмма стабильности строится по уравнению кривой с параметром  $t$  - температурой вершины

ребра (рис.7):

$$\left\{ \begin{aligned} J(t) &= \sqrt{\frac{\lambda}{H}} \int_t^{\theta_0(t)} \left\{ \sqrt{\int_t^\theta q(\theta) d\theta} + \frac{\int_0^\theta q(\theta) d\theta}{\sqrt{\int_t^\theta q(\theta) d\theta}} \right\} d\theta \\ h &= \int_t^{\theta_0(t)} \frac{\sqrt{\lambda \cdot H} d\theta}{2 \sqrt{\int_t^\theta q(\theta) d\theta}} \end{aligned} \right. \quad (6)$$

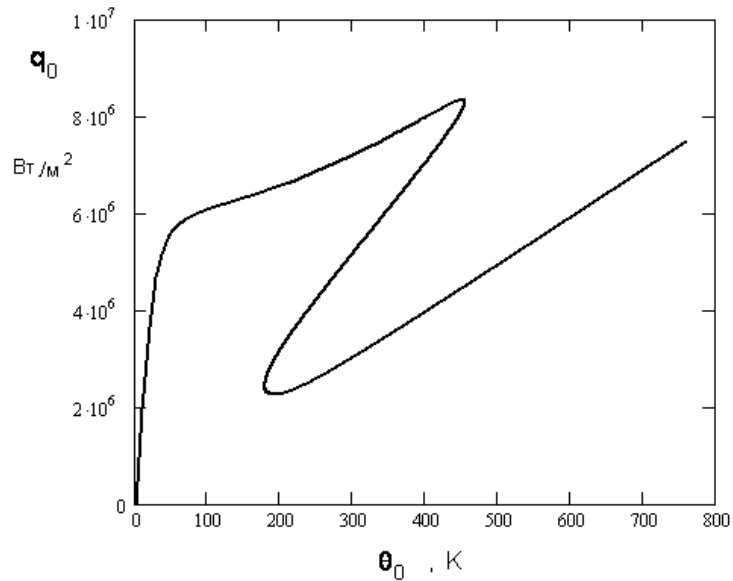


Рис.6. Зависимость теплового потока  $q_0$  в основании ребра от температуры  $\theta_0$  основания (вода, медь, толщина ребра 1.5мм, высота 30мм).

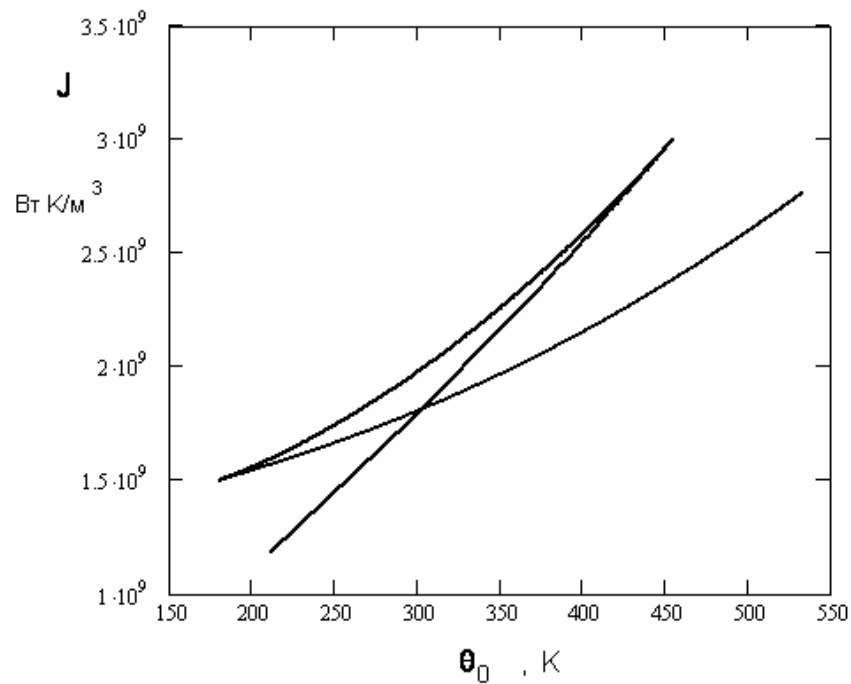


Рис.7. Диаграмма стабильности для температуры  $\theta_0$  основания ребра.

