

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СИЛЬНО ПЕРЕГРЕТОЙ ЖИДКОСТИ В РЕЖИМЕ ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО ВСКИПАНИЯ В ЧИСТОЙ СТЕКЛЯННОЙ ЯЧЕЙКЕ

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены соотношения классической теории гомогенного зародышеобразования, связывающие при постоянной температуре наклон изотерм логарифма среднего времени ожидания вскипания от давления на жидкость с работой образования критического зародыша и его объемом. На этой основе предложен критерий гомогенности вскипания перегретой жидкости.

Проведены измерения среднего времени ожидания вскипания *n*-гексана в чистой стеклянной ячейке по трем изотермам. Применение к результатам экспериментов сформулированного критерия показывают, что гомогенное зародышеобразование в рассматриваемой системе не реализуется, в том числе и на границе достижимого перегрева. Для расчета характеристик флуктуационного гетерогенного вскипания (работы образования разрушающей систему зародыша и его объема) использована формула Журкова, которая формально совпадает с формулой гомогенной теории при изменении обозначений и их интерпретации.

Экспоненциальный характер гистограмм, выявленный в процессе экспериментов, объяснен гетерогенным характером вскипания перегретой жидкости – сложение нескольких потоков зародышеобразования, связанных с флуктуационными поверхностными центрами, дает поток без последствия, близкий к простейшему.

1. ВВЕДЕНИЕ

Вскипание перегретой жидкости может происходить путем гомогенной нуклеации или благодаря активации флуктуационных центров. В обоих случаях основной причиной вскипания являются флуктуации, и это сильно затрудняет идентификацию механизмов вскипания. В качестве критериев вскипания того или другого типа естественно принять совпадение параметров перегретой жидкости (например, работы образования критического зародыша и его объема), вычисленных из результатов экспериментов, и полученных расчетом по теории. В первом случае такое сравнение легко осуществить, поскольку имеется классическая теория гомогенного зародышеобразования (ТГЗ) [1 – 5]. Во втором случае, при расчете параметров гетерогенного зародышеобразования, предложено пользоваться формулой Журкова, основанной на термофлуктуационной гипотезе прочности твердого тела [6]:

$$\tau = A \exp(-\gamma\sigma/kT). \quad (1)$$

Применительно к перегретым жидкостям, согласно [6], формулу (1) можно представить в следующем виде:

$$\tau = A \exp[-\gamma(p'' - p')/kT], \quad (2)$$

где предэкспоненциальный множитель A и γ – объем на одну структурную единицу, приводящую к флуктуационному разрушению системы, вычисляются из экспериментальных данных. Легко видеть, что формула (2) представляет собой результат классической теории зародышеобразования с несколько иной интерпретацией констант: $\gamma = (1/2)V_k$.

Существенно также, что формула (2) должна рассматриваться при постоянной температуре, а не при постоянстве давления, как обычно ставится эксперимент.

2. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ КЛАССИЧЕСКОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГОМОГЕННОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

В соответствии с указанной в заголовке теорией можем записать:

$$\ln(\bar{\tau}) = -(88 - W_k/kT) - \ln(V_l). \quad (3)$$

Дифференцируя левую и правую части (3) по давлению в жидкой фазе p' при постоянстве температуры T , получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln(\bar{\tau})}{\partial p'} \right)_T = \frac{2}{kT(p'' - p')} W_k = \frac{V_k}{kT}. \quad (4)$$

В формулах (3) и (4) W_k – работа образования критического зародыша (разрушающего зародыша), k – постоянная Больцмана, V_l – объем перегреваемой жидкости, V_k – объем критического зародыша (объем, разрушающий макроскопическую систему). Разность давлений в паровой p'' и в жидкой p' фазах находим с помощью известного общепринятого соотношения:

$$(p'' - p') = (p_s - p') \cdot (1 - \rho_s''/\rho_s'), \quad (5)$$

где p_s – давление насыщенного пара над плоской поверхностью, а ρ_s'' и ρ_s' – плотности паровой и жидкой макроскопических фаз.

