

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.050>

УДК 532.529: 536.24 536.423

**В.В. Панин, Ф.А. Кривошей, А.А. Сємин**

Государственный университет инфраструктуры и технологий, Киев

E-mail: seudme.duit@gmail.com

## **Статистический метод обработки экспериментальных данных о кипении водных растворов полимеров**

*Представлено академиком НАН Украины А. А. Халатовым*

*На основе статистического подхода, адекватного стохастическому характеру кипения, реконструированы явления самоорганизации, связанные с упорядоченными периодическими изменениями (автоколебаниями) гидродинамического и теплового режимов при кипении закалочных сред — водных растворов полимеров.*

**Ключевые слова:** водный раствор, полимер, кипение, закалочная среда.

При движении неньютоновских жидкостей (полимеров, расплавов парафинов и др.) в ротационном вискозиметре и истечении их из капилляров были обнаружены и исследованы авто- и стохастические колебания, связанные, в частности, с упорядоченным изменением касательных напряжений [1–3]. Если пренебречь эффектами диссипации, то эти колебания представляют собой гидродинамические адиабатные процессы самоорганизации, связанные с подводом к системе механической энергии. Использование в технологии термообработки металлов в качестве закалочных сред водных растворов различных полимеров определяет интерес к их гидродинамическому и тепловому поведению при термическом воздействии на них. Оказалось, что при определенных условиях в водных растворах полимеров возникают взаимосвязанные гидродинамические и тепловые процессы, сочетающие в себе черты не только стохастического, но и упорядоченного поведения. Так, при погружении стальных образцов, нагретых до температур 1073–1173 К, в водные растворы полимеров с определенной концентрацией происходит ударное поверхностное вскипание, на фоне которого развиваются затухающие периодические изменения гидродинамических и тепловых режимов при кипении. При этом гидродинамические автоколебания отождествляются с периодическими макроскопическими изменениями гидродинамической обстановки на поверхности, обусловленными критическими явлениями перехода от пленочного к пузырьковому кипению. В отличие от чисто гидродинамических явлений самоорганизации, связанных только со структурными изменениями полимеров, для термического воздействия на них характерно сложное взаимное влияние гидродинамики и теплообмена, отягощенное термодеструкцией. При этом практически единственной доступной для измерений величиной является температура на поверхности и внутри охлаждаемого металлического об-

© В.В. Панин, Ф.А. Кривошей, А.А. Сємин, 2018

разца. Ранее экспериментально наблюдаемые колебания температуры на поверхности образцов, охлаждаемых в водных растворах полимеров, как правило, ассоциировались с ошибками ее измерений. Это в какой-то мере объяснимо, если учесть стохастический характер кипения, высокие скорости охлаждения (до 200 К/с) и несовершенство методов измерений. Корректное экспериментальное доказательство достоверности колебаний температуры после ударного вскипания водных растворов полимеров, по-видимому, впервые было получено в [4]. Путем многократных измерений электропроводности  $G$  пристенного слоя жидкости (пара) установлено, что колебания во времени температуры поверхности  $T$  коррелируют с колебаниями электропроводности и адекватны определенным периодическим процессам на поверхности образцов. Авторы [4] объясняют периодический характер изменения  $G(t)$  и  $T(t)$  внезапным переходом от пленочного кипения к пузырьковому, после чего возникает новая фаза пленочного кипения, причем такой процесс может повторяться многократно. Однако методика экспериментальных исследований [4] не позволяет получить количественные характеристики автоколебаний.