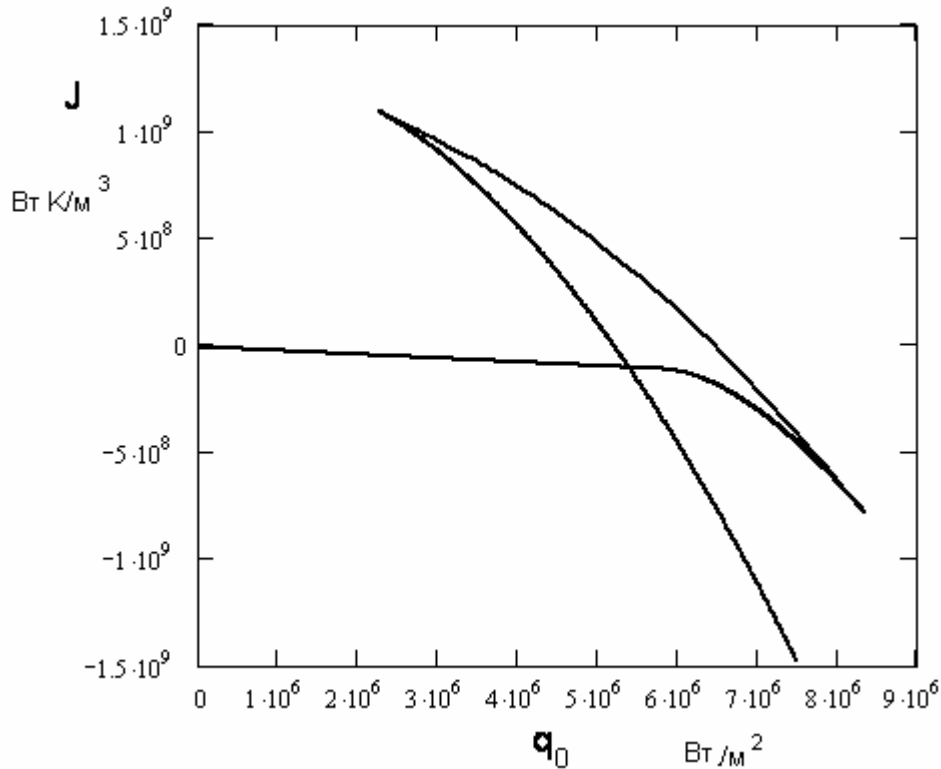


Рис.8. Диаграмма стабильности для теплового потока  $q_0$  в основании ребра.

В случае граничного условия 2-го рода ( $q_0 = \text{const}$ ) диаграмма стабильности строится по следующему уравнению кривой с параметром  $t$  – температурой вершины ребра (рис.8):

$$\left\{ \begin{aligned} J(t) &= \sqrt{\frac{\lambda}{H}} \int_t^{\theta_0(t)} \left\{ \sqrt{\int_t^{\theta} q(\theta) d\theta} + \frac{\int_0^{\theta} q(\theta) d\theta}{\sqrt{\int_t^{\theta} q(\theta) d\theta}} \right\} d\theta - \int_0^{\theta_0(t)} q_0 d\theta \\ h &= \int_t^{\theta_0(t)} \frac{\sqrt{\lambda \cdot H} d\theta}{2 \sqrt{\int_t^{\theta} q(\theta) d\theta}} \\ q_0(t) &= 2 \sqrt{\frac{\lambda}{H}} \int_t^{\theta_0(t)} q(\theta) d\theta \end{aligned} \right. \quad (7)$$

Одному значению  $\theta_0$  могут отвечать три значения  $q_0$  (и наоборот): в режиме  $\theta_{\text{пл}}(y)$  вся поверхность ребра занята плёночным кипением, в режиме  $\theta_{\text{пуз}}(y)$  – значительная часть поверхности занята пузырьковым кипением, в режиме  $\theta_{\text{пер}}(y)$  – по высоте ребра переходное и плёночное кипение. Автоволна неподвижна и соблюдается безразличное равновесие режимов, если выполняется равенство  $J_4$  на «фазах»:  $J_2[\theta_{\text{пуз}}(y)] = J_2[\theta_{\text{пл}}(y)]$ , т.е. либо условие  $\theta_0 = \theta_{\text{eq}}$ , либо  $q_0 = q_{\text{eq}}$ .

