

УДК 536

КИНЕТИКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ – ПАР В ПЕРЕГРЕТЫХ РАСТВОРАХ ОЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ

В. Г. Байдаков, А. М. Каверин, В. Н. Андбаева

Институт теплофизики, Уральское отделение Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

Многие процессы, связанные с фазовым переходом жидкость – пар находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. При определенных условиях такие процессы могут сопровождаться метастабильностью жидкой фазы. Интенсификация процесса фазового превращения ведет к росту перегрева жидкости и как следствие – взрывному характеру фазового перехода. Поэтому исследование кинетики фазовых переходов первого рода и процессов вскипания сильно перегретых жидкостей является актуальной научной и технической задачей.

Представленная работа посвящена экспериментальному исследованию кинетики фазового перехода жидкость – пар в растворах ожиженных газов. Исследовались растворы двух типов: с полной взаимной растворимостью компонентов (аргон–криптон [1], кислород–азот, кислород–аргон–азот) и частичной растворимостью (кислород–гелий [2], аргон–гелий, азот–гелий [3], аргон–неон, кислород–азот–гелий). Особое место здесь занимает раствор метан–азот, который при низких температурах обладает полной взаимной растворимостью компонентов, а при высоких – проявляет свойства газонасыщенного раствора.

Основной массив экспериментальных данных получен методом измерения времени жизни. Использовался также метод непрерывного понижения давления. Экспериментальная установка и методика проведения опытов подробно описаны в [4]. Смесь газов заданного состава конденсировалась в предварительно охлажденную рабочую камеру. Раствор перегревался в верхней части стеклянной ячейки, помещенной в термостат. Ячейка выполнена в форме трубки с внутренним диаметром ~ 1 мм. Объем перегреваемой жидкости $V = 65-85 \text{ мм}^3$. Измерения проводились после полной релаксации температуры и давления в системе. Заход в метастабильную область осуществлялся понижением давления на термостатируемую жидкость. В методе измерения времени жизни давление резко сбрасывалось до заданной величины и фиксировалось время ожидания вскипания. При заданных термодинамических условиях (температура, давление, состав раствора) измерялось $N = 20 \div 70$ значений времен ожидания вскипания τ и определялось среднее время жизни $\bar{\tau} = \sum_i \tau_i / N$, по которому рассчитывалась частота зародышеобразования $J = 1/(V\bar{\tau})$. В методе непрерывного сброса давления осуществлялось плавное (со скоростью 0.01–0.06 МПа/сек) понижение давления и его измерение в момент вскипания.

Состав двухкомпонентных растворов определялся составом конденсируемой газовой смеси и контролировался непосредственно в измерительной ячейке по данным о фазовом равновесии. Ввиду неоднородности температурного поля по высоте ячейки, сразу после конденсации концентрация компонентов смеси в ячейке менялась от вскипания к вскипанию до установления постоянного значения. С целью определения концентрации раствора непосредственно в перегреваемой части ячейки перед началом измерений, в ходе работы и после завершения опыта проводились контрольные замеры

концентрации по давлению насыщенных паров. Для этого сбросом давления раствор в верхней части измерительной ячейки переводился в газообразное состояние. Затем при постоянной температуре давление увеличивалось и регистрировалась величина сжатия (растяжения) h разделительного сильфона, однозначно связанная с объемом исследуемого вещества. Зависимость h от давления в растворе метан–азот при $T=170.0$ К представлена на рис. 1. Сплошная линия (участок АВ) соответствует понижению давления жидкости; участок CD – сжатию газовой фазы; точка D – началу конденсации; участок DE – процессу конденсации; точка E – переходу вещества в жидкое состояние; участок EA (штриховая линия) – сжатию жидкости. В качестве определяющего параметра принимается давление p_s в точке E. Искомая концентрация раствора находится по литературным данным о фазовом равновесии. Для определения состава трехкомпонентных растворов привлекались данные о составе конденсируемого газа. Погрешность определения температуры жидкости составляла 0.03 К, давления – 0.01 МПа, времени жизни – 0.01 с. Концентрация слаборастворимого компонента в растворе определялась с погрешностью 0.02 моль %, взаиморастворимых компонентов – 0.5 моль %.