Хотя гидродинамические уравнения могут иметь решения с чисто статистическими свойствами [5], система уравнений взаимосвязанных процессов теплопереноса при кипении водных растворов полимеров на поверхности остается незамкнутой. Причиной этого является отсутствие аналитического описания критических явлений перехода пленочного кипения в пузырьковое и сопутствующей ему неустойчивости. Даже при наличии одной фазы кипения (развитого пузырькового или пленочного) система уравнений теплопереноса не дает адекватного гидродинамического описания спонтанных процессов образования и схлопывания ансамбля пузырьков, метастабильного состояния паровой пленки, развития и затухания автоколебаний с учетом структурных изменений полимеров и термодеструкции. Поэтому целесообразен интегрированный подход к оценке явлений самоорганизации, который, учитывая стохастическую природу кипения, давал бы возможность получить количественные оценки автоколебаний. Функциональной зависимостью, позволяющей в рамках статистического подхода реконструировать тепловую и гидродинамическую ситуации, характерные для пленочного и пузырькового кипения водополимеров, является временная зависимость плотности теплового потока  $q(t)$  на поверхности образца. Динамика характеристики  $q(t)$  содержит интегрированную информацию о взаимосвязанных гидродинамических и тепловых процессах на поверхности, структурных изменениях и позволяет идентифицировать гидродинамические автоколебания при кипении.

Статистический метод реконструкции тепловых автоколебаний по экспериментальным температурам заключается в следующем. При допущениях об одномерности температурного поля в среднем по высоте сечения образца и постоянстве удельной теплоемкости приближенная функция плотности теплового потока на поверхности кипения определяется из уравнения нестационарной теплопроводности и имеет вид

$$q(R, t) = R^{-1} \int_0^R c_p \rho r \frac{\partial T}{\partial t} dr, \quad (1)$$

где  $r$ ,  $R$  — соответственно текущий и конечный радиусы цилиндра;  $c_p \rho$  — удельная объемная теплоемкость, которая вследствие слабой зависимости от температуры принята постоянной, равной среднеинтегральной в рассматриваемом диапазоне температур 375–1173 К.

Интегрируя выражение (1) по времени, получаем интегральное уравнение I рода относительно плотности теплового потока на поверхности  $q(R, t)$ :

$$\int_0^t q(R, t') dt' = R^{-1} c_p \rho \int_0^R r (T - T_n) dr, \quad (2)$$

где  $T_n(r)$  — начальное распределение температур. Известно, что задача определения функции  $q(R, t)$  из уравнения (2) некорректна, так как его решения неустойчивы относительно неточно заданной правой части, содержащей измеренные температуры. Для устранения некорректности используем статистический подход.

Специфические процессы поверхностного кипения водных растворов полимеров имеют явно выраженный статистический характер. Если учесть, что измеряемые температуры и время являются реализациями некоторых случайных процессов, то вследствие стохастичности эксперимента эти величины представимы в виде суммы осредненного и случайного слагаемых:  $T = \langle T \rangle + \delta T(t)$ ,  $t = \langle t \rangle + \delta t$ .

Рассмотрим функционал типа:

$$F = \int_0^t q(R, t') dt',$$

где  $q = -\lambda(\partial T / \partial r)$  — детерминированная функция;  $t$  — случайная, причем  $t = \langle t \rangle + \delta t$ ,  $\langle \delta t \rangle = 0$ , а корреляционная функция, как показано в [6], может быть описана гауссовским дельта-коррелированным процессом:

$$\langle \delta t_1, \delta t_2 \rangle = \sigma_t^2 \delta(t_1 - t_2), \quad (3)$$

где  $\sigma_t^2$  — дисперсия отсчета времени. Учитывая, что  $q = \langle q \rangle + \delta q(t)$ , статистически осредненный функционал  $F$  по реализациям случайных  $\delta t$ :

$$\langle F \rangle = \int_0^{\langle t \rangle} \langle q \rangle d\langle t' \rangle + \int_0^{\langle t \rangle} \langle q \delta t \rangle d\langle t' \rangle. \quad (4)$$

Расщепляя статистическую нелинейность  $\langle q \delta t \rangle$  по формуле Фурутцу–Новикова [7] с учетом корреляционной функции (3) и подставляя результат в (4), находим

$$\langle F \rangle = \int_0^{\langle t \rangle} \langle q \rangle d\langle t' \rangle + \sigma_t^2 \langle q \rangle. \quad (5)$$

