

С.Г. Орловська, Ф.Ф. Карімова, М.С. Шкоропадо

Дослідження впливу електричного поля на плавлення октадекану

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна, вул. Дворянська, 2,
65082, e-mail:svetor25@gmail.com*

Розроблено нову методику вивчення кінетики плавлення частинки октадекану. Розроблено фізико-математичну модель теплообміну краплі з оточуючим середовищем. Розраховані значення часу плавлення добре узгоджуються з експериментальними даними. Досліджено вплив електростатичного поля на кінетику плавлення парафіну. Встановлено, що в присутності поля напруженістю 82 кВ/м час плавлення збільшується майже удвічі. До того ж спостерігається обертання твердого ядра у розплаві, що є проявом ефекту Квінке. Вивчено еволюцію форми краплі впродовж фазового перетворення. Доведено, що спочатку витягнута частинка поблизу точки плавлення приймає майже сферичну форму, а потім знову витягується під дією сили тяжіння. Цей факт пояснюється немонотонною температурною залежністю коефіцієнту поверхневого натягу, та свідчить про наявність проміжного стану – так званої ротаційної фази. Таким чином, доведена можливість керування процесом плавлення за допомогою електричного поля.

Ключові слова: октадекан, крапля, тепломасообмін, швидкість плавлення, електричне поле.

Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Характеристики плавлення парафінів і індивідуальних алканів необхідно знати для впровадження нових технологій. Насамперед, це розробка легкоплавких палив для гібридних двигунів, а також використання нових альтернативних палив, оскільки час плавлення частинки визначає час індукції запалення. Крім того, у зв'язку із зростанням цін на всі види викопного палива гостро стоїть завдання широкого використання енергії сонця, а також енергозбереження в промисловості і комунальному господарстві. Частково цю задачу можна вирішити за рахунок акумулювання сонячної енергії і теплових викидів для використання в нічний час. В якості робочого тіла термоакумуляторів використовуються легкоплавкі речовини з високою теплою плавлення.

Як відомо, нормальні алкани, від октадекана $C_{18}H_{38}$ до пентатриоконтана $C_{35}H_{72}$, характеризуються відносно низькими температурами переходу в рідкий стан ($26 \div 65$ °C) і в той же час високими значеннями прихованої теплоти плавлення і ентальпії (теплоти згорання). Поєднання даних властивостей з хімічною інертністю при нормальних

умовах визначає широкий спектр можливих пропозицій до використання. По-перше, парафін розглядається як екологічно чисте паливо для гібридних ракетних двигунів, по-друге, він може використовуватися як матеріал з фазовим переходом для акумулювання тепла. Тому необхідно знати характеристики плавлення і можливості управління цим процесом.

Раніше дослідження фазових перетворень в дисперсних системах обмежувалися атмосферними явищами – це замерзання водяних крапель і плавлення крижаних частинок. Однак в останні роки помітно активізувалися дослідження фазових переходів «тверде тіло-рідина» алканів, у тому числі октадекана. Опубліковано результати досліджень плавлення октадекана в мезопорах, мікрокапсулах або в прозорих боксах, тобто в умовах, близьких до експлуатаційних. Так в роботі [1] експериментально досліджено плавлення октадекана, поміщеного в ємність 100 x 60 x 50 мм. Автори фотографували межу розділу твердого октадекана і розплав, потім знаходили залежність частки розплаву від часу. Встановлено, що природна конвекція істотно впливає на форму інтерфейсу. Ефект виражений при великих значеннях числа Стефана.

Необхідно відзначити такі особливості плавлення

Table 1

Physical properties of n-octadecane, T = 298 K

Phase	Фаза	r , кг/м ³	I , Вт/м*К [2], [3]	C_p , Дж/(моль*К)	S , н/м
Solid	тверда	814	0.3	485.6	–
Liquid	рідка	774	0.16	564 (300K)	$27.8 \cdot 10^{-3}$