Режимы, образованные комплексами  $\theta_1 = \theta_{\text{пуз}}(y)$  и  $\theta_3 = \theta_{\text{пл}}(y)$ , в данном случае являются аналогами фаз в термодинамике, функционал  $J_4$  является аналогом химического потенциала  $\phi$ , роль параметра состояния  $p$  играют заданные на обогреваемой нижней поверхности ребра

либо температура  $\theta_0$ , либо тепловой поток  $q_0$ , причём  $p_{eq}$  соответствует либо  $\theta_{eq}$ , либо  $q_{eq}$ .

Таким образом, сравнение химического потенциала и функционала Ляпунова позволяет раскрыть аналогию фазовых переходов в термодинамике и в системе нагреватель – кипящая жидкость. Фазами (в синергетическом смысле) следует считать режимы кипения или их сочетания на двух нижних ветвях диаграмм стабильности.

### 3. КРИТЕРИЙ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗ.

Функционал Ляпунова  $J$  и диаграмма стабильности позволяют дать наглядную количественную оценку устойчивости режимов кипения. Как видно на рис. 5, 7 и 8, чтобы осуществить переход из метастабильного состояния  $\theta_{1a}$  или  $\theta_{3a}$  к стабильному состоянию  $\theta_1$  или  $\theta_3$ , нужно преодолеть линию водораздела  $\theta_2$ , т.е. нужно сообщить функционалу приращение  $\theta_2 - \theta_{3a}$ . Поэтому в качестве критерия устойчивости можно предложить соотношение (рис.9, 10, 11):

$$K(q) = \frac{J[\theta_{пер}, q] - J[\theta, q]}{J[\theta_{пер}, q_{eq}] - J[\theta_{eq}, q_{eq}]} \quad (8)$$

Здесь  $q$  – в роли параметра состояния (в случаях 1-6 это  $q_s, I, \theta_j, \theta_0, q_0$ ),  $q_{eq}$  – в роли равновесного параметра состояния (в случаях 1-6 это  $q_{eq}, I_{eq}, \theta_{ж}^{eq}, \theta_{eq}$ ),  $J[\theta, q]$  – значение функционала на оцениваемой фазе,  $J[\theta_{пер}, q]$  – на верхней ветви диаграммы стабильности,  $J[\theta_{пер}, q_{eq}]$  – на верхней ветви диаграммы стабильности при равновесном параметре,  $J[\theta_{eq}, q_{eq}]$  – на пересечении нижних ветвей при равновесном параметре.

В случае 1 критерий (8) имеет следующую геометрическую трактовку (рис.4): в знаменателе  $K$  стоит площадь между кривой кипения и равновесной тепловой нагрузкой  $q_{eq}$ , а в числителе  $K$  площадь под (для пузырькового) или над (для плёночного) кривой кипения и нагрузкой  $q_s$ .