Вычисляя производную в левой части (4) из экспериментальных данных при различных давлениях на жидкость p' , найдем по формуле (4) эмпирические значения работы образования критического (разрушающего систему) зародыша и его объема.

Теоретические значения этих же величин, соответствующие гомогенному механизму распада системы, вычисляются по известным формулам:

$$V_k^{\text{теор}} = \frac{32}{3} \pi \frac{\sigma^3}{(p'' - p')^3}, \quad (6)$$

$$W_k^{\text{теор}} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{(p'' - p')^2}, \quad (7)$$

где σ – поверхностное натяжение на плоской границе между жидкостью и паром.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как следует из изложенного выше, чтобы воспользоваться приведенными формулами, необходимо иметь экспериментальные данные по кинетике зародышеобразования, полученные вдоль изотерм.

В настоящей работе использована экспериментальная установка, описанная в работе [7], реконструированная для работы при постоянстве температуры [8, следующий доклад]. Она представляет собой чистую пузырьковую камеру [9], стеклянный капилляр которой заполняется исследуемой жидкостью. Установка автоматизирована на основе ПЭВМ. В опыте измеряется время ожидания вскипания жидкости при заданных значениях температуры и давления. Причем часы на измерение времени включаются после установления изучаемого метастабильного состояния ($p, T = \text{const}$). Это исключает необходимость корректировки получаемого статистического материала, что предусматривала методика измерений в более ранних работах.

Опыты проведены с н-гексаном марки «ХЧ» (ТУ 2631-003-05807999-98) в чистой стеклянной ячейке по изобаре $p = 1$ бар и по изотермам 454.4 К (А), 451.2 К (В), 443.2 К (С), показанным на рис. 1.

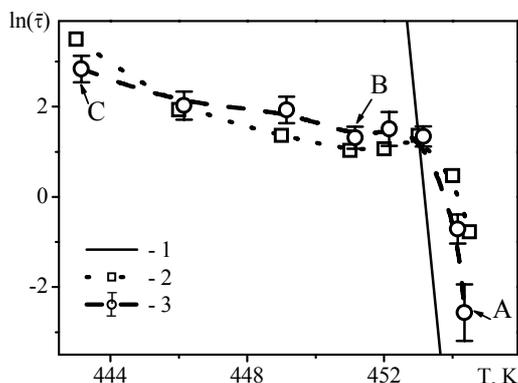


Рис. 1. Температурная зависимость среднего времени жизни перегретого н-гексана при $p = 1$ для чистой стеклянной ячейки с перегреваемым объемом $V = 0,06 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$: 1 – расчет по ТГЗ; 2 – результаты измерений [10]; 3 – экспериментальные данные авторов

Изотермы сняты в точках (А) – $T = 454.4 \text{ К}$ ($181,2 \text{ }^\circ\text{C}$), (В) – $T = 451.2 \text{ К}$ ($178 \text{ }^\circ\text{C}$), (С) – $T = 443.2 \text{ К}$ ($170 \text{ }^\circ\text{C}$)

Как видно из этого рисунка, результаты измерений [10] хорошо согласуются с результатами настоящей работы.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗ НИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Результаты измерений, соответствующие температуре 454.4 К ($181,2 \text{ }^\circ\text{C}$), представлены на рис. 2.

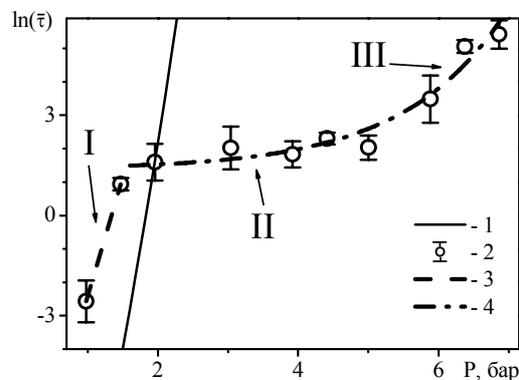


Рис.2. Зависимость среднего времени жизни перегретого н-гексана от давления при $T = 454.4 \text{ К}$: 1 – расчет по ТГЗ; 2 – экспериментальные значения; 3 – аппроксимация уравнением $y = a + bx$, 4 – $y = a + e^{bx}$