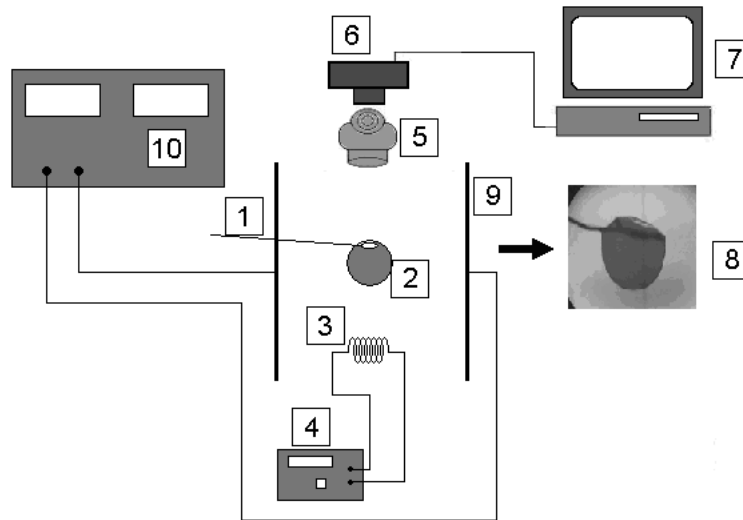


Fig. 1. Block diagram of the experimental stand: 1 –the wolfram suspension; 2 - drop of wax; 3 –thenichromespiral; 4 - Power Supply spiral; 5 - lens of microscope; 6 - digital camera; 7- computer; 8 - picture of drops; 9 - flat capacitor; 10 - High-voltage source.

алканів. Насамперед, це зміна основних теплофізичних властивостей, таких як густина, теплопровідність, теплоємність (таблиця 1), коефіцієнт заломлення, діелектрична проникність. Встановлено, що плавлення нормальних алканів є складним процесом, який включає ряд проміжних станів: перекристалізація, передплавлення (pre-melting). Стан передплавлення деякі дослідники розглядають як окрему, так звану, ротаційну фазу (rotator (R) phase). Ця фаза є нестабільною, її важко спостерігати та вивчати, тому існують різні думки що до її структури та властивостей [2, 3].

У роботі [4] запропоновано механізм створення проміжної фази при плавленні ламелярних кристалів. Автори вважають, що утворення цієї фази пов'язано з наявністю у кристалічній ґратці дефектів – порожнин, поздовжні розміри яких близькі до довжини ланцюга молекули, а поперечні – до відстані між цими молекулами. У процесі плавлення порожнини заповнюються неупорядкованою речовиною, що створюється з оточуючих молекул. Таким чином, проміжна фаза є двокомпонентною системою, яка складається з твердої та рідкої фаз, завдяки чому вона є більш щільною.

В якості об'єкта досліджень був обраний н-октадекан ($C_{18}H_{38}$). По-перше, він є основним компонентом найбільш широко використовуваних сумішей алканів, по-друге, октадекан вважається перспективним матеріалом для забезпечення стабільного температурного режиму на борту космічних кораблів, необхідного для надійної роботи електроніки і комфорту екіпажу [5]. У цьому випадку

досить висока вартість чистого октадекана компенсуються наступними перевагами: відносно невелике об'ємне розширення при плавленні (11 %), висока прихована теплота плавлення $205,87 \text{ МДж/м}^3$, висока стабільність характеристик.

Дана робота присвячена дослідженню кінетики плавлення краплі алкана – октадекана та впливу електричного поля на процес і характеристики плавлення.

I. Експериментальні дослідження та їх обговорення

Експериментальний стенд та методика досліджень.

Для досліджень кінетики плавлення модернізовано експериментальний стенд, який було створено раніше для досліджень процесів горіння [6]. Схему стенду наведено на рисунку 1.

Крапля парафіну (2) підвішувалася на підвіс (1) і поміщалася в нагріте повітряне середовище. Повітря нагрівалося від розжареної ніхромової спіралі (3), підключеної до джерела живлення (4). Процес плавлення краплі реєструвався цифровою камерою (6) крізь об'єктив мікроскопу (5). У режимі реального часу інформація з цифрової камери надходила на персональний комп'ютер (7). Крапля знаходилася між обкладками конденсатора (9), зарядженого від високовольтного джерела напруги (10).

Обробку послідовних цифрових зображень крапель здійснювали із використанням

інструментарію Image Processing ToolBoxпакету MatLab.

