

Кипіння. 1. Перегрів рідин **Boiling. 1. Overheated liquids**

Матеріал містить результати дослідження процесу початку кипіння, пов'язаного з температурою закипання, максимальним перегрівом рідини на поверхні теплообмінної поверхні і під час росту парової бульбашки. Виконано дослідження по визначенню максимального перегріву рідин.

Ключові слова: *перегрів рідини, початок кипіння, парова бульбашка, теплообмінна поверхня.*

Material contains the results of research of process of beginning of boiling, related to the temperature of effervescence, by the maximal overheat of liquid on-the-spot heat-exchange surface and during growth of steam bubble. Research is executed on determination of maximal overheat of liquids.

Keywords: *overheated liquids, boiling beginning, steam bubble, heat-exchange surface.*

Материал содержит результаты исследования процесса начала кипения, связанные с температурой начала кипения, максимальным перегревом жидкости на теплоотдающей поверхности и во время роста парового пузырька. Проведены исследования по определению максимального перегрева жидкости.

Ключевые слова: *перегрев жидкости, начало кипения, паровой пузырек, теплоотдающая поверхность.*

Матеріал, приведений у циклі статей складається з чотирьох публікацій: перегрів рідини; температурне поле навколо бульбашки; статистичні характеристики температури перегріву; явище переміжності при кипінні. У цій статті виконаний аналіз перегреву рідини в об'ємі рідини і на поверхні теплообміну. На цій основі робиться висновок про необхідність перегріву рідини для виникнення парової фази і інтенсифікації процесу теплообміну.

Для того щоб розглянути процес кипіння, необхідно спочатку в'яснити стан наших уявлень про особливості рідини, яка знаходиться в нерівноважному стані. Відомо, що температура кипіння перевищує температуру насичення, що відповідає рівноважній температурі для даного тиску в системі. Значення температури кипіння в певній мірі залежить від значення цієї температури. Вважається, що температура кипіння відповідає температурі поверхні теплообміну. При такому допущенні температура кипіння не являється об'єктивним фізичним параметром рідини до тих пір, поки не будуть прийняті певні інші допущення. Необхідно додатково прийняти, що, по-перше, температура шару рідини на поверхні кипіння дорівнює температурі поверхні і, по-друге, на поверхні кипіння відсутні пульсації температури.

Перше, з названих двох допущень, справедливе тільки для мікроскопічного рівня дослідження структури рідини. На підставі дослідного вивчення процесу кипіння відомо, що кипляча рідина характеризується нерівноважними пульсаціями температури, що вступає в протиріччя з другим допущенням. З цієї точки зору необхідно визначити температуру, яка характеризує стан рідини біля поверхні кипіння. Один із способів реалізації цього питання зводиться до визначення температури початку кипіння. Ця температура відповідає температурі рідини в момент закипання. Дослідно показано, що температура кипіння

$$T_{ib} > T_b > T_s,$$

де T – температура; індекси: ib – початок кипіння; b – кипіння; s – поверхня.

Температура початку кипіння залежить від багатьох різних параметрів, і її важко визначити. Нижній рівень температури початку кипіння відповідає температурі насичення при даному тиску. За цієї умови температура початку кипіння набуває невизначеного значення. Виконані чисельні дослідження, в яких особлива увага надавалась аналізу впливу різних параметрів на температуру початку кипіння, але до кінця ця проблема не вивчена.

Для визначення максимального перегріву рідини існує три різних підходи. Перший – ґрунтується на аналізі стійкості рівноважного стану рідини. З класичної термодинаміки відомо, що стійкий рівноважний стан між рідиною і паровою фазою в однокомпонентній системі визначається рівностями

$$p_g = p_L \text{ і } T_g = T_L.$$

де p – тиск; індекси: g – газ, L – рідина.

Метастабільний рівноважний стан рідини для системи при постійному тиску визначається виразом:

$$d^2h = \frac{1}{2} h_{ss} (ds)^2 + 2h_{sp} dsdp + h_{pp} (dp)^2 > 0,$$

чи

$$d^2h = \frac{1}{2} \frac{1}{h_{ss}} (dT)^2 + \left[h_{pp} - \frac{(h_{sp})^2}{h_{ss}} \right] (dp)^2 > 0,$$

де $h_{ss} = \frac{\partial^2 h}{\partial s^2}$; $h_{sp} = \frac{\partial^2 h}{\partial s \partial p}$; $h_{pp} = \frac{\partial^2 h}{\partial p^2}$; s – поверхня; h – ентальпія,

що приводить до умови: $\frac{T}{c_p} > 0$ і $\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p > 0$, де c_p – теплоємність; v – питомий об'єм.

