

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ЖИДКОСТЕЙ

Побережский С. Ю., Симанков Д. С.

ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия (125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4), pegasds1@mail.ru

В статье приведены экспериментальные данные по температуре гомогенной нуклеации ряда органических диэлектрических жидкостей при атмосферном давлении, полученные импульсным методом. Полученные данные являются важными для развития науки и техники, поскольку много процессов сопровождаются фазовыми переходами первого рода (жидкость-пар). Особенно это актуально при анализе аварийных ситуаций, связанных с разгерметизацией аппаратов. Поэтому анализ процессов быстрого фазового перехода из перегретого жидкого состояния в газообразное требует изучения об условиях зарождения паровой фазы в перегретой жидкости и ее дальнейшего роста. В экспериментах использовался импульсный нагрев вольфрамовой проволоки. Длительность нагрева до температуры нуклеации составляла около 400 мкс. Погрешность измерений оценена в 3К.

Ключевые слова: температура гомогенной нуклеации, импульсный метод, органические диэлектрические жидкости, зародышеобразование, метастабильные жидкости.

DETERMINING THE TEMPERATURE OF HOMOGENEOUS NUCLEATION LIQUIDS

Poberegsky S. Y., Simankov D. S.

Federal government budgetary institution of higher education "Moscow Aviation Institute (a national research university)", Moscow, Russia (125993, Moscow, Volokolamskoe highway, 4), pegasds1@mail.ru

The paper presents experimental data on the temperature of the homogeneous nucleation of some organic dielectric liquids at atmospheric pressure obtained by the pulse method. These data are important for the development of science and technology, because many processes are accompanied by a first-order phase transitions (liquid-vapor). This is especially important in the analysis of accidents involving depressurization apparatus. Therefore the analysis of processes of fast phase transition of superheated liquid to gaseous state requires an examination of the conditions of nucleation vapor in the superheated liquid and its continued growth. In the experiments the pulse heating a tungsten wire. The duration of heating to a temperature of nucleation was about 400 ms. The measurement error is estimated at 3K.

Key words: homogeneous nucleation temperature; pulse method; organic dielectric liquid; nucleation; metastable liquid.

Введение

В природе и технике известно много процессов, сопровождающихся фазовыми переходами первого рода – жидкость-пар. Современная техника, особенно транспортная и энергетическая отрасль, построена на преобразовании потенциальной энергии топлива в кинетическую энергию, где основным технологическим процессом является переход рабочего тела из жидкого в газообразное состояние. Возрастание тепловой мощности и интенсификация процессов в тепловых аппаратах приводит к тому, что фазовому переходу жидкость-пар предшествует метастабильное (перегретое) состояние жидкости. Вскипание перегретой жидкости сопровождается значительным выделением запасенной в ней энергии. Этот факт приходится учитывать при анализе аварийных ситуаций, связанных с разгерметизацией сосудов и аппаратов заполненных жидкостью при высоких давлениях и температурах. Поэтому активно исследуются проблемы под общим названием «паровой

взрыв» [1]. Анализ процессов интенсивного фазового перехода из перегретого жидкого состояния в газообразное требует детальной информации об условиях зарождения паровой фазы в перегретой жидкости и ее дальнейшего роста.

Детальное рассмотрение кинетики процессов испарения и конденсации при зародышеобразовании (теория Фольмера – Деринга – Зельдовича – Кагана) [2, 3, 7–9] показывает, что частота спонтанного зародышеобразования (число зародышей, образующихся в единице объёма в единицу времени) определяется выражением:

$$J = N_0 B \exp(-W/kT) = N_0 B e^{-\frac{16\pi\sigma^3}{3kT(P_s - P_2)^2(1 - \nu_2/\nu_1)^2}} \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана; N_0 – число молекул в единице объёма, шт; B – коэффициент, близкий к 10^{10} 1/с. Произведение $N_0 B$ слабо изменяется с температурой. Частота флуктуационного зародышеобразования в зависимости от температуры устанавливается практически мгновенно (10^{-9} с), то есть при реализации температурных условий в жидкости нестационарностью можно пренебречь.

Методика экспериментов

Максимальный перегрев жидкостей ограничен температурой гомогенной нуклеации, т.е. спонтанным образованием паровых зародышей, размеры которых превосходят критический. На таких зародышах жидкость способна чрезвычайно быстро вскипать. Частота спонтанного образования зародышей определяется формулой (1). Зависимость частоты от температуры выражена очень сильно. В случае перегретого этилового эфира, например, при температуре 143 °С частота нуклеации равна 1. Выше этой температуры всего на 2 градуса вероятность появления зародыша увеличивается в 10^5 раз, а на 3 градуса 10^{10} раз. Это показывает, что, с одной стороны, жидкость чрезвычайно устойчива по отношению к появлению спонтанных зародышей, а, с другой стороны, в узком температурном диапазоне, который можно характеризовать определённой температурой, называемой температурой гомогенной нуклеации, с вероятностью, практически равной единице, она вскипает.