Выражение (5) может быть получено также с помощью преобразования Лапласа случайной функции. Пусть  $q(t)$  — функция случайного аргумента с корреляционной функцией (3). В первом приближении интенсивность флуктуаций  $\delta t$ , соответствующих случайным ошибкам измерений, можно положить малой, тогда допустимо сохранить первые два члена разложения по  $\delta t$  экспоненты флуктуаций в преобразовании Лапласа:

$$q(s) = \int_0^{\infty} q(t) \exp(-st) dt.$$

В линейном приближении имеем

$$q(s) = \int_0^{\infty} (q + \delta q) \exp(-st)(1 + s\delta t) dt.$$

Осредняя это выражение по реализациям случайных  $\delta t$ , после преобразований получаем связь между изображениями детерминированной и осредненной случайной функции  $\langle q(s) \rangle$ :

$$q(s) = (1 + \sigma_t^2 s) q(s). \quad (6)$$

Соответствующая выражению (6) связь между оригиналами детерминированной и осредненной случайной функции имеет вид

$$\langle q(t) \rangle = \alpha \int_0^t q(t') \exp[-\alpha(t-t')] dt',$$

где  $\alpha = \sigma_t^{-2}$ . Из этого выражения следует, что при  $\sigma_t \rightarrow 0$  ( $\alpha \rightarrow \infty$ )  $\langle q(t) \rangle \rightarrow q(t)$ . Очевидно, что применив для нахождения среднего значения функционала  $F$  преобразование Лапласа случайной функции и связь (6), сразу получаем результат (5). Таким образом, преобразование Лапласа случайной функции эквивалентно процедуре статистического осреднения ее соответствующего функционала. Преобразование Лапласа случайной функции может быть обосновано следующим образом. Пусть  $\varphi(t) = \langle \varphi(t) \rangle + \delta\varphi(t)$  — случайная функция, рассмотрим ее функционал — преобразование Лапласа:

$$L[\langle \varphi \rangle + \delta\varphi] = \int_0^{\infty} (\langle \varphi \rangle + \delta\varphi) \exp(-st) dt,$$

где  $\exp(-st)$  — детерминированная функция. Разложим функционал  $L$  в функциональный ряд Тейлора [7] по функции  $\delta\varphi(t)$  в окрестности  $\delta\varphi \sim 0$ :

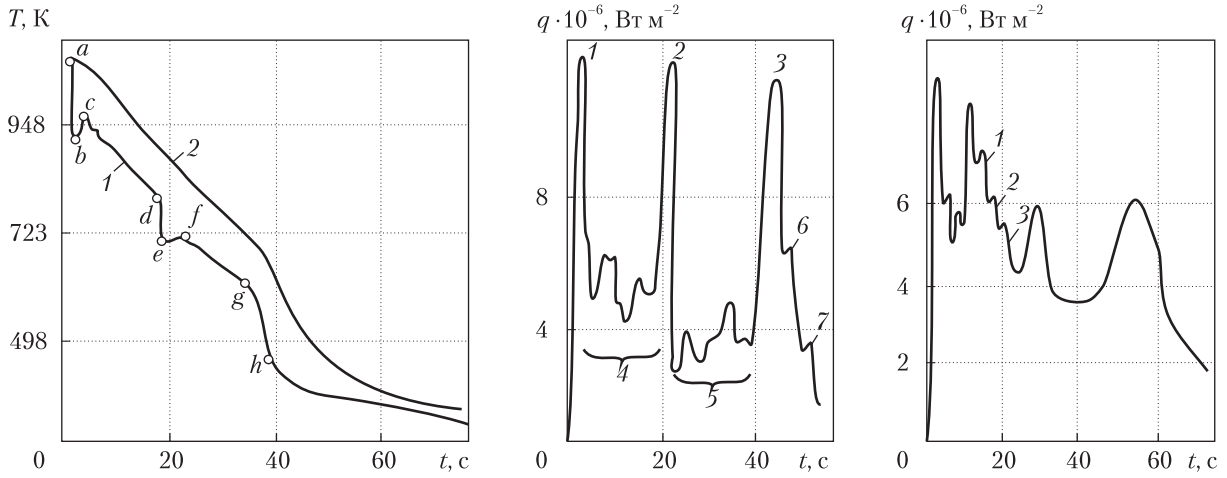
$$\begin{aligned} L[\langle \varphi \rangle + \delta\varphi] &= L[\langle \varphi \rangle] + \int_0^{\infty} \frac{\delta L[\langle \varphi(t) \rangle]}{\delta[\langle \varphi(t) \rangle]} \delta\varphi(t) dt + \\ &+ \frac{1}{2!} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{\delta^2 L[\langle \varphi \rangle]}{\delta[\langle \varphi(t_1) \rangle] \delta[\langle \varphi(t_2) \rangle]} \delta\varphi(t_1) \delta\varphi(t_2) dt_1 dt_2 + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

