

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

Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПОНТАННОГО ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТЫХ РАСТВОРОВ КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

АННОТАЦИЯ

Методом измерения времени жизни исследована кинетика спонтанного вскипания перегретых растворов кислород – азот, аргон – гелий, аргон – неон, кислород – аргон – азот и кислород – аргон – гелий. Определены значения температур предельных перегревов T_n растворов, соответствующие частотам зародышеобразования $J = 10^4 - 10^8 \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$. Обсуждается концентрационная зависимость T_n растворов с полной растворимостью компонентов. Сделан вывод о коллигативности предельных перегревов газонасыщенных жидкостей.

1. ВВЕДЕНИЕ

Растворы криогенных жидкостей находят широкое применение во многих отраслях техники (авиация и космонавтика, сжижение природного газа и др.). Процессы хранения, транспортировки и использования криогенных систем часто сопровождаются резкими пульсациями давления, локальным выделением тепла, тепловыми потоками. Эти факторы могут приводить к перегреву жидкости за линию насыщения. Снятие перегрева в ряде случаев сопровождается резкими гидравлическими ударами, взрывами, разрушением оборудования. Поэтому изучение процессов вскипания перегретых криогенных растворов представляет собой актуальную научную и техническую задачу.

Работа посвящена экспериментальному исследованию кинетики спонтанного вскипания перегретых растворов кислород – азот, кислород – аргон – азот, аргон – гелий, аргон – неон и кислород – азот – гелий. Первые два раствора представляют собой системы с полной взаимной растворимостью компонентов, остальные растворы относятся к классу газонасыщенных. Растворимость гелия в аргоне при давлении 4 МПа не превышает 0.8 моль %, неона – 3 %. Столь же плохо растворяется гелий в кислороде и азоте [1].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Исследование кинетики спонтанного вскипания растворов проводилось методом измерения времени жизни. Экспериментальная установка и методика проведения опытов подробно описаны в [2]. Подготовка жидкого раствора проводилась конденсацией смеси газов заданного состава в предварительно охлажденную рабочую камеру. Жидкость перегревалась в стеклянной измерительной ячейке – трубке внутренним диаметром 1 ÷ 2 мм и длиной около

50 мм. Заход в метастабильную область осуществлялся резким понижением давления на термостатируемую жидкость. В заданных термодинамических условиях (температура, давление, состав раствора) измерялось $N = 20 \div 70$ значений времени жизни τ_i , определялось среднее время жизни $\bar{\tau} = \sum \tau_i / N$ и частота зародышеобразования $J = 1/(V\bar{\tau})$. Состав двухкомпонентных растворов контролировался непосредственно в экспериментальной установке по данным об их 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 %.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для приготовления исследуемых растворов использовались газы высокой чистоты: 99.999 % (O_2, N_2), 99.998 % (Ar, Ne), 99.995 % (He). Измерения времени жизни проводились по изобарам $p = 0.5$ и 1.0 МПа ($\text{O}_2 - \text{N}_2$), $p = 1.0$ МПа ($\text{O}_2 - \text{Ar} - \text{N}_2$, $\text{O}_2 - \text{N}_2 - \text{He}$) и $p = 1.5$ МПа (Ar – He, Ar – Ne). Исследованный интервал частот зародышеобразования $J = 10^4 - 10^8 \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$.

3.1. Перегрев раствора кислород - азот

Результаты опытов с раствором кислород – азот представлены на рис.1 и рис.2. Там же приведены экспериментальные данные по чистому азоту из работы [3]. Вертикальный размер точек соответствует статистической неопределенности значения $\bar{\tau}$. Как и для однокомпонентной жидкости, на зависимостях $\lg \bar{\tau} = f(T)$ и $\lg J = f(T)$ можно выделить два характерных участка: участок с сильной температурной зависимостью $\lg J$ ($\lg \bar{\tau}$), 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,

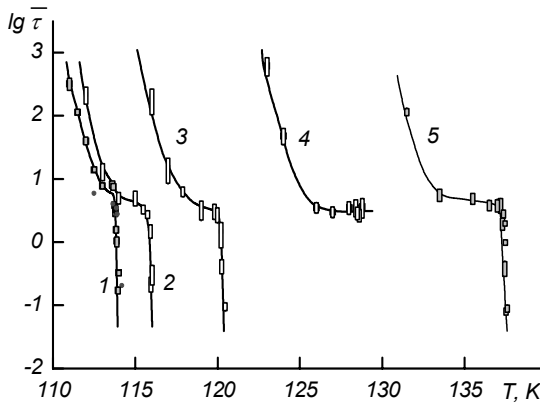


Рис. 1. Температурная зависимость среднего времени жизни перегретого раствора кислород – азот при давлении $p = 1.0$ МПа и концентрациях азота: 1 – $x = 100$ моль % (данные [3]), 2 – 89.5, 3 – 70.0, 4 – 33.0, 5 – 0

различным действием указанных факторов может быть объяснено различное значение J на участке $\lg J \approx \text{const}$ (“плато”) в опытах [3] (линия 1 на рис.1, рис.2) и в настоящей работе.