Как и изобара, изотерма содержит три характерных участка. Крутой начальный участок I, отождествляемый обычно с гомогенным зародышеобразованием, участок II, на котором среднее время ожидания вскипания изменяется с давлением совсем мало (так называемое «плато»), и участок III, на котором среднее время ожидания вскипания растет с давлением заметно медленнее, чем на участке I. На этом же рисунке показана теоретическая зависимость – прямая линия 1, построенная с помощью формулы (3), для объема перегреваемой жидкости $V_l = 0,06 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Как видно, теоретическая зависимость и крутой участок экспериментальной кривой лежат довольно близко друг от друга – на расстоянии порядка 0,5 бар. В переводе на температуру это соответствует нескольким десяткам градуса. Достаточно близкими оказываются и наклоны этих участков. Мы можем констатировать хорошее согласие теории и эксперимента и считать, что предположение о гомогенном характере вскипания на участке I вполне оправдывается. Однако здесь заметим, что расхождение теории и эксперимента относительно среднего времени ожидания вскипания оказывается довольно большим – отношение эмпирического времени к теоретическому при одном и том же давлении составляет около $2 \cdot 10^3$.

Таким образом, наш вывод о хорошем согласии теории и эксперимента имеет односторонний характер, а вывод о гомогенном характере вскипания не является обоснованным и требует проверки. Воспользуемся критерием гомогенности вскипания, сформулированным во введении. Вычислим с помощью формул (4) работу образования критического зародыша и его объем по экспериментальному наклону крутого участка изотермы (А), представ-

ленной на рис. 2. Теоретические значения этих же величин найдем по формулам (6) и (7). Результаты показаны на рис. 3 и 4.

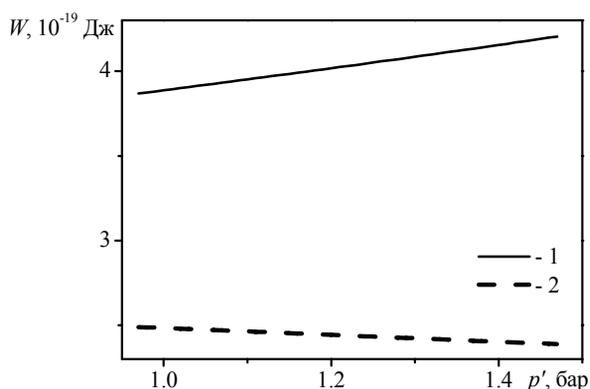


Рис.3. Зависимость работы образования критического зародыша от давления: 1 – расчет по ТГЗ (формула (7)); 2 – расчет по наклону экспериментальной кривой (формула (4))

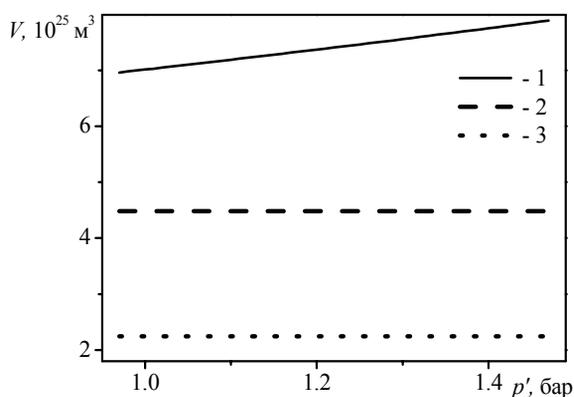


Рис. 4. Зависимость объема критического зародыша от давления: 1 – расчет по ТГЗ (формула (6)); 2 – расчет по формуле (4); 3 – расчет по формуле Журкова (2)

Видно, что критерий гомогенного вскипания не выполняется – теоретическая работа образования в 1,55 – 1,75 раза больше, чем экспериментальная. То же можно сказать и о соотношении объемов. При этом следует отметить, что погрешность определения наклона эмпирического участка I (см. рис.2) составляет около 23%, а его расхождение с теоретическим наклоном – 75% относительно эмпирического.