Поскольку  $\varphi \gg \delta\varphi \sim 0$ , в (7) можно ограничиться линейным членом разложения  $L$  по  $\delta\varphi$ . Тогда вычислив функциональную производную [7]  $\delta L[\langle \varphi \rangle] / \delta[\langle \varphi \rangle]$ , после преобразований получаем:

$$L[\langle \varphi \rangle + \delta\varphi] = L[\langle \varphi \rangle] + \int_0^{\infty} t \delta\varphi \exp(-st) dt. \quad (8)$$

Статистическое осреднение последнего интеграла в (8) приводит к следующему выражению:

$$L[\langle \varphi \rangle + \delta\varphi] = L[\langle \varphi \rangle] + \int_0^{\infty} \langle \delta t \varphi \rangle \exp(-st) dt.$$



**Рис. 1.** Временная зависимость температуры на поверхности (1) и в центре (2) образца при кипении водного раствора полиэтиленоксида (концентрация 0,3%)

**Рис. 2.** Плотность теплового потока на поверхности образца при кипении водного раствора полиэтиленоксида (концентрация 0,3%)

**Рис. 3.** Плотность теплового потока на поверхности образца при кипении водного раствора полиэтиленоксида (концентрация 1%)

Полагая, что распределение случайной величины  $\delta t$  имеет гауссовский характер с дисперсией  $\sigma^2$ , после осреднения имеем:

$$L[\langle \varphi \rangle + \delta \varphi] = L[\langle \varphi \rangle] + \sigma^2 \int_0^\infty \left\langle \frac{d\varphi}{dt} \right\rangle \exp(-st) dt.$$

Последнее выражение можно переписать в виде  $\varphi(s) = (1 + \sigma^2 s) \langle \varphi(s) \rangle$ , идентичном (6). Хотя преобразование Лапласа случайной функции включает в себя преобразование детерминированной функции как частный случай (при  $\sigma^2 = 0$ ), в общем случае оно применимо только для линейных операторов. Однако для некоторых типов уравнений в частных производных (в частности, для уравнения Бюргерса) преобразование Лапласа случайной функции при статистическом осреднении позволяет свести нелинейность типа  $\varphi^2(x, t)$  к виду  $\langle \partial \varphi / \partial x \rangle^2$  и последующем интегрировании по  $x$  – к квазилинейностям типа  $\varphi \varphi'_x, \varphi \varphi''_x$ .