Перша нерівність є не що інше, як число теплової нестійкості. Фізичний зміст цього числа криється в тому, що підведення теплоти до стійкої фази при усталеному тиску призводить до зростання температури. Фізичний зміст другої нерівності зводиться до того, що збільшення об'єму для системи при усталеному тиску можливий за рахунок збільшення температури системи. Ця умова очевидна, тому що в протилежному випадку, тобто $\text{rot } \partial T / \partial V < 0$, система перейде до повністю невривноваженого стану, тому що довільне незначне зменшення об'єму приводить до збільшення температури системи.

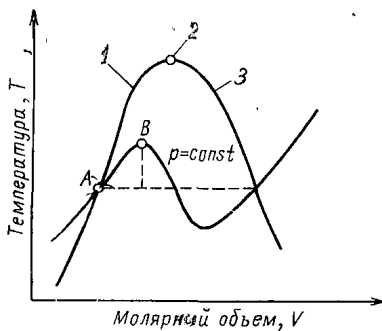


Рис.1. p, v – діаграма: 1 і 3 – насичена рідина і її пара; 2 – критична точка

На рис.1 у загальному вигляді показана ізобара в рідині і її пари. Гранична точка B , для якої справедливе число стійкості, представляє гранично гомогенний стан рідини при усталеному тиску. Якщо ці критерії застосувати до рівняння стану Ван-дер-Ваальса, можна отримати максимальний перегрів рідини.

Інший підхід до визначення максимальної температури початку кипіння ґрунтується на існуванні рівноваги між рідиною і сферичним паровим зародком. На питанні походження самого парового зародка не будемо загострювати увагу, розглянемо умови, які визначають термодинамічну рівновагу між рідкою і паровою фазами, з урахуванням того, що зародок парової фази даного розміру і форми знаходиться у рівновазі з рідиною, хоча остання не рівноважна відносно повністю розвиненої парової фази, а відокремлена від неї площиною поверхні розділу. Термодинамічну рівновагу системи визначаємо з умови, що $N_g + N_L = \text{const}$ і приходимо до висновку:

$$\mu_g - \mu_L + 4\pi\sigma \frac{dr^2}{dN_g} = 0, \quad (1)$$

де μ – хімічний потенціал; σ – поверхневий натяг; r – радіус центра пароутворення; N – кількість молекул.

Зауважимо, що для цього випадку $d\mu_L = v_L dp$ і $d\mu_g = v_g dp$. Виконавши диференціювання (1) для фіксованих значень температури T за умови, що v_L дуже мале в порівнянні з v_g , отримаємо наступний вираз:

$$v_g dp = 2\sigma v_g d\frac{1}{r} \quad \text{і} \quad dp = 2\sigma d\frac{1}{r}. \quad (2)$$

Після інтегрування (2) отримуємо рівняння

$$p - p_\infty = \frac{2\sigma}{r},$$

яке представляє собою умову механічної рівноваги між зародком парової фази і рідиною. За допомогою термодинамічного рівняння Клапейрона-Клаузіуса отримаємо:

$$\frac{dp}{dT} = \wp [T(v_g - v_L)], \quad (3)$$

де \wp – прихована теплота пароутворення.

При великих значеннях перегріву рідини після інтегрування рівняння (3) за умови, що $v_g - v_L = v_g = KT/p$ (тут K константа Больцмана), отримаємо:

$$p = \text{const} \exp\left[-\frac{\wp}{KT}\right], \quad (4)$$

чи

$$\ln\left(\frac{p - 2\sigma/r}{p}\right) = \frac{\wp}{K}\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}\right),$$

тобто

$$T - T_s = \frac{KT_s T}{\wp} \ln\left(1 + \frac{2T}{r}\right).$$

Рівняння (4) дозволяє визначити максимальний перегрів рідини для даного мінімального зародка, існування якого необхідне для початку кипіння.

Третій підхід до визначення максимального перегріву рідини ґрунтується на використанні кінетичної теорії фазових переходів. Вольмер [7] розвинув основи кінетичної теорії утворення парового зародка, оснований на допущенні, що кількість зародків, які ростуть до видимого розміру за даний період часу, пропорціональне кількості зародків, утворених за той же час.