Практическая реализация вскипания на спонтанных центрах парообразования может быть достигнута посредством быстрого нестационарного нагрева. При стационарном нагреве осуществление подобной задачи связано с рядом сложностей из-за наличия в жидкости искусственных центров парообразования, расположенных на поверхностях дисперсных частиц, загрязняющих жидкость.

Осуществление режима вскипания на спонтанных центрах парообразования может быть достигнуто посредством быстрого нестационарного нагрева. Кратковременный нагрев

погружённых в жидкость платиновых проволочек был использован Павловым и Скриповым для изучения гомогенной нуклеации жидкостей [4]. Идея эксперимента состоит в быстром нагреве граничащего с проволочкой слоя жидкости. При этом тепловыделение значительно превышает интенсивность стоков тепла на искусственных центрах парообразования. Роль этих центров, как регуляторов температуры, становится в этом случае малоэффективной и жидкость можно перегреть до температуры гомогенной нуклеации. Кипение, развившееся на флуктуационных центрах, нарушит при этом режим нагрева проволоки. А так как развитие этого процесса происходит в узком температурном диапазоне и носит ярко выраженный «сосредоточенный» характер, то это проявится в виде резкой, различимой «особенности» в температуре проволоки. Такой режим нагрева жидкости авторы [4] называют ударным. Теория метода и, в частности, критерии реализации ударного нагрева подробно рассматривались в [5]. Отметим лишь, что достижение температур гомогенной нуклеации возможно при значительных скоростях нагрева жидкости. Для органической жидкости скорости нагрева превосходят $2 \cdot 10^5$ К/с при нагреве от комнатной температуры. При меньших скоростях возможно вскипание жидкости на искусственных центрах парообразования.

Рассмотрим, следуя [6], эксперименты по определению температур гомогенной нуклеации жидкостей. Для регистрации начала нуклеации использовался резкий локальный подъём давления при распаде метастабильного слоя жидкости, граничащего с проволочкой. Этот слой является источником достаточно сильного акустического излучения, который может быть воспринят приемником.

Динамика распада тонкого слоя жидкости, граничащего с проволочкой, представляется следующим образом. При достижении гомогенной нуклеации T' в слое жидкости на случайных местах возникают флуктуационные зародыши, которые быстро вырастают до видимых размеров, сливаются между собой и образуют вокруг проволоки паровую пленку. Для количественных оценок, характеризующих образование паровой пленки на поверхности проволоки, воспользуемся [5], где описывается термодинамический кризис кипения. При импульсном кратковременном нагреве источника, погружённого в жидкость, реализуется именно этот режим кипения.

Оценка времени формирования паровой пленки для рассмотренного частного случая может быть применена для случая кратковременного нагрева проволоки импульсом тока. Физической предпосылкой использования названной оценки является то, что время образования паровой пленки после достижения температуры нуклеации существенно меньше времени нагрева поверхности от исходной температуры. Поэтому процесс распада можно отнести к постоянной температуре.

Соответствующие расчеты показывают, что время распада гомогенной фазы составляет величину порядка 10^{-6} с. Данные оценки согласуются с экспериментами. В частности, по результатам экспериментального исследования [4], в котором проводилось фотографирование отдельных стадий процесса, от момента появления первых, видимых под микроскопом, пузырьков газа в гексане (начало кипения) до формирования парового чужка (наступления термодинамического кризиса кипения) проходит 2–3 мкс.

Регистрация времени нуклеации жидкости определяет температуру проволоочки, которая отождествляется с температурой нуклеации жидкости. Так как момент нуклеации распознается по акустическому сигналу, то следует учитывать некоторое смещение значений температуры во времени. В частности, начало нуклеации относится к появлению первых зародышей флуктуационной природы, начало же интенсивного акустического излучения, регистрируемого в экспериментах, относится к появлению паровой пленки. Именно в этот момент коллективный эффект единичных паровых пузырьков, растущих на поверхности нагревателя и являющихся источниками акустического излучения, достигает наибольшей сосредоточенности.