В отношении изотерм В и С (см. рис. 1) никаких сомнений не возникает – зародышеобразование имеет здесь гетерогенный характер, поэтому оценим здесь работу образования и объем разрушающего зародыша по тем же формулам (4). Результаты расчетов представлены в табл. 1. В этой же таблице для сравнения приведены значения соответствующих величин для гомогенного зародышеобразования. Видно существенное отличие параметров гетерогенного зародышеобразования от гомогенного. Здесь отличие составляет уже не разы, а сотни раз.

5. ПЛОТНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ДЛЯ ВРЕМЕНИ ОЖИДАНИЯ ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТОЙ ЖИДКОСТИ

В процессе измерений на каждой изотерме были получены три большие (по 100 измерений) выборки времен ожидания вскипания. Одна из таких выборок представлена в виде гистограммы и показана на рис. 5. Она отличается отсутствием пустого промежутка в начале выборки, относится к гетерогенному вскипанию и, как видно, достаточно хорошо описывается экспоненциальным распределением. Гетерогенное вскипание отличается от гомогенного тем, что во вскипании важную роль играет стенка ячейки.

Таблица 1. Результаты расчетов работы образования и объема критического зародыша разными способами

	T, К	p', бар						
		1	2	3	4	5	6	7
$W_k^{теор}, Дж$	454.4	3.888E-19	4.612E-19	5.561E-19	6.834E-19	8.602E-19	1.115E-18	1.504E-18
	451.2	5.432E-19	6.516E-19	7.961E-19	9.946E-19	1.278E-18	1.701E-18	–
	443.2	1.209E-18	1.497E-18	1.903E-18	–	–	–	–
$W_k, Дж$	454.4	2.484E-19	3.39E-21	6.153E-21	1.106E-20	1.965E-20	3.439E-20	5.903E-20
	451.2	8.998E-21	1.28E-20	1.804E-20	2.514E-20	3.456E-20	4.666E-20	–
	443.2	8.333E-20	3.743E-20	2.214E-20	–	–	–	–
$V_k^{теор}, м^3$	454.4	7.013E-25	9.063E-25	1.2E-24	1.635E-24	2.308E-24	3.409E-24	5.336E-24
	451.2	1.033E-24	1.357E-24	1.832E-24	2.558E-24	3.725E-24	5.723E-24	–
	443.2	2.639E-24	3.638E-24	5.212E-24	–	–	–	–
$V_k, м^3$	454.4	4.481E-25	6.66E-27	1.327E-26	2.645E-26	5.273E-26	1.051E-25	2.094E-25
	451.2	1.711E-26	2.665E-26	4.152E-26	6.468E-26	1.008E-25	1.57E-25	–
	443.2	1.819E-25	9.096E-26	6.064E-26	–	–	–	–
$\gamma, м^3$	454.4	2.241E-25	3.33E-27	6.637E-27	1.323E-26	2.636E-26	5.254E-26	1.047E-25
	451.2	8.553E-27	1.332E-26	2.076E-26	3.234E-26	5.038E-26	7.849E-26	–
	443.2	9.096E-26	4.548E-26	3.032E-26	–	–	–	–

Вскипание является очень сильным воздействием на стенку, и это приводит к появлению в системе последствия. Если же в системе имеется несколько флуктуационных центров, то в опыте измеряется суперпозиция потоков, обусловленных каждым из этих центров. При увеличении числа складываемых потоков суммарный поток будет терять последствие и приближаться к простейшему. На практике достаточно сложить 4 – 5 потоков, т.е. иметь столько центров, чтобы получить поток, близкий к простейшему [11].