Ймовірність утворення стійкої фази в метастабільній фазі знаходиться у відповідності з принципом Больцмана:

$$R = A \exp\left(-\frac{W_{\min}}{KT}\right),$$

де W_{\min} представляє собою мінімальну роботу необхідну для утворення зародка. Для зародка сферичної форми

$$W_{\min} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p_s - p)^2} = \frac{4}{3}\pi\sigma r_{cr}^2.$$

Для випадку випаровування запропонована формула швидкості випаровування:

$$G = C \exp\left(-\frac{W_{\min}}{KT}\right). \quad (5)$$

Вважаючи, що кінетику утворення зародків можна отримати з розгляду швидкості зіткнення молекул для даної рівноважної концентрації зародків критичного розміру, а також враховуючи реальну концентрацію активних зародків, які знаходяться в метастабільному стані, швидкість утворення парових зародків можна записати наступним чином:

$$G = 4\pi\alpha_c r_{cr}^2 \frac{p}{2\pi m K T} n_c \exp\left(-\frac{W_{\min}}{KT}\right),$$

де $\frac{p}{2\pi mKT}$ – кількість зіткнень; n_c – концентрація молекул; α_c – коефіцієнт конденсації; A і C – сталі величини; індекс cr – критичне значення.

Теорія Вольмера постійно удосконалювалась внаслідок чого Френкель [4] отримав диференціальне рівняння кінетики фазового перетворення у вигляді:

$$\frac{\partial f_n}{\partial \tau} = I_n - I_{n+1},$$

де f_n – кількість зародків даного класу з n молекулами; τ – час; I_n – надлишкова кількість зародків, які випаровуються на поверхні в одиницю часу від класу $n + 1$ до класу n , над кількістю зародків, які конденсуються від класу n до класу $n - 1$. Це рівняння представляє собою фундаментальне кінетичне рівняння, яке описує кінетику фазових перетворень. Одне із рішень цього рівняння має вигляд:

$$G = n_c \alpha_c \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{0,5} \exp \left[- \frac{16\sigma^3}{3KT(p_s - p)^2} \right].$$

Максимальний перегрів рідини відповідає випадку, коли швидкість утворення парових зародків критичного радіуса дорівнює одиниці. Цей вираз практично співпадає з рівнянням Френкеля, але відрізняється від наближеного рішення Вольмера (5).

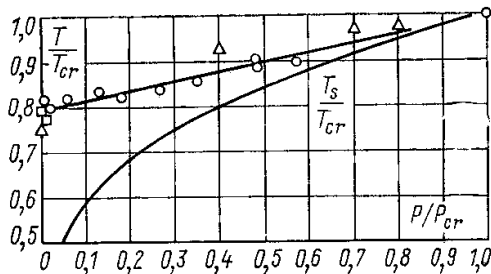


Рис.2. Залежність максимального перегріву рідини від тиску: \circ – імпульсний перегрів; \square – метод рідкої краплі; Δ – метод скидання тиску; нижня крива – дані Вольмера

Виконані дослідження на рідинах органічного походження (рис.2) показують хороше погодження дослідних і теоретичних даних. Це свідчить про те, що в межах прийнятих допущень, зроблених при теоретичному аналізі, рідина може досягати межі метастабільного стану. З цього можна прийти до висновку, що люба рідина може досягати граничного (метастабільного) перегріву до утворення нової фази. Це значить, що при будь-якому утворенні пари в рідині з однорідною температурою без постійних центрів пароутворення остання повинна перевищувати максимальний перегрів, який відповідає границі метастабільного стану рідини.

До вивчення впливу твердої теплообмінної поверхні на процес утворення на ній зародків парової фази існують два різних підходи. Один підхід ґрунтується на спробі розповсюдити на теорію утворення зародків Вольмера шляхом врахування у виразі для роботи, необхідної для утворення зародка, впливу крайового кута змочування θ між твердою поверхнею і рідиною. При цьому, вважаючи наявність механічної рівноваги на границі розділу фаз між паром, рідиною і твердою стінкою, отриманий вираз для роботи необхідної для утворення зародка на поверхні нагріву у вигляді:

$$W = \left[\frac{4r^3(\mu_g - \mu_L)}{3v_g} + 4\pi r^2 \sigma_{Lg} \right] f(\theta),$$

де $f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + 3\cos\theta - \cos^2\theta)$; тоді для зародка критичного радіуса маємо:

$$W_{\max} = \frac{16\pi\sigma_{Lg}^3 v_g^2}{3(\mu_g - \mu_L)^2} f(\theta).$$

Використовуючи розподіл ймовірності Больцмана для кількості зародків, які утворюються в одиницю часу в одиниці об'єму, і вважаючи на можливість застосування рівняння Клайперона-Клаузіуса, отримаємо наступний вираз:

$$\Delta p = \frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_g} \left(\frac{16\pi R \sigma_{Lg}^3 f(\theta)}{3KT \ln \left[\left(6N^{2/3} KT \right) / h \right]} \right)^{0,5}$$