У попередніх дослідженнях процесів випаровування та горіння крапель парафінов, кінетика яких описується законом Срезневського, ми використовували загальну методику: зміну розмірів краплі реєстрували відеокамерою; шляхом комп'ютерної обробки зображень визначали еквівалентний діаметр краплі у послідовні моменти часу $d_{eq}(t)$; будували графік залежності $d_{eq}^2(t)$ та по нахилу лінійної частини графіку визначали сталу швидкості випарування або горіння [6]. Для вивчення процесу плавлення октадекана ми застосували наявний експериментальний пристрій та розроблену методику обробки зображень. Оскільки плавлення октадекана супроводжується об'ємним розширенням (11%), то можна діагностувати процес плавлення за зростанням розміру краплі. Для визначення часу плавлення краплі ми знаходили значення її еквівалентного діаметру та будували графік $d_{eq}(t)$.

Для кількісного аналізу форми краплі ми ввели коефіцієнт форми як відношення максимального вертикального розміру на зображенні краплі до максимального горизонтального розміру. Таким чином до процедури обробки зображення ми додали операції визначення поперечного та повздовжнього розмірів, а потім знаходили їх відношення r . Для

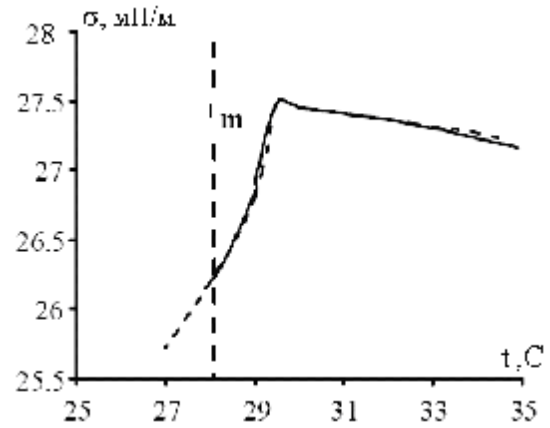


Fig. 2. Changing the surface tension octadecane near the melting point [8].

краплі сферичної форми коефіцієнт форми $r = 1$.

Еволюція форми краплі.

Форма краплі визначається в нерухомому середовищі співвідношенням сили тяжіння і сили поверхневого натягу. Тому аналіз форми краплі використовують для визначення коефіцієнта поверхневого натягу розплавів металів та полімерів. Відомо, що коефіцієнт поверхневого натягу октадекана поблизу температури плавлення змінюється немонотонним чином, проходячи через

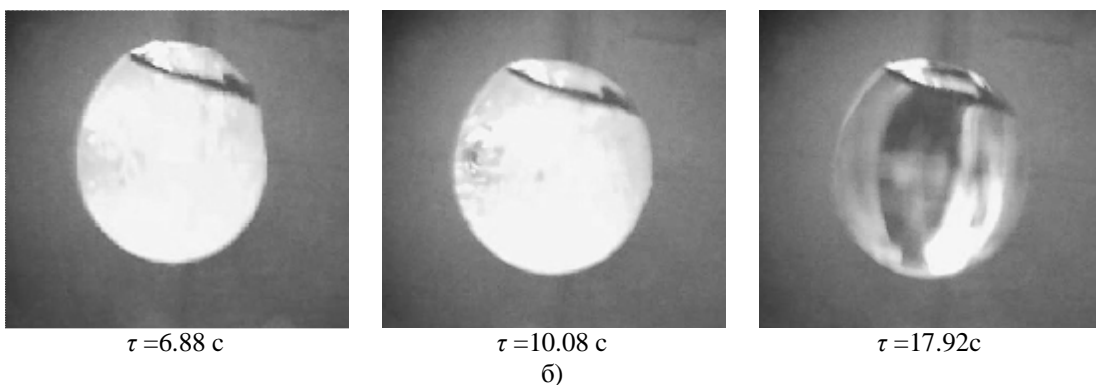
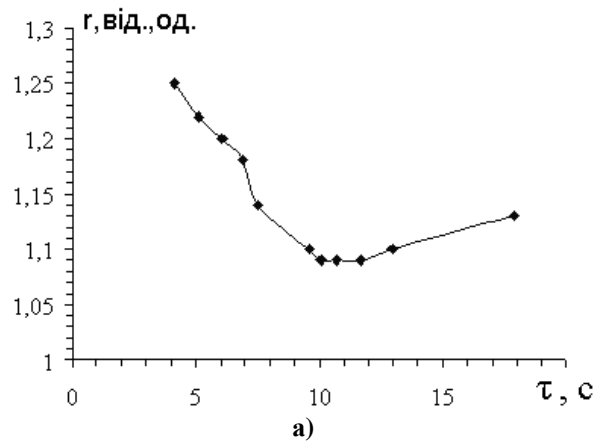


Fig. 3. Evolution of the form of drop lets with aninitial equivalent diameter $d = 2.35$ mm during melting: a) change of the form factor drops during melting, and b) the image of drop at different stages of melting.