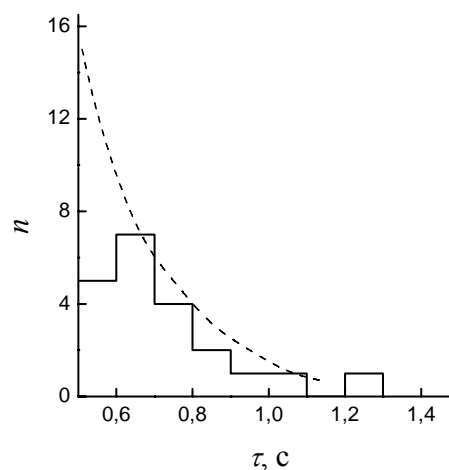
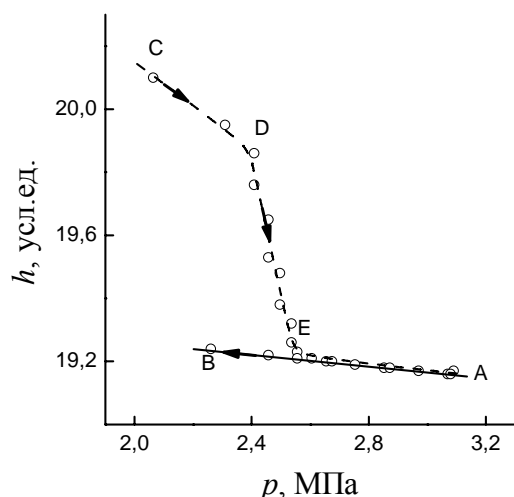


Рис. 1. Определение концентрации азота в растворе метан–азот при $T=170.0$ К. Сплошная линия – понижение давления, $T=171.5$ К штриховая - повышение

Рис. 2. Гистограмма опыта с жидким раствором метан–азот при $p=1.6$ МПа и $T=171.5$ К

Для приготовления растворов использовались газы высокой чистоты: 99.999 % (O_2 , N_2), 99.998 % (Ar, Ne), 99.997 % (Kr), 99.995 % (He), 99.97 % (CH_4). Измерения времени жизни проводились по изобарам $p=0.5$ и 1.0 МПа (O_2-N_2 , N_2-He), $p=1.0$ МПа (O_2-Ar-N_2 , O_2-N_2-He), $p=1.5$ МПа (Ar–He, Ar–Ne), $p=1.6$ МПа (CH_4-N_2), $p=1.0$ и 1.6 МПа (Ar–Kr), $p=1.171$ и 1.667 МПа (O_2-He , O_2-N_2-He). Исследуемый интервал частот зародышеобразования $J=10^4 \div 10^8$ м⁻³с⁻¹.

Опыты с растворами Ar–Kr и O_2-N_2 проведены при 5-7 вариантах состава раствора. Двухкомпонентные газонасыщенные растворы исследованы при 3-4 значениях концентрации низкокипящего компонента до ~ 0.3 моль% (O_2-He , N_2-He , Ar–He), ~ 0.7 моль% (Ar–Ne) и ~ 3.0 моль% (CH_4-N_2).

Гистограмма распределения времен ожидания вскипания раствора $\text{CH}_4\text{-N}_2$ (времен жизни перегретой жидкости) при температуре $T=171.5$ К и давлении $p=1.6$ МПа представлена на рис. 2. Там же приведена теоретическая кривая, построена по закону Пуассона $n = \frac{N \cdot \Delta\tau}{\bar{\tau}} \exp\left(-\frac{\tau - \tau_0}{\bar{\tau}}\right)$. Здесь N – полное число вскипаний, $\Delta\tau$ – ширина “ступеньки” гистограммы, τ_0 – время “упреждения счета” – задержка, связанная с переходным процессом в системе и временем срабатывания релейной схемы установки. Видно, что теоретическая линия удовлетворительно вписывается в экспериментальную кривую, что свидетельствует о случайном характере зародышеобразования.

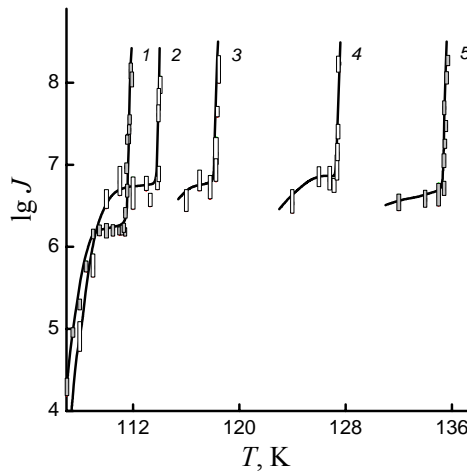


Рис. 3. Температурная зависимость частоты зародышеобразования в перегретом растворе кислород – азот при давлении $p = 0.5$ МПа и концентрациях азота: 1 – $x = 100$ моль % (данные [5]), 2 – 89.5, 3 – 70.0, 4 – 33.0, 5 – 0