Применяя полученные результаты к уравнению (2), получаем интегральное уравнение II рода для осредненного значения функции  $\langle q \rangle$ :

$$\sigma_t^2 \langle q \rangle + \int_0^t \langle q \rangle dt' = R^{-1} c_p \rho \int_0^R r (\langle T \rangle - T_n) dr, \tag{9}$$

решение которого

$$\langle q \rangle = R^{-1} c_p \rho \alpha \left[ \int_0^R r (\langle T \rangle - T_n) dr - \alpha \int_0^t \int_0^R r (\langle T \rangle - T_n) \exp[-\alpha(t-t')] dr dt' \right] \tag{10}$$

устойчиво относительно возмущенной правой части. С целью оценки устойчивости и точности расчетного выражения (10) проведен численный эксперимент по восстановлению функции  $\langle q \rangle$ . Для этого в тестовой задаче точные исходные данные по  $T(t)$  возмущались добавлением псевдослучайных нормально распределенных чисел с различными стандартами ( $\delta_t = 0,05 \div 0,25$ ), моделирующих ошибки измерений. Результаты восстановления показали, что наибольшим относительным “ошибкам измерений” 0,02–0,06 соответствуют относительные погрешности восстановления порядка 0,06–0,11, что можно считать приемлемым для обработки опытных данных.

Анализ и обработка опытных данных выполнены следующим образом. Выражение (10) было использовано для восстановления величины интенсивности теплообмена по экспериментальным температурам, полученным при кипении водного раствора полиэтиленоксида с концентрацией 0,3 % на поверхности цилиндрического образца из стали Х18Н9Т (рис. 1). Крупномасштабные периодические флуктуации  $abc$ ,  $def$ ,  $gh$  температуры поверхности (кривая 1) при кипении водного раствора полимера устойчиво воспроизводились в многократных опытах (кривая 2 – центр образца). Аномальные (по сравнению с дистиллированной водой) повышения (“забросы») температуры  $bc$  и  $ef$  на рис. 1 связаны с гидродинамическим (и соответственно тепловым) запиранием доступа охлаждающей среды к поверхности вследствие образования на ней паровой пленки. Участки  $cd$  и  $fg$  кривой 1 соответствуют явлению повторного смачивания и мелкомасштабных флуктуаций температуры на фоне монотонного охлаждения. Характерно, что величина “заброса» во втором цикле ( $ef$ ) меньше, чем в первом ( $bc$ ) и исчезает в третьем ( $gh$ ).

На рис. 2 приведены результаты восстановления функции  $\langle q(t) \rangle$  по опытным данным, показанным на рис. 1. Полученная зависимость  $\langle q(t) \rangle$  имеет явно выраженный периодический характер, причем интенсивность потока в моменты времени, далекие от начального (пики 2, 3), может достигать значений, характерных для начала процесса автоколебаний (пик 1). Пики интенсивности 1–3 соответствуют последовательным фазам развитого пузырькового кипения, которое вследствие схлопывания пузырьков переходит в фазу пленочного кипения (зоны 4, 5). Среднемасштабные флуктуации в этих зонах связаны с метастабильным состоянием паровой пленки накануне ее разрушения (повторного смачивания) и перехода к следующей фазе развитого пузырькового кипения. В результате восстановления функции  $\langle q(R, t) \rangle$  обнаружен эффект высокочастотных мелкомасштабных флуктуаций (6, 7) на нисходящей ветви  $\langle q \rangle$ . Такой характер изменения интенсивности, при котором ветвь крупномасштабной флуктуации является носителем мелкомасштабных флуктуаций, можно объяснить спонтанными циклическими процессами схлопывания и образования ансамбля пузырьков при переходе к фазе пленочного кипения, Автоколебания, связанные с периодическими изменениями гидродинамической обстановки на поверхности вследствие смен фаз кипения (пленка  $\leftrightarrow$  пузырьки), устойчиво воспроизводятся при кипении водных растворов полиэтиленоксида с концентрацией 1 % (рис. 3, мелкомасштабные флуктуации 1–3),