На рисунке 1 показана принципиальная схема экспериментальной установки, применённой в исследованиях. Установка содержит: генератор прямоугольных импульсов напряжения (Г), блок задержки (БЗ), мостовую схему, в которую включается измерительный элемент. Измерительный элемент представляет собой сосуд, заполняемый исследуемой жидкостью, в которой находится проволоочка, а в непосредственной близости от нее – поляризованная керамика на основе титаната бария.

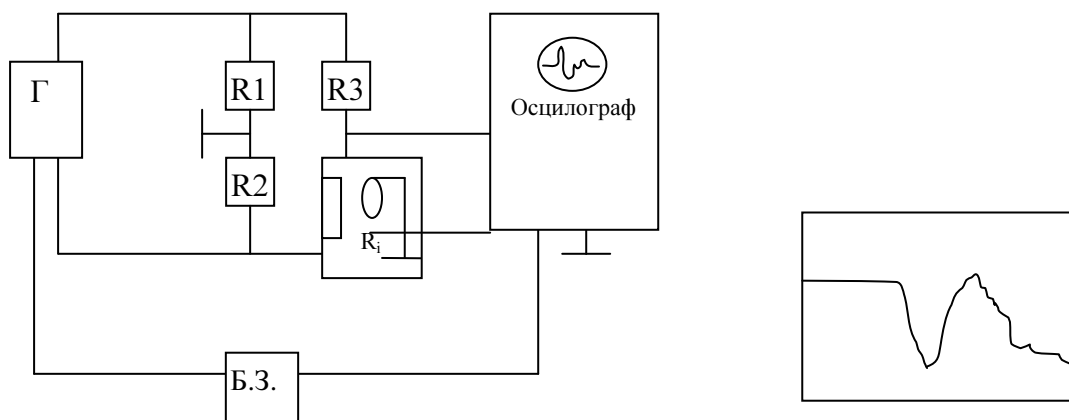


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки и характерный сигнал начала нуклеации

Рассмотрим процедуру измерений. На проволоочку, находящуюся в жидкости, подаются прямоугольные импульсы напряжения малой длительности. Момент подачи импульса на проволоочку синхронизирован с запуском осциллографа, на входы которого подключены выходы с датчика давления и диагонали моста. Плавно увеличивают

напряжение в импульсе до тех пор, пока с датчика давления не будет зарегистрирован резко выраженный сигнал, соответствующий началу нуклеации жидкости (см. рисунок 1). Затем посредством блока задержки вводится время задержки и, соответственно, уменьшается время развёртки с тем расчётом, чтобы более подробно рассмотреть начало сигнала, обусловленного приходом акустической волны. Это позволит более точно определить момент прихода сигнала τ .

Одновременно, изменением сопротивления R напряжения в импульсе добиваются, чтобы моменту прихода сигнала τ соответствовал мгновенный баланс мостовой схемы. Из условия мгновенного баланса моста $R_1/R_i = R_2/R_3$ определяется сопротивление проволоочки $R_i(\tau)$ и, следовательно, ее температура. Эту температуру при определенных ограничениях на длительность импульса можно отождествить с температурой нуклеации T' . Действительно, время прихода акустического сигнала τ несколько превышает время нагрева проволоки τ' до температуры нуклеации. Время превышения складывается из рассмотренного выше времени формирования акустического сигнала τ_0 и времени запаздывания τ_3 , определяемого длительностью распространения звуковой волны от проволоочки до датчика давления. Нагрев проволоки за суммарное время $\tau_0 + \tau_3$ определит погрешность T' . Можно ввести коррекцию на время запаздывания сигнала: она тем точнее, чем сильнее неравенство $\tau_3 \ll \tau$. Коррекция же на время τ_0 в значительной степени остается неопределенной. Вследствие этого время нагрева жидкости до температуры её нуклеации должно быть ограничено снизу неравенством $\tau \gg \tau_0$. Оценочное значение τ_0 определяется по формуле (12).

В экспериментах использовались вольфрамовые проволоочки диаметром 20 мкм и длиной 20 мм. Длительность нагрева до температуры нуклеации составляла 400 мкс. После достижения температуры нуклеации импульс обрывался. Собственная частота колебаний пластинки титаната бария составляла 1 МГц.

Результаты исследования

В таблице 1 представлены экспериментальные исследования температуры гомогенной нуклеации T' ряда органических диэлектрических жидкостей при атмосферном давлении. Литературные данные взяты из [5].