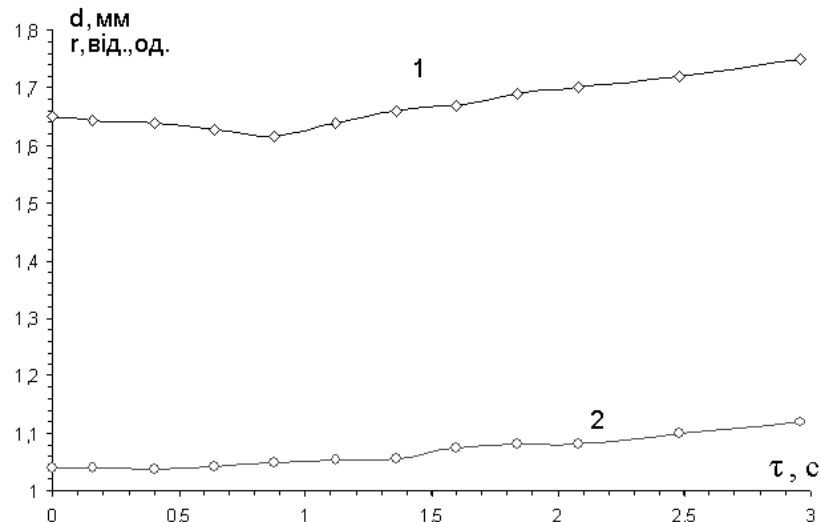


Fig. 4. Evolution of the size and form droplets with an initial equivalent diameter $d = 1.64$ mm in the process of melting, 1- $d(\tau)$, 2- $r(\tau)$. $T_g = 723$ K.

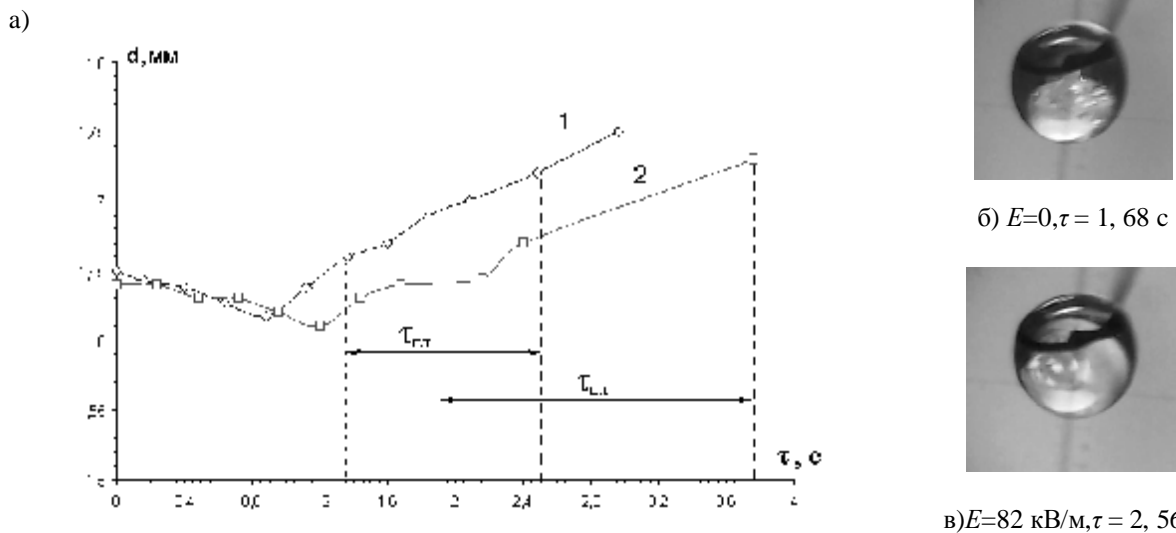


Fig. 5. The influence of electric field dependence on dependence of the $d(\tau)$ of drops octadecane in the process of heating and melting. $D = 1.64$ mm, $T_g = 723$ K. 1- $E = 0$, 2- $E = 82$ kV / m.