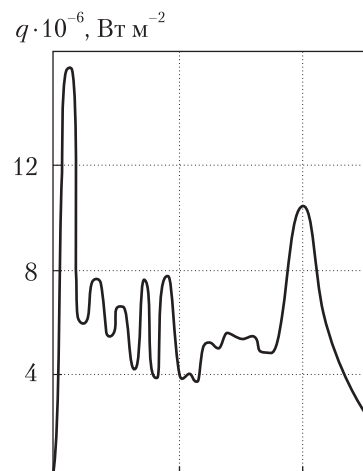


Рис. 4. Плотность теплового потока на поверхности образца при кипении водного раствора полиакриламида (0,2 %) и полифосфата (1 %)



растворов 0,2 % полиакриламида с добавлением 1 % полифосфата (рис. 4), натрийцеллюлозы. Данные киносъемок, подтверждающие периодичность смены ламинарного и турбулентного режимов кипения [4], позволяют предположить возможность описания таких переходов на основе модели удвоения периодов (хотя она не является их необходимым условием). Однако анализ результатов численной реконструкции автоколебаний не подтверждает гипотезу о том, что переходные кризисные явления смены фаз могут реализовываться по сценарию Фейгенбаума путем удвоения периода автоколебаний [5]. Ранее было установлено, что температурные колебания на поверхности, как правило, наблюдаются при кипении слабых растворов солей и полимеров. В [8] выдвинута качественная гипотеза о том, что эти колебания обусловлены периодическими изменениями критического значения  $q$ . Если принять эту гипотезу, то можно допустить следующий механизм колебаний: при кипении водных растворов полимеров на металлической поверхности образуется тонкая пленка полимерных продуктов, в результате чего критическое значение  $q$  возрастает и паровая пленка разрушается. При этом жидкость смачивает поверхность, смывая полимерную пленку и понижая критическое значение  $q$ . Вновь возникает пленочное кипение, затем пленка разрушается и наступает повторное смачивание. Такой циклический процесс продолжается до тех пор, пока значение  $q$  не понизится до критического, соответствующего чистой поверхности. Однако результаты восстановления функции  $\langle q(t) \rangle$  для различных растворов полимеров показали, что при повышении их концентрации, несмотря на образование на поверхности пленки полимерных продуктов, автоколебания отсутствуют. В частности, зависимость  $\langle q(t) \rangle$  для водного раствора полиакриловой кислоты с концентрацией 2,1 % качественно близка к зависимости  $q(t)$  для дистиллированной воды, имеющей один максимум при ударном вскипании. Таким образом, объяснение механизма автоколебаний на основе гипотезы о периодическом разрушении пленки полимерных продуктов (повторном смачивании) не вполне адекватно рассматриваемому явлению. По-видимому, механизм автоколебаний обусловлен более сложным взаимодействием гидродинамических и тепловых факторов и связан также со структурными изменениями полимеров.

Таким образом, колебания температуры на поверхности адекватны реальным периодическим процессам гидродинамической и тепловой самоорганизации при поверхностном кипении водных растворов полимеров. Необоснованное сглаживание экспериментальных температур на поверхности кипения приводит не только к существенным количественным ошибкам при оценке интенсивности теплообмена, но и к потере информации об упорядоченном гидродинамическом и тепловом поведении кипящих водных растворов полимеров.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бувевич Ю.А., Леонов А.И. Автоколебания в куэттовском течении несжимаемой максвелловской жидкости. *Журн. прикл. механики и техн. физики*. 1966. № 2. С. 103–107.
2. Карякин А.В., Леонов А.И. Об автоколебаниях при истечении полимерных расплавов из капилляра. *Журн. прикл. механики и техн. физики*. 1968. № 3. С. 110–115.
3. Ахатов И.Ш., Хасанов М.М., Хусаинов И.Г. Авто- и стохастические колебания в гидродинамике неньютоновских жидкостей. *Прикл. матем. и механика*. 1993. 57. № 1. С. 71–75.
4. Тензи Г.М., Стицельбергер-Якоб П. Влияние повторного смачивания на процессы закалки. *Прикл. теплотехника*. 1989. 11. № 4. С. 57–63.
5. Фейгенбаум М. Универсальность в поведении линейных систем. *Успехи физ. наук*. 1983. 141 Вып. 2. С. 343–350.