Характерный вид изобар температурной зависимости $\lg \bar{\tau}$ и $\lg J$ одинаков для всех исследованных нами растворов. Одинаковым оказывается и распределение времени ожидания вскипания при заданных термодинамических параметрах раствора: для всех растворов при любом значении параметров наблюдается классическое пуассоновское распределение [2].

3.2. Концентрационная зависимость T_n растворов с полной взаимной растворимостью компонентов

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 [4]. Более детальный анализ фиксирует наличие и у раствора кислород – азот небольшого отрицательного отклонения от линейности в концентрационной зависимости температур 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 (см. рис. 3), что в пределах погрешности эксперимента согласуется с полученным в предположении линейной аддитивности значением: $T_n^{\text{лин}} = x^{O_2} T_n^{O_2} + x^{Ar} T_n^{Ar} + x^{N_2} T_n^{N_2}$.

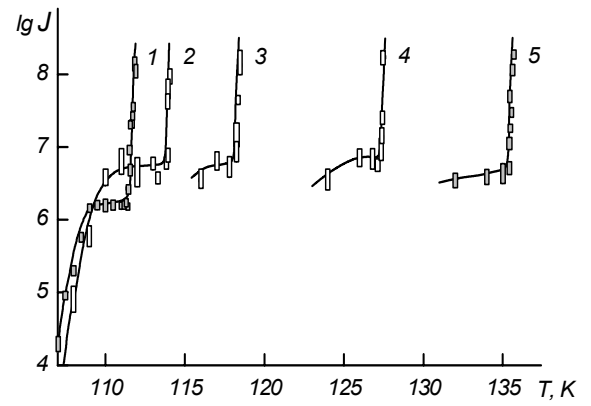


Рис. 2. Температурная зависимость частоты зародышеобразования в перегретом растворе кислород – азот при давлении $p = 0.5$ МПа и концентрациях азота: 1 – $x = 100$ моль % (данные [3]), 2 – 89.5, 3 – 70.0, 4 – 33.0, 5 – 0

3.3. Результаты опытов с газонасыщенными растворами

Газонасыщенные растворы проявляют заметную чувствительность перегрева жидкости к малым добавкам низкокипящего компонента. Температура достижимого перегрева ($J = 10^7 \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$) раствора аргон – гелий, содержащего 0.3 моль % He составляет $T_n = 135.29$ К, для раствора аргон – неон с 0.7 моль % Ne $T_n = 134.83$ К. Таким образом, “сдвиг” T_n в газонасыщенных растворах $Ar-He$ и $Ar-Ne$ относительно чистого аргона ($T_n = 135.80$ К) составляет, соответственно, 0.51 и 0.97 К, что примерно пропорционально концентрации соответствующего низкокипящего компонента в растворе. Следовательно, температура предельного перегрева газонасыщенных растворов, также как и поверхностное натяжение [5, 6] в первом приближении оказывается коллигативной величиной: “сдвиг” значений T_n относительно предельного перегрева чистого растворителя не зависит от вида растворенного газа и определяется только его молярной концентрацией.

Добавка 0.05 моль % гелия в раствор 56 моль % O_2 + 44 моль % N_2 также приводит к снижению температуры его предельного перегрева. На рис. 4 приведена изобара $p = 1.0$ МПа температурной зависимости $\lg J$ полученной трехкомпонентной системы $O_2 - N_2 - He$. Там же штриховой линией обозначена граница достижимого перегрева соответствующего «базового» раствора 56 моль % O_2 + 44 моль % N_2 , определенная полиномиальной аппроксимацией экспериментальных данных по перегреву раствора кислород – азот. Значения T_n при частоте зародышеобразования $J = 10^7 \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ составляют 126.30 К для трехкомпонентного раствора и 126.46 К для «базового».