максимум (рис. 2). Даний локальний максимум відповідає метастабільній ротаційній фазі [8]. Аналіз еволюції форми краплі в процесі плавлення дозволяє виділити цю стадію як візуально, так і за графіком зміни коефіцієнта форми краплі r , який ми визначили як відношення максимального розміру по вертикалі і по горизонталі. На рис. 3 приведено графік залежності коефіцієнта форми від часу плавлення. Вихідна частинка октадекана, що утворилася при застиганні краплі розплаву, є витягнутою ($r = 1,25$). У процесі плавлення форма краплі наближається до сферичної, досягаючи мінімального значення при $r = 1,1$, яке залежить від розміру краплі. Далі при $r > 1,2$ крапля знову перетворюється на витягнуту.

Можна бачити, що наш експериментальний графік добре узгоджується з залежністю $\sigma(t)$. Локальний мінімум на залежності $r(t)$ відповідає максимуму на залежності $\sigma(t)$. Ми можемо зробити висновок, що крапля октадекана знаходиться в метастабільній фазі в інтервалі часу з дев'ятої по дванадцяту секунди, при цьому її температура

становить близько 30°C .

Якщо частинка відносно невелика, вона від початку є майже сферичною, і зберігає форму при плавленні, але з часом поступово витягується, відповідно збільшується коефіцієнт r . На рис. 4 наведено часові залежності еквівалентного діаметру та коефіцієнту r для краплини з початковим діаметром 1,64 мм.

Спочатку $r = 1,04$, потім коефіцієнт монотонно зростає і сягає значення 1,12 (крива 2). Але графік $d_{eq}(t)$ має локальний мінімум (крива 1), який не пов'язаний зі зміною форми краплі. Ми пояснюємо цей факт перебудовою триклинної кристалічної структури в гексагональну [9]. Як відомо, остання характеризується більш щільним пакуванням. Потім впродовж значного відрізка часу спостерігається повільне зростання діаметру краплі.

Вплив електричного поля.

Як було зазначено вище, важливим завданням є управління процесом плавлення. Тому було

досліджено вплив постійного електричного поля ($E=82$ кВ/м) на швидкість плавлення краплі октадекана. Крапля на підвісі з тонкої вольфрамової нитки містилася в полі плоского конденсатора, нагрівання повітря здійснювали ніхромового спіраллю. Встановлено, що в електричному полі час плавлення (τ_{m1}) збільшується майже в два рази (рис. 5,а). Процес плавлення змінюється якісно: тверда фаза являє собою компактне ядро з чіткими межами, яке обертається (рис. 5,в). За відсутністю електричного поля нерозплавлений залишок має менш щільну структуру і дещо розмиті межі (рис. 5,б).

Вплив електричного поля на швидкість плавлення можна пояснити термодіелектричним ефектом, який полягає в появі різниці потенціалів на межі розділу твердої і рідкої фаз при плавленні або кристалізації діелектриків. Хоча ця різниця потенціалів невелика: $\sim 0,3 \div 0,7$ В, напруженість поля може досягати значної величини ($300 \div 700$ В/см), з урахуванням малої товщини подвійного електричного шару на границі розділу фаз (за нашою оцінкою 10 мкм). За нашими оцінками, напруженість зовнішнього поля порівнянна з напруженістю поля подвійного електричного шару. Обертання твердого ядра є приватним випадком ефекту Квінке [7] – спонтанне обертання маленьких сферичних і циліндричних тіл в рідкому діелектрику під дією сильного електричного поля. Ймовірно, частина теплової енергії переходить в енергію обертального руху твердого ядра, що уповільнює процес плавлення.