Таблица 1. Температуры гомогенной нуклеации органических жидкостей

№	Жидкость	Хим. формула	T экспер	T литер
1	Толуол	C_7H_8	540,5	
2	Н-октан	C_8H_{18}	506,8	
3	Н-додекан	$C_{12}H_{26}$	593	
4	Н-тридекан	$C_{13}H_{28}$	598,6	
5	Н-тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	618,5	
6	Н-пентадекан	$C_{15}H_{32}$	639	

7	Н-гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	660	
8	Н-октадекан	C ₁₈ H ₃₈	682,5	
9	Н-тетракозан	C ₂₄ H ₅₀	747,6	
10	1-гексен	C ₆ H ₁₂	453,6	
11	1-октен	C ₈ H ₁₆	510	
12	1-нонен	C ₉ H ₁₈	527	
13	Бензол	C ₆ H ₆	511,4	
14	Н-ксилол	C ₈ H ₁₀	556	
15	Этилбензол	C ₈ H ₁₀	536,4	
16	Дифенил (ВОТ)	C ₁₂ H ₁₀	726	
17	Дифениловый эфир	C ₁₂ H ₁₀ O	681,7	
18	Триэтиламин	C ₆ H ₁₅ N	481,5	
19	Масляная кислота	C ₄ H ₈ O ₂	571,5	
20	Дециловый спирт	C ₁₀ H ₂₂ O	637	
21	Н-гексан	C ₆ H ₁₄	457	406
22	Метиловый спирт	CH ₄ O	456,5	396

Результирующая погрешность измерений температуры гомогенной нуклеации оценена нами в 3 градуса.

В таблице 1 приведены рассчитанные по теории Фольмера – Деринга, Зельдовича – Френкеля температуры гомогенной нуклеации исследуемых жидкостей. Рассмотрим методику расчёта. Логарифмируя выражение (1), имеем:

$$W = kT (\ln N_0 B - \ln J_1) \quad (2)$$

Или учитывая, что для жидкостей $\ln N_0 B = 71$,

$$W = kT (71 - \ln J_1) \quad (3)$$

При выборе величины J_1 воспользуемся следующим соображением. В реальной системе объёма V , существующей время τ , частота зародышеобразования равна $J = J_1 V \tau$. Положив $J = 1$ (распад жидкости на одном зародыше уже даёт принципиальную возможность регистрации процесса), имеем $J_1 = (V \tau)^{-1}$. При расчёте предполагалось, что время τ равно длительности нагрева жидкости, а объём жидкости, охваченный измерением, равен $V = l \pi (l_{\text{эф}})^2$, где l – длина проволоки, $l_{\text{эф}} = (a \tau)^{0,5}$, а – температуропроводность жидкости. С учётом сильной зависимости частоты зародышеобразования жидкостей от температуры (3–4 порядка на градус) такие приближения оценки величины J_1 представляются приемлемыми. Для приведённых выше условий эксперимента величина J_1 равна $10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Выводы

Как видно из таблицы 1, экспериментальные и расчётные значения температур гомогенной нуклеации находятся в хорошем соотношении между собой. В таблице, по сравнениям, приведены экспериментальные данные по T^* , полученные методом импульсного нагрева с регистрацией теплового сигнала с проволочного зонда [5].

В рамках настоящей работы проведено исследование акустического излучения, сопровождающего фазовый распад при значительных скоростях нагрева проволоки (до 10^6 град/с). Характерное время, определяющее прохождение единичного температурного интервала, достигало при этом значений порядка 10^{-8} с, то есть становилось соизмеримым с временем релаксации при выделении паровой фазы.

Список литературы

1. Виноградов В. Е., Сеницын Е. Н., Скрипов В. П. Достижимый перегрев четырехоксида азота // Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок. Ч.1. – Минск, 1976. – С.178-184.
2. Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация // ЖЭТФ. – 1942. – 12. – С. 525-536.
3. Каган Ю. М. О кинетике кипения чистой жидкости // ЖФХ. – 1960. – 34. – С. 92-101.
4. Павлов В. А., Скрипов В. П. Кинетика спонтанного зародышеобразования в сильно перегретых жидкостях // ТВТ. – 1976. – 8. – С. 579-585.
5. Скрипов В. П. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии: Справочник. – М.: Атомиздат, 1980. – 208 с.
6. Спирин Г. Г., Черезов А. Н. Ударное вскипание жидкости около импульсного источника. – ТВТ, 1961, 19, с. 368-372
7. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975.
8. Doring W. Z.. Phys. Chem.. – 1937. – Bd. 38. – P. 292.
9. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. – Dresden; Leipzig, 1939.

Рецензенты:

Спирин Геннадий Георгиевич, д.т.н., профессор кафедры «Физика» ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва.

Камзолов Сергей Константинович, д.т.н., профессор кафедры «Физика» Московского государственного технического университета гражданской авиации (МГТУ ГА), г. Москва.