Відомо, що розрахункове значення Δp для плоскої поверхні дуже велике в порівнянні з отриманими дослідними даними. Як показано в [4], цього слід було чекати, тому що поверхнева вільна енергія рідини відносно пари більша, ніж поверхнева енергія відносно матеріалу стінки нагріву. Це значить, що робота, яку необхідно здійснити для відриву рідини від поверхні нагріву, менша за роботу, необхідну для утворення вільної поверхні з однаковою площею всередині рідини.

Крім того, необхідно звернути увагу на те, що вираз для роботи, необхідної для утворення зародка, отримано в припущенні наявності однорідного температурного поля, що не відповідає умові утворення зародка на поверхні нагріву. Неоднорідність температурного поля поблизу поверхні теплообміну впливає на вільну енергію, від якої залежить утворення зародка. Без детального аналізу запропонованого методу можна зробити висновок, що ми не маємо достатніх уявлень про температурне поле біля поверхні нагріву і тому не можемо коректно використовувати пропонований метод для розрахунку утворення зародка на поверхні нагріву. Крім цього, якщо навіть врахувати шорсткість поверхні, то ми будемо далекі від допущень, які прийняті при розгляді запропонованої моделі.

Апостеріорі доказано, що існує певна кореляція між розміром впадин, які є активними центрами пароутворення на поверхні. Другий підхід до аналізу утворення зародків на поверхні нагріву був розвинутий при вивченні цього ефекту. Як показано вище, механічна рівновага сферичного сегмента границі розділу фаз між рідиною і паром визначається рівнянням Гіббса $p = 2\sigma / r$. Із цього рівняння виходить, що для конічної впадини існує співвідношення між радіусом впадини і перегрівом в ній рідини:

$$\theta_w - \theta_{sat} = \frac{2\sigma T_{sat}}{\rho_g r_{cr}} \quad (6)$$

Дослідна перевірка не підтвердила адекватність рівняння (6). Але такий підхід до аналізу впливу шорсткості поверхні на температуру перегріву рідини (w) у порівнянні з температурою насичення (sat) послужив поштовхом для розгляду концепції теплового пограничного шару. Ця концепція ґрунтується на припущенні, що впадина на поверхні закрита напівсферичним паровим куполом, який виступає в ролі зародка, і цей зародок починає рости тільки тоді, коли тепловий пограничний шар перегрітої рідини поблизу поверхні має достатню товщину δ .

Виконаний аналіз товщини пограничного теплового шару у припущенні, що існує така гранична товщина в межах якої при $y < \delta$ переважає молекулярне перенесення, тоді як при $y > \delta$ температура теплового шару становить T . На основі прийнятого співвідношення між товщиною теплового пограничного шару δ і розміром зародка бульбашки в момент закипання отримано [3] вираз, який пов'язує розмір активної впадини і температуру поверхні, а шляхом розв'язку нестационарного рівняння теплопровідності – розподіл температури в тепловому пограничному шарі. Різниця температур, яка необхідна для росту напівсферичної бульбашки на впадині відомого радіуса, визначали при умові, що різниця відповідає різниці температур на відстані висоти бульбашки від поверхні нагріву. Для усталеної температури поверхні нагріву отримано рівняння:

$$r_{min}^{max} = \frac{\delta}{2C_1} \left\{ 1 - \frac{\theta_{sat}}{\theta_w} \pm \left[\left(1 - \frac{\theta_{sat}}{\theta_w} \right)^2 - \frac{8C_3\sigma_3 T_{sat}}{\delta\theta_w\delta\rho_g} \right]^{0,5} \right\},$$

де C_1 і C_2 – сталі, які залежать від крайового кута між бульбашкою і поверхнею і кута між поверхнею и дотичною до устя впадини.

Подальший розвиток концепції теплового пограничного шару шляхом використання лінійного розподілу температури в пограничному шарі з урахуванням вільної конвекції;

урахуванням неоднорідності розподілу температур на границі розподілу фаз пара-рідина біля поверхні нагріву; впливом наявної газової складової в центрі пароутворення, призвів до виявлення нових проблем, які необхідно вирішити під час аналізу процесу пароутворення в неоднорідному температурному полі.