Фізико-математичне моделювання процесу плавлення частинки парафіну

Розглянемо тепломасообмін частинки парафіну, яка вноситься в нагріте газове середовище. Теплообмін частинки парафіну з навколишнім газом і зі стінками установки визначається законами Ньютона - Ріхмана і Стефана – Больцмана:

$$q_a = a(T_g - T) = \frac{I_g Nu}{d}(T_g - T), \quad (1)$$

$$q_w = es(T^4 - T_W^4), \quad (2)$$

де q_a, q_{rad} - відповідно густина конвективного та радіаційного теплових потоків, $Вт/м^2$; a - коефіцієнт тепловіддачі, $Вт/м^2 \cdot K$; I_g - коефіцієнт теплопровідності газу, $Вт/м \cdot K$; d - діаметр частинки парафіну, м; T, T_g, T_W - температура частинки, газу і стінок установки, К; Nu - критерій Нусельта, визначає умови теплообміну між частинкою і газом; e - коефіцієнт чорноти частинки.

При досягненні частинкою парафіну температури плавлення (T_m) відбувається перехід у рідкий стан. Тепловтрати на плавлення визначаються виразом:

$$q_m = \frac{L_m r}{6} \left(\frac{dh}{dt} \right), \quad (3)$$

де L_m - питома теплота плавлення, $Дж/кг$; r -

Table 2
Comparative analysis of the melting time of the octadecane particles of different diameters ($E = 0, T_g = 723$ K)

d, mm	τ_{melt}, c	
	Calculation	Experiment
1,64	0,82	0,88
1,96	1,14	1,2

густина парафіну в твердому стані, $кг/м^3$; $h = \frac{m_l}{m_b}$ -

частка речовини, що перейшла у рідкий стан; m_l, m_b - поточна маса рідкої фази і початкова маса твердої фази, кг.

При появі, у результаті плавлення, рідкої фази може відбуватися її випаровування. Швидкість випаровування краплі в дифузійному режимі визначається за першим законом Фіка :

$$W_{ev} = br_g n_{ps} = \frac{D_p Sh}{d} r_g n_{ps}, \quad (4)$$

де b - коефіцієнт масообміну, $м/с$; r_g - густина газу, $кг/м^3$; D_p - коефіцієнт дифузії пари парафіну в повітрі, $м^2/с$; Sh - критерій Шервуда.

Концентрацію насиченої пари октадекана біля поверхні краплі знайдемо, використовуючи рівняння Клапейрона-Клаузіуса:

$$n_{ps} = \frac{M_p P_a}{RT r_g} \exp \left(\frac{L_m}{R} \left[\frac{1}{T_{boil}} - \frac{1}{T} \right] \right), \quad (5)$$

де M_p - молярна маса парафіну; L_m - молярна теплота пароутворення, $Дж/моль$; P_a - атмосферний тиск, Па; T_{boil} - температура кипіння парафіну, К.

Тоді для густини теплового потоку, що витрачається на випаровування краплі, маємо:

$$q_{ev} = \frac{L_m D_p Sh P_a}{dRT} \exp \left[\frac{L_m}{R} \left(\frac{1}{T_{boil}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (6)$$

В записаних вище рівняннях врахуємо залежність густини та коефіцієнту теплопровідності газу від температури:

$$r_g = r_0 \left(\frac{T_0}{T_*} \right), \quad I_g = I_0 \left(\frac{T_*}{T_0} \right)^n, \quad T_* = \frac{T + T_g}{2}.$$

На основі запропонованих механізмів тепломасообміну запишемо закон збереження енергії для частинки парафіну в процесі її нагрівання у вигляді рівняння теплового балансу:

$$\frac{1}{6} cr d \frac{dT}{dt} = q_a - q_w - q_{ev} - q_m (T = T_m), \quad T(t=0) = T_b, \quad (7)$$

де c - питома теплоємність парафіна, $Дж/кг \cdot K$; T_b -

початкова температура частинки, К.

Так як в процесі плавлення температура частинки не змінюється ($dT/dt = 0$), то частка речовини, що перейшла у рідкий стан на момент часу τ знаходиться із рівнянь (7) і (3):

$$\frac{dh}{dt} = \frac{6}{L_m r d} (q_a - q_w - q_{ev})_{T_m} \cdot z, \quad (8)$$

де $z = 0$ при $T \neq T_m$; $z = 1$ при $T = T_m$ $0 \leq h \leq 1$.