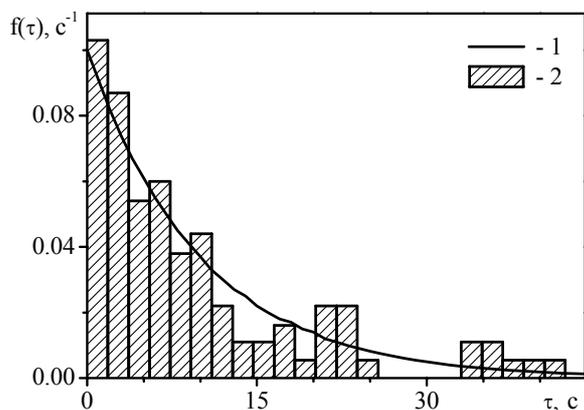


Рис.5. Гистограмма, полученная в ходе выборки времен ожидания вскипания: $T=454.4$ К, $p=4.4$ бар, $N=100$ измерений, $\bar{\tau}=10$ с

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При проведении исследований кинетики зародышеобразования в перегретых жидкостях выгодно измерять среднее время жизни жидкости в состоянии перегрева по изотермам. В этом случае классическая теория гомогенного зародышеобразования дает прямую связь между наклоном изотермы, работой образования критического (разрушающего однофазную систему) зародыша и его объемом. Совпадение этих величин, найденных по опытными данным и вычисленных по формулам теории, можно считать критерием реализации гомогенного режима вскипания.

Проведены измерения среднего времени ожидания вскипания н-гексана в чистой стеклянной ячейке по трем изотермам. Расчеты по теории и результатам экспериментов, сопоставление их в рамках приведенного критерия показывают, что гомогенное зародышеобразование в рассматриваемой системе не реализуется, в том числе и на границе достижимого перегрева. Для расчета этих же характеристик гетерогенного вскипания использована формула Журкова, которая формально совпадает с формулой гомогенной теории при изменении некоторых обозначений и их интерпретации.

Экспоненциальный характер гистограмм, выявленный в процессе экспериментов, объясняется гетерогенным характером вскипания перегретой жидкости – сложение нескольких потоков зародышеобразования, связанных с флуктуационными поверхностными центрами, в итоге дает поток без последствия, близкий к простейшему.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 04-02-16285 и проект № НШ-905.2003.2.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

T – температура, К;
 V – объем, м³;
 p – давление, Н/м²;
 σ – коэффициент поверхностного натяжения, Н/м;
 τ – время ожидания вскипания, с;
 $\bar{\tau}$ – среднее время жизни перегретой жидкости, с;
 W – работа образования зародыша, Дж;
 N – количество измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / Пер. с нем.; Под ред. К.М. Горбуновой и А.А. Чернова. М.: Наука, 1986. 208 с.
2. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. Вып. 11–12. С. 525.
3. Каган Ю.М. О кинетике кипения чистой жидкости // ЖФХ. 1960. Т. 34. № 1. С. 92–101.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
5. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
6. Скрипов В.П., Виноградов В.Е. Сопоставление двух кинетических подходов к долговечности растянутых образцов // Метастабильные состояния и фазовые переходы: Сб. науч. тр. Вып. 7. Екатеринбург: Уро РАН, 2004.
7. Гурашкин А.Л., Ермаков Г.В. Результаты экспериментального изучения кинетики вскипания и границы перегрева н-гексана в структурах из силикагеля и порошковой целлюлозы // Метастабильные состояния и фазовые переходы: Сб. науч. тр. Вып. 7. Екатеринбург: Уро РАН, 2004. С. 251–260.
8. Гурашкин А.Л., Ермаков Г.В., Перминов С.А. Вскипание перегретого н-гексана в жестких структурах из нанопорошков // Труды РНКТ-4. М.: Издательство МЭИ, 2006.
9. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии: Справочник / В.П. Скрипов, Е.Н. Синицын, П.А. Павлов, Г.В. Ермаков и др. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
10. Синицын Е.Н., Усков В.С. Вскипание перегретого н-гексана на твердой поверхности // Фазовые превращения в метастабильных системах. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 63–71.
11. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: Наука, 1969. 576 с.