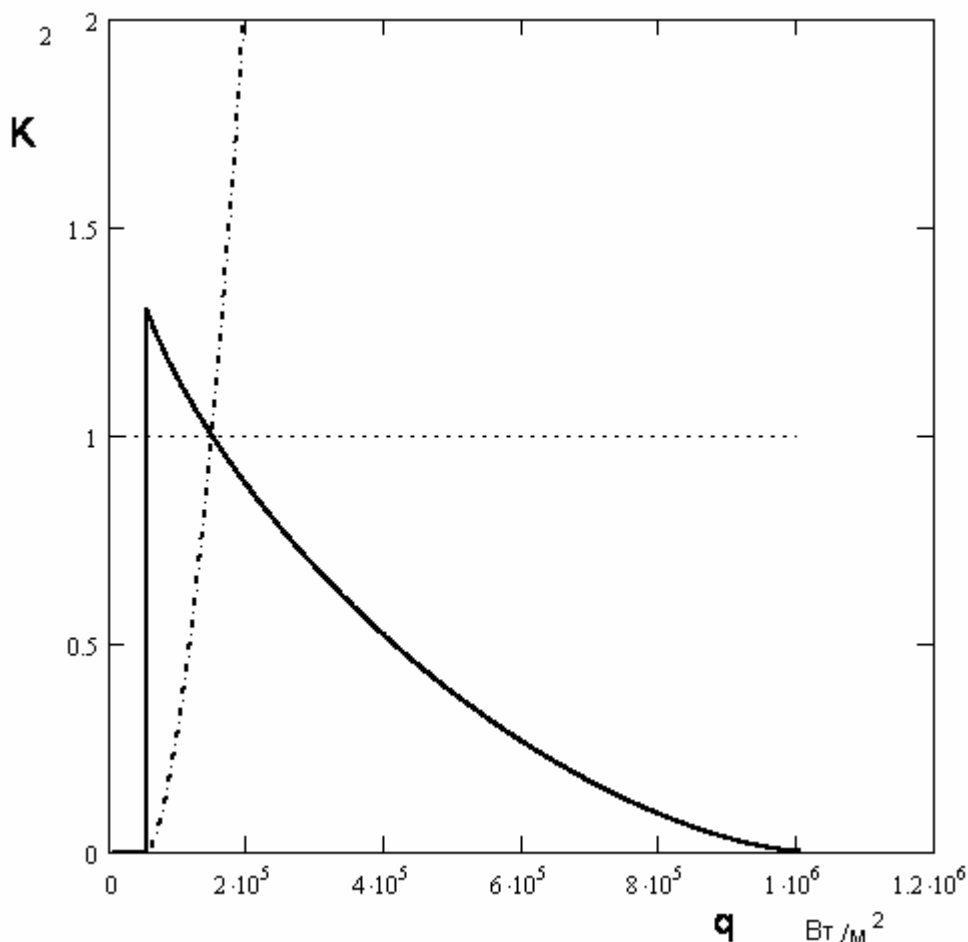


Рис.9. Критерий устойчивости фаз для кипения воды на стержне.