Результаты опытов с раствором кислород–азот представлены на рис.1. Там же приведены экспериментальные данные по чистому азоту, взятые из работы [5]. Вертикальный размер точек соответствует статистической неопределенности значения $\bar{\tau}$. Как и для однокомпонентной жидкости, на зависимости $\lg J = f(T)$ можно выделить два характерных участка: участок с сильной температурной зависимостью $\lg J$, соответствующий большим частотам нуклеации ($J \geq 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$) и более пологий участок с меньшими значениями J . Мы полагаем, что на первом участке реализуется гомогенное термофлуктуационное зародышеобразование, а на втором – инициированное, обусловленное действием фонового и космического излучения, наличием “слабых мест” на окружающей перегреваемую жидкость твердой поверхности. В частности, различным действием указанных факторов может быть объяснено различное значение J на участке $\lg J \approx \text{const}$ (“плато”) в опытах [5] (линия 1 на рис. 3) и в настоящей работе.

В первом приближении концентрационная зависимость температур предельного перегрева T_n раствора кислород–азот близка к линейной. Этим свойством данный раствор отличается от другого раствора криогенных жидкостей – раствора криптон–аргон, где отклонения от линейности достигают 6 К [1]. Более детальный анализ фиксирует наличие и у раствора кислород–азот небольшого отрицательного отклонения от аддитивных значений T_n . Абсолютная величина отклонения не превышает 0.5 К на изобаре $p = 0.5$ МПа и 0.7 К при $p = 1.0$ МПа.

Линейную аддитивность температур предельного перегрева обнаруживает раствор кислород–аргон–азот. Экспериментальное значение температуры T_n раствора 44.2 моль % O_2 + 16.6 моль % Ar + 39.2 моль % N_2 для $J = 10^7 \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ составляет 127.72 К, что в пределах погрешности эксперимента согласуется с полученным в предположении линейной аддитивности $T_n^{лин} = x^{O_2}T_n^{O_2} + x^{Ar}T_n^{Ar} + x^{N_2}T_n^{N_2} = 127.62 \text{ К}$.

Добавка 0.05 моль % гелия в раствор 56 моль % O_2 + 44 моль % N_2 и 0.11 моль % в раствор 54.4 моль % O_2 + 45.6 моль % N_2 также приводит к снижению температуры его предельного перегрева на 0.16 К и 0.35 К по сравнению с «базовым» раствором кислород–азот. На рис. 4 показана температурная зависимость $\lg J$ при $p = 1.667 \text{ МПа}$ трехкомпонентного раствора O_2 – N_2 –He.

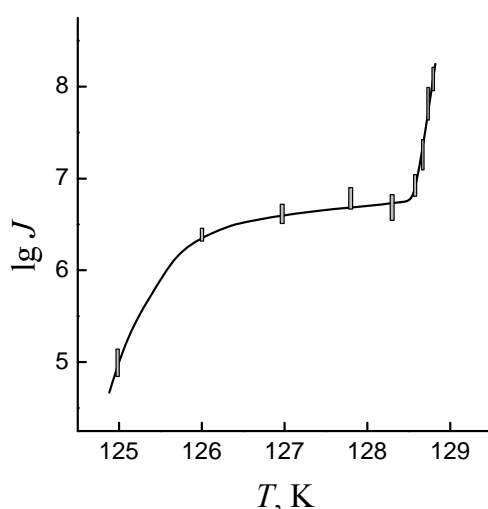


Рис. 4. Температурная зависимость частоты зародышеобразования раствора кислород–азот–гелий при $p = 1.667 \text{ МПа}$ и $x_{He} = 0.11 \text{ моль \%}$

Результаты опытов с раствором аргон–гелий представлены на рис. 5. На этом же графике приведены результаты опытов с чистым аргонном, которые согласуются с полученными ранее данными [6]. Пунктирной линией показаны результаты расчета частоты зародышеобразования по теории гомогенной нуклеации [3].

Газонасыщенные растворы проявляют заметную чувствительность перегрева жидкости к малым добавкам низкокипящего компонента. На рис. 6 представлена зависимость температуры достижимого перегрева T_n от концентрации низкокипящего компонента в растворах Ar–Ne и Ar–He. Температура достижимого перегрева ($J = 10^7 \text{ л}^{-3}\text{с}^{-1}$) чистого аргона составляет 135.80 К. В результате опытов показано, что температура T_n раствора линейно убывает при добавлении низкокипящего компонента.