6. Гречаный О.А., Кривошей Ф.А. Обратные задачи нестационарной теплопроводности на основе стохастической аппроксимации уравнения переносом. *Докл. АН УССР. Сер. А.* 1989. № 12. С. 69–70.
7. Кляцкин В.И. Стохастические уравнения и волны в случайно-неоднородных средах. Москва: Наука, 1980. 336 с.
8. Яшнов В.И. Влияние смачиваемости поверхности нагрева на кризис кипения. Сб. научн. тр. ЦКТИ. Ленинград, 1965. Вып. 53. С. 78–82.

Поступило в редакцию 25.10.2017

#### REFERENCES

1. Buyevich, Y. A., Leonov, A. I. (1966). Self-oscillations in the Couette flow of an incompressible Maxwell liquid. *Zhurn. prikl. mehaniki i tehn. Fiziki*, No. 2, pp. 103-107 (in Russian).
2. Karyakin, A. V. & Leonov, A. I. (1968). Self-oscillations during the expiration of polymer melts from a capillary. *Zhurn. prikl. mehaniki i tehn. Fiziki*, No. 3, pp.110-115 (in Russian).
3. Ahatov, I. S., Hasanov, M. M. & Husainov, I. G. (1993). Auto- and stochastic oscillations in the hydrodynamics of non-Newtonian fluids. *Prikl. matem. i mehanika*, 57. No.1, pp. 71-75 (in Russian).
4. Tenzi, G. M. & Stizelberger-Yakob, P. (1989). The effect of rewet on quenching processes. *Prikl. teplotekhnika*, 11, Iss. 4, pp. 57-63 (in Russian).
5. Feygerbaum, M. (1983). Versatility in the behavior of linear systems. *Uspehi fiz. nauk*, 141. Iss. 2, pp. 343 (in Russian).
6. Grechanyi, O. A. & Krivoshey, F. A. (1989). Inverse problems of non-stationary heat conduction on the basis of stochastic approximation of the transport equation. *Dokl. AN USSR, A*, No. 12, pp. 69-70 (in Russian).
7. Klyatzkin, V. I. (1980). Stochastic equations and waves in randomly inhomogeneous media. Moscow: Nauka (in Russian).
8. Yashnov, V. I. (1965). Influence of the wettability of the heating surface on the boiling crisis. *Sb. nauchn. tr. ZKTI, Leningrad*, Iss. 53, pp. 78-82 (in Russian).

Received 25.10.2017

*V. V. Panin, F. A. Krivoshey, O. A. Somin*

Державний університет інфраструктури та технологій, Київ  
E-mail: seudme.duit@gmail.com

#### СТАТИСТИЧНИЙ МЕТОД ОБРОБКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ ПРО КИПІННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕРІВ

На основі статистичного підходу, адекватного стохастичному характеру кипіння, реконструйовані явища самоорганізації, пов'язані з впорядкованими періодичними змінами (автоколиваннями) гідродинамічного і теплового режимів при кипінні гартівних середовищ – водних розчинів полімерів.

**Ключові слова:** водний розчин, полімер, кипіння, закалювальне середовище.

*V. V. Panin, F. A. Krivoshey, O. A. Somin*

State University of Infrastructure and Technologies, Kiev  
E-mail: seudme.duit@gmail.com

#### STATISTICAL METHOD FOR THE PROCESSING OF EXPERIMENTAL DATA ON THE BOILING OF AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYMERS

Based on the statistical approach adequate to the stochastic nature of the boiling, the phenomenon of self-organization associated with ordered periodic changes (self-vibrations) of the hydrodynamic and thermal regimes during the boiling of aqueous solutions of polymers as the quenching media is reconstructed.

**Keywords:** water solution, polymer, boiling, quenching medium.