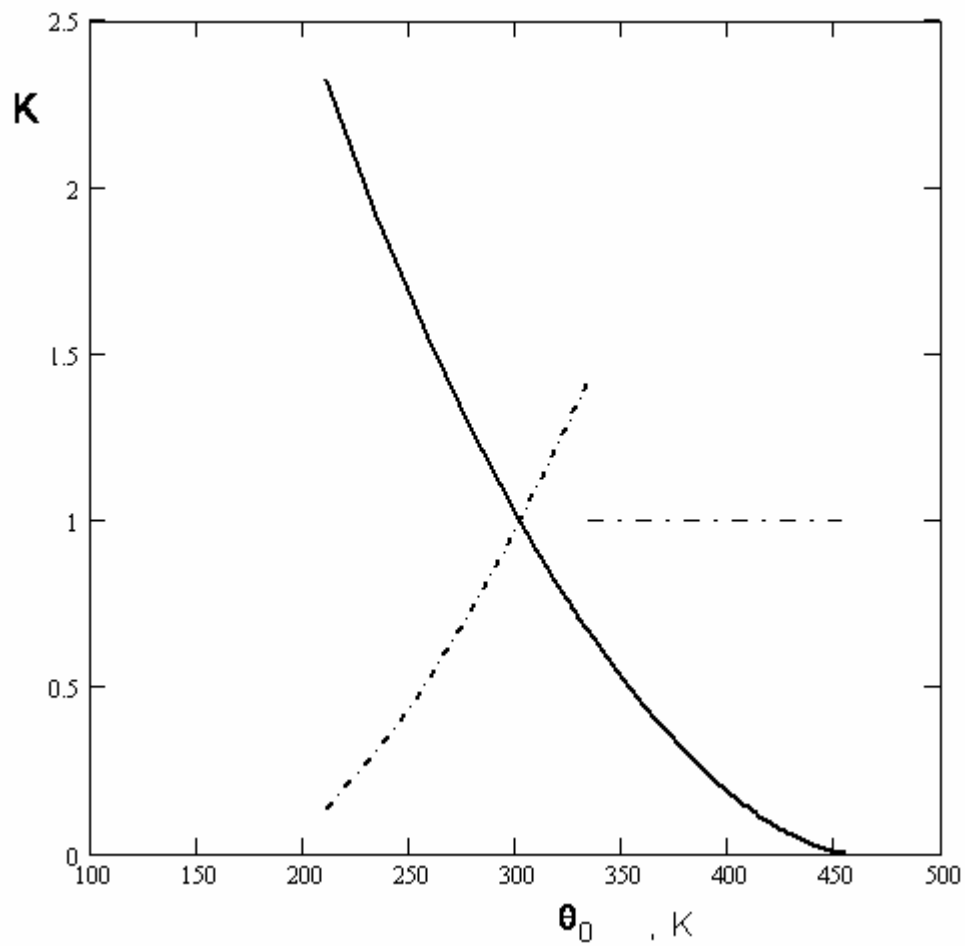


Рис.10. Критерий устойчивости фаз для температуры  $\theta_0$  основания ребра.

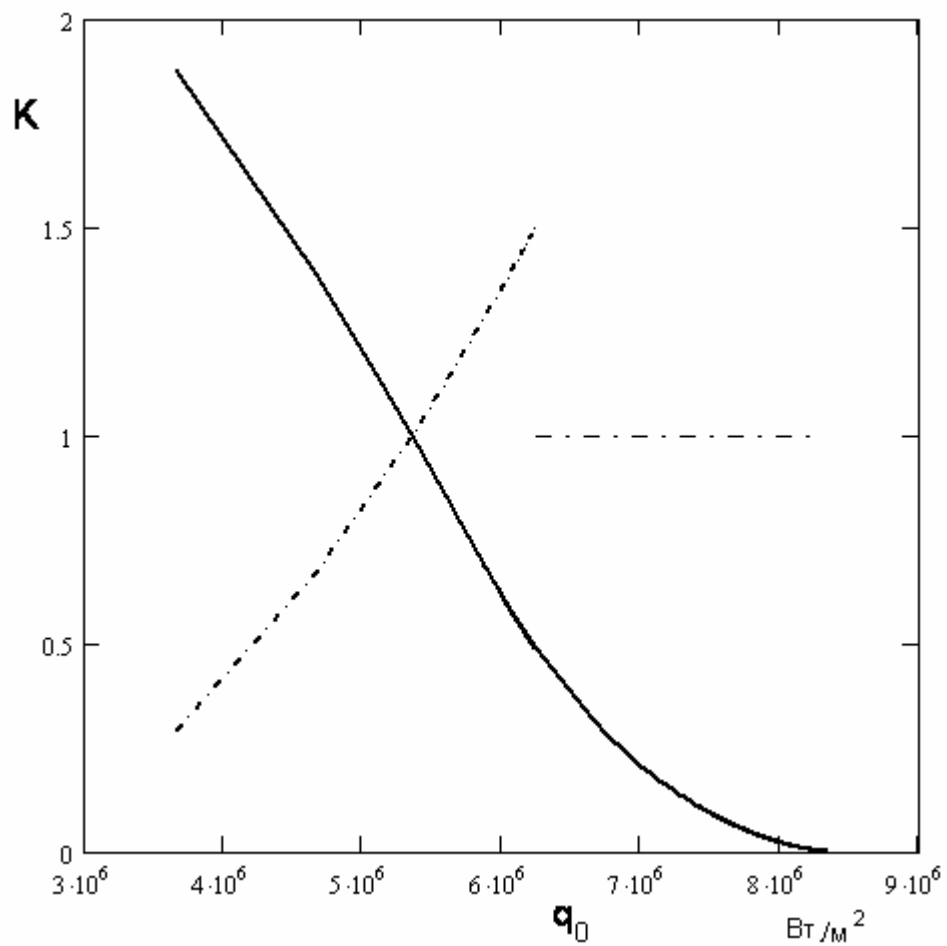




Рис.11. Критерий устойчивости фаз для теплового потока  $q_0$  в основании ребра.