Рівняння (8) дозволяє знайти час плавлення частинки парафіну при $h = 1$ (вся речовина розплавилася):

$$t_{nl} = \frac{L_m r d}{6} (q_a - q_w - q_{ev})_{T_m}^{-1}. \quad (9)$$

Виконана оцінка густин теплових потоків випромінюванням q_a та випаровуванням q_{ev} за температури плавлення октадекана ($T_f = 321,25 \text{ K}$)

показала, що ними можна знехтувати в порівнянні з густиною молекулярно - конвективного теплового потоку q_a . З урахуванням цього з рівнянь (9) і (1) отримуємо вираз для розрахунку часу плавлення частинки октадекану:

$$t_{nl} = \frac{L_m r d}{6} \left(\frac{I_g Nu}{d} (T_g - T_m) \right)^{-1} \quad (10)$$

У таблиці 2 наведено експериментальні та

розрахункові значення часу плавлення частинок октадекану для двох початкових діаметрів. Маємо добру згоду експериментальних та розрахункових даних.

Висновки

Розроблено метод аналізу зображень краплі октадекану у процесі її плавлення, який дозволяє визначити тривалість процесу, швидкість плавлення, оцінити вміст твердого залишку.

Вперше вивчено еволюцію форми краплі октадекану в процесі плавлення. Доведено, що крапля витягнутої форми у процесі плавлення стає більш сферичною, але потім знову витягується. Це пов'язано з немонотонною температурною залежністю коефіцієнта поверхневого натягу октадекана поблизу точки плавлення.

Отримано нові дані стосовно кінетики плавлення крапель октадекану різних початкових діаметрів; експериментальні значення часу плавлення добре узгоджуються розрахунковими.

Встановлено, що в присутності електричного поля спостерігається обертання твердого ядра в об'ємі розплаву внаслідок ефекту Квінке. До того ж у постійному електричному полі ($E = 82 \text{ кВ/м}$) суттєво зменшується швидкість плавлення, що призводить до збільшення часу плавлення крапель октадекану.

- [1] Y. Zhang, Z. Chen, Q. Wang, Q. Wu, Experimental Thermal and Fluid Science 6(2), 196 (1993).
- [2] C. Velez, M. Khayet, J.M. Ortiz de Zarate, Appl. Energy 143, 383 (2015).
- [3] R.W. Powell, A.R. Challoner, Wm.F. Seyer, Ind. Eng. Chem. 53(7), 581(1961).
- [4] L.Yu. Verhun, V.Ya. Chernyak, O.A. Nedybalyuk, S.H. Orlovskaya, F.F. Karimova, M.S. Shkoropado, Kosmichna nauka i tekhnolohiya 19(5), 63 (2013).
- [5] J.P. Collette, P. Rochus, R. Peyrou-Lauga, O. Pin, N. Nutal, J. Crahay, 63rd Int. Astronautical Congress. Materials and Structures Symposium. IAC-12,C2,8,5,x14815.
- [6] S.G. Orlovskaya, V.V. Kalinchak, M.S. Shkoropado, F.F. Karimova, V.Ya. Chernyak, O.Y. Vergun, Ukr. J. Phys. 59(4), 396 (2014).
- [7] Thomas B. Jones, IEEE Transactions on Industry Applications. IA-20 (4), 845 (1984).
- [8] Nobuo Maeda, Phase transitions of long-chained alkanes at interfaces. PhD thesis (ANU, 2001).
- [9] Amitesh Kumar, Subhansu Roy, Int. Journal of Thermal Sciences, 49(2), 397(2010).

S.G. Orlovskaya, F.F. Karimova, M.S. Shkoropado

A Study of Electric Field Effect on Melting of Octadecane

Odessa national I.I. Mechnikov's University, Dvoryanskaya, 2, Odessa 65082, Ukraine, svetor25@gmail.com

A new approach is developed to study melting kinetics of n-Octadecane. Modelling of heat transfer during the melting of solid particle is described. The calculation results are in good agreement with experimental data on melting duration. The effect of applied electric field on melting kinetics is studied. Almost twofold increase of melting time is found in an electric field of strength $E = 82 \text{ kv/m}$. In addition a rotation of a solid core inside a melt is observed, which is a manifestation of Quinke effect. A droplet shape evolution during phase transition is described. It is shown that initially elongated particle is almost spherical near the melting point and elongates again with the temperature rise. This shape evolution is explained by non-monotonous change of surface tension and is connected with rotational phase. Thus a possibility is shown to control a melting rate of normal alkanes using electric field.

Key words: n-Octadecane, droplet, heat transfer, melting rate, electric field.