Перша проблема стосується критерію пароутворення в неоднорідному температурному полі. Рівняння Гіббса, що пов'язує розмір термодинамічно стійкої парової впадини з температурним перегрівом, справедливе для однорідного температурного поля при зникаючому малому значенні теплового потоку, для випадку неоднорідного поля необхідно модифікувати шляхом урахування впливу температурного градієнта, існуючого на границі рідина-пара, на поверхневу вільну енергію. Крім цього, тиск у впадині може викликати різні умови механічної рівноваги на границі розділу фаз, що призведе до зростання температури початку кипіння [6].

Друга проблема стосується товщини теплового перегрітого шару. Очевидно, що використання моделі нестационарної теплопровідності [1, 2] для розповсюдження температурного поля в тепловому пограничному шарі повинно розглядатися в якості першого наближення для аналізу процесу нестационарного конвективного переносу тепла над активним центром кипіння.

Третя проблема стосується шорсткості поверхні теплообміну. В [2, 5] розглянуто процес росту бульбашки на одиночному центрі пароутворення, а дослідження поверхні під електронним мікроскопом показало наявність впадин всередині інших впадин і різну їх конфігурацію – округлену, загострену та ін. Результати досліджень показали що шорсткість не обов'язково інтенсифікує тепловіддачу. Це показує на те, що для опису поверхні нагріву необхідно застосовувати інші параметричні характеристики стінки.

Для процесу росту парової бульбашки існує два підходи до проблеми. Перший підхід передбачає, що швидкість росту визначається інерційними силами і тиск всередині бульбашки дорівнює максимально можливому $p(T)$, а швидкість росту визначається рівнянням кількості руху; другий – перенесенням теплоти шляхом теплопровідності в неоднорідному температурному полі, яке знаходиться біля стінки.

Загальна постановка задачі про ріст сферичної бульбашки в перегрітій рідині ґрунтується на розв'язку рівняння руху Релея:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 + \frac{2\sigma}{\rho_L R} = \frac{(p_g - p_{sat})}{\rho_L}$$

і рівняння енергії

$$a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial T}{\partial \tau} + r \frac{\partial T}{\partial r},$$

де a – коефіцієнт температуропровідності.

Різні типи розв'язку отримано при використанні рівняння Клапейрона-Клаузіуса

$$\frac{p_g - p_\infty}{\rho_L} = \left(\frac{T_g - T_{sat}}{\rho_L T_{sat}} \right) \rho_v h_{Lg}$$

з відповідними початковими і граничними умовами. При цьому було виявлено, що під час росту парової бульбашки в однорідно-перегрійтій рідині вплив інерційних сил рідини і поверхневого натягу не відіграють суттєвої ролі. З цього виходить, що ріст парової бульбашки визначається процесом перенесення теплоти.

Висновки: 1. Певні труднощі при визначенні шорсткості поверхні теплообміну початковій стадії росту бульбашки створюють невизначеність при застосуванні різних моделей росту для результатів досліджень.

2. Усі аналітичні рішення отримуються при певних початкових і граничних умовах, які служать для опису розглядуваної моделі, але порівняння отриманого рішення з дослідними даними робляться тільки на основі підсумкових величин пропонованої моделі, тобто на

порівнянні діаметрів бульбашок. Виходячи із статистичної природи фізичних параметрів біля граючої стінки такий підхід не зовсім коректний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел.– М.: Наука, 1964.– 219 с.
2. Кулінченко В.Р. Інтенсифікація процесів теплообміну в вакуум-випарниках та кристалізаційних апаратах. Дис. докт. техн. наук– К.: УДУХТ, 1995.– 456 с.
3. Толубинский В.И. Теплообмен при кипении.– К.: Наукова думка, 1980.– 316 с.
4. Френкель Я. Кинетическая теория жидкостей.– М.: Изд-во АН СССР, 1945.– 415 с.
5. Хаттон А.П., Холл Дж.С. Фотографическое изучение кипения на подогреваемых поверхностях.– В сб.: III Международной конференции по теплопереносу.– Нью Йорк, 1966, т.4.– С. 24–37 (английский язык).
6. Ховел Дж.Р. Сигел Р. Зарождение, рост и отрыв паровых пузырьков в насыщенной воде на искусственных центрах кипения правильной геометрической формы и размеров.– В сб.: III Международной конференции по теплопереносу.– Нью Йорк, 1966, т.4.– С. 12–23 (английский язык).
7. Volmer M. Kinetik der Phasebildung.– Dresden, Veri-Steinkohff, 1939.– 415 p.