Значения критерия  $0 \leq K < 1$  соответствуют метастабильным фазам, а при  $K > 1$  фазы стабильны. Уменьшение величины  $K$  означает снижение устойчивости режима кипения. Значение  $K=1$  соответствует безразличному равновесию фаз на границе области метастабильности. Для случаев 1 и 4 величина критерия  $K$  показана на рис.9-11.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В зависимости от способа обогрева и геометрии нагревателя (стержень без покрытия и с покрытием, тонкая и толстая стенки, оребрение) для разграничения областей метастабильности режимов могут использоваться понятия равновесных: теплового потока  $q_{eq}$ , силы тока  $I_{eq}$ , температуры греющей жидкости  $\theta_{ж}^{eq}$ , граничной температуры  $\theta_{eq}$ , определяемые по «теоремам равных площадей», аналогичным правилу Максвелла в термодинамике. Роль термодинамического параметра состояния (давление)  $p$  здесь играют величины  $q_s$ ,  $I$ ,  $\theta_{ж}$ ,  $\theta_0$ , а термодинамическое понятие фазы соответствует синергетической «фазе» из целого комплекса, обусловленного режимами кипения охладителя, геометрией нагревателя, способом нагрева и т.д., и образующему устойчивый к малым возмущениям стационарный температурный режим. Функционал Ляпунова  $J$ , чья вариационная производная равна нулю на стационарных температурных полях систем «нагреватель- кипящая жидкость», является аналогом химического потенциала  $\phi$ , а величины  $q_{eq}$ ,  $I_{eq}$ ,  $\theta_{ж}^{eq}$ ,  $\theta_{eq}$  являются аналогами давления  $p_{eq}$  при фазовом равновесии.

Разграничивает области метастабильных и стабильных режимов состояние равновесия «фаз», в котором скорость автоволны равна нулю. Для определения условий равновесия можно использовать единую методику расчёта, основанную на функционалах Ляпунова. Наглядно сопоставить режимы кипения по уровню их устойчивости позволяет диаграмма стабильности. Разность значений функционалов на «фазах» характеризует величину и направление скорости автоволны: скорость тем выше, чем эта разность больше. Скорость равна нулю при условии равенства этих значений, что геометрически трактуется как «теорема равных площадей».

Фазами (в синергетическом смысле) следует считать режимы кипения или их сочетания на двух нижних ветвях диаграмм стабильности. Функционал Ляпунова и диаграмма стабильности, на основе которых предложен критерий  $K$  устойчивости фаз, дают количественное описание устойчивости режимов кипения. Для основных способов обогрева показано, что значения критерия  $0 \leq K < 1$  соответствуют метастабильным фазам, а при  $K > 1$  фазы стабильны. Уменьшение величины  $K$  означает снижение устойчивости режима кипения. Значение  $K=1$  соответствует безразличному равновесию фаз на границе области метастабильности.

### **ВЫВОДЫ**

1. Сравнение химического потенциала и функционала Ляпунова позволили раскрыть аналогию фазовых переходов в термодинамике и в системе нагреватель – кипящая жидкость.
2. Фазами (в синергетическом смысле) следует считать режимы кипения или их сочетания на двух нижних ветвях диаграмм стабильности.
3. Функционал Ляпунова и диаграмма стабильности, на основе которых рассчитывается критерий устойчивости фаз, дают количественное описание устойчивости режимов кипения.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований, грант №06-08-00142а.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Kovalev S.A. An investigation of minimum heat fluxes in pool boiling of water // Int. J. Heat Mass Transfer. 1966. V.9. P.1219-2226.
2. Петухов Б.С., Генин Л.Г., Ковалёв С.А., Соловьёв С.Л. Теплообмен в ядерных энергетических установках. М.: Изд. МЭИ, 2003. 548с.
3. Кириллин В.А., Сычёв В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. М.: Энергоатомиздат, 1983. 416с.
4. Гельфанд И.М., Фомин С.В. Вариационное исчисление. М.: Гос.изд.физ.-мат.лит., 1961. 228с.

5. **Ковалёв С.А., Усатиков С.В.** Оценка устойчивости режимов кипения с помощью диаграмм стабильности // ТВТ. 2003. Т.41. №1. С.77-88.
6. **Ковалёв С.А., Усатиков С.В.** Описание устойчивости фаз в термодинамике и в системе «нагреватель- кипящая жидкость» // Тр.IV Росс.национ.конф. по теплообмену: Т.1. Пленарные и общие проблемные доклады.- М.: Изд.дом МЭИ, 2006. – с.68-74