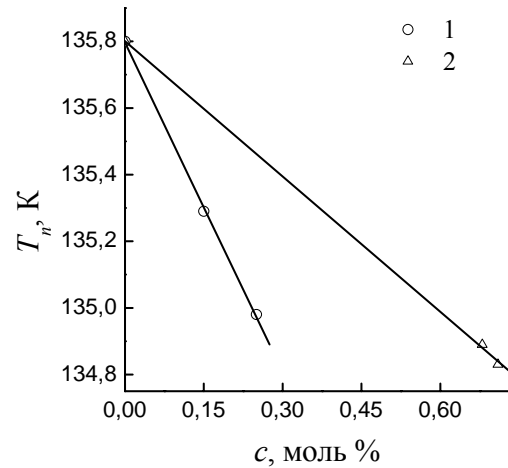
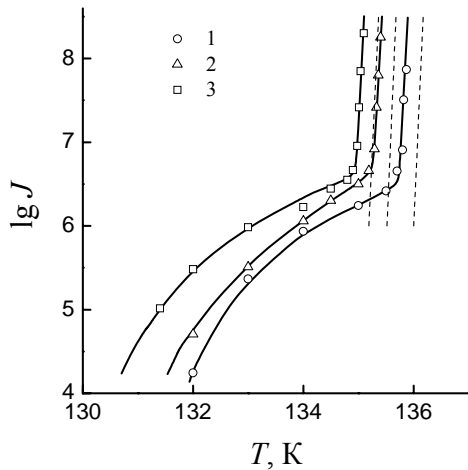


Рис. 5. Температурная зависимость частоты зародышеобразования в растворе аргон–гелий температуры достижимого перегрева в при давлении $p = 1.5$ МПа и концентрации растворах аргон–гелий (1) и аргон–неон (2) гелия: 1 - $x = 0$ моль%, 2 - 0.15, 3 - 0.25

Температурная зависимость частоты нуклеации раствора метан–азот представлена на рис. 7, на участке инициированного зародышеобразования она линейна. Для частоты зародышеобразования $J = 10^7 \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ температура достижимого перегрева раствора метан–азот составляет 171.28 К, что на 1.48 К ниже температуры достижимого перегрева T_n чистого метана.

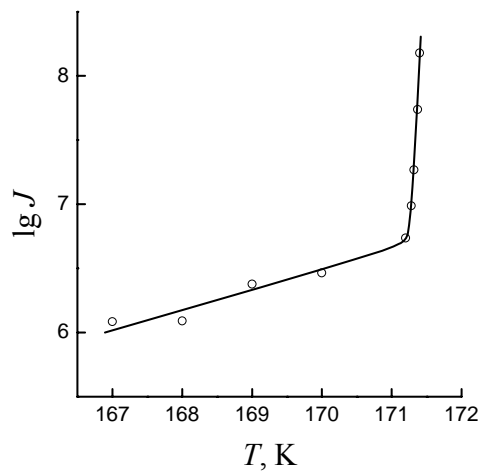


Рис. 7. Температурная зависимость частоты зародышеобразования в растворе метан–азот при давлении $p = 1.6$ МПа и концентрации азота $x = 2.8$ моль%

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта фундаментальных исследований УрО – ДВО РАН «Акустическая кавитация в метастабильных жидкостях», при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-08-96049), программы фундаментальных исследований отделения ЭММПУ РАН, Фонда содействия отечественной науке и Президиума УрО РАН (грант на научный

проект молодых ученых и аспирантов).

Список литературы

- [1] Baidakov V.G., Kaverin A.M., Boltachev G.Sh. Nucleation in superheated liquid argon–krypton solution. *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106, No 13. pp. 5648-5657.
- [2] Baidakov V., Kaverin A., Boltachev G. Experimental investigate of nucleation in helium–oxygen mixtures. *J. Phys. Chem.* 2002. Vol. 106, No 1. pp. 167-175.
- [3] Байдаков В.Г., Каверин А.М., Болтачев Г.Ш. Кинетика вскипания газированной жидкости. Труды 4-ого Минского международного форума по теплообмену. ММФ-4, Минск, 2004, доклад 5-03.
- [4] Байдаков В.Г. Перегрев криогенных жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 1995.
- [5] Байдаков В.Г., Каверин А.М. Работа образования пузырька и граница спонтанного вскипания перегретого жидкого азота. *ТВТ.* 1981. Т. 19, № 3. с. 321-328.
- [6] Байдаков В.Г., Скрипов В.П., Каверин А.М. Достижимый перегрев жидкого аргона. *ЖЭТФ.* 1973. Т. 65, № 3(9). с. 1126-1132.