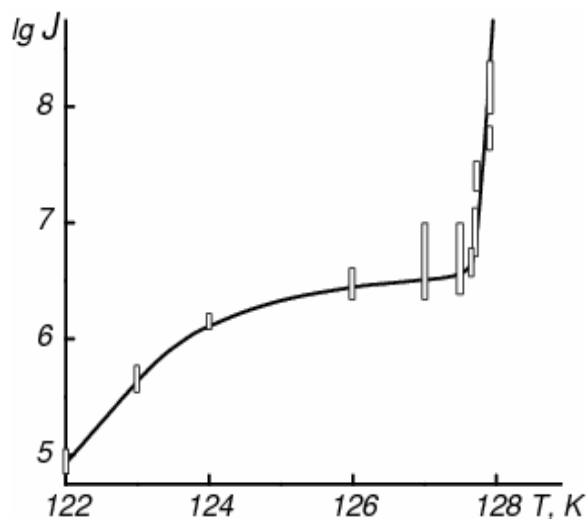


Рис. 3. Температурная зависимость частоты зародышеобразования в перегретом растворе кислород – аргон – азот

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование выявило особенности зародышеобразования в широко распространенных, но еще недостаточно изученных растворах кислород – азот, аргон – гелий, аргон – неон. Проведены первые опыты с растворами кислород – аргон – азот и кислород – азот – гелий. Кинетика вскипания трехкомпонентных криогенных систем ранее не исследовалась. Полученные данные кроме непосредственного использования в практических приложениях послужат экспериментальной базой для проверки разрабатываемых в настоящее время новых вариантов теории гомогенной нуклеации (см., например, [7 - 9]). Дальнейшее развитие этого направления предполагает как продолжение экспериментальных исследований кинетики вскипания, так и теоретическое обобщение и анализ полученных результатов.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта фундаментальных исследований УрО – ДВО РАН «Акустическая кавитация в метастабильных жидкостях», при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-16284) и гранта Государственной программы поддержки ведущих научных школ № НШ-4429.2006.8.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

J – частота зародышеобразования, $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$;
 N – число измерений в заданных условиях;
 p – давление, МПа;
 T – температура, К;
 V – объем перегретой жидкости, м^3 ;
 x – концентрация, моль %.
 τ – время жизни перегретой жидкости, с;
 $\bar{\tau}$ – среднее время жизни, с.

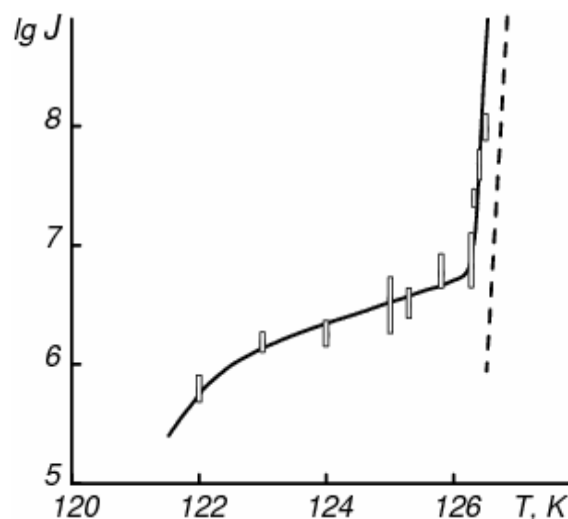


Рис. 4. Температурная зависимость частоты зародышеобразования в перегретом растворе кислород – азот – гелий

Индексы:

n – параметр относится к границе достижимого (предельного) перегрева;
 i – порядковый номер вскипания в серии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Справочник** по физико – техническим основам криогеники / М.П. Малков, И.Б. Данилов, А.Г. Зельдович, А.Б. Фрадков. М.: Энергоатомиздат, 1985. 432 с.
2. **Байдаков В.Г.** Перегрев криогенных жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 1995. 264 с.
3. **Байдаков В.Г., Каверин А.М.** Работа образования пузырька и граница спонтанного вскипания перегретого жидкого азота // ТВТ. 1981. Т. 19. № 3. С. 321-328.
4. **Baidakov V.G., Kaverin A.M., Boltachev G.Sh.** Nucleation in superheated liquid argon – krypton solution // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 13. P. 5648-5657.
5. **Каверин А.М., Байдаков В.Г., Андбаева В.Н.** Поверхностное натяжение растворов простых жидкостей // XV Международная конференция по химической термодинамике в России: тез. докл. М.: МГУ, 2005. Т. 2. С. 86.
6. **Каверин А.М., Андбаева В.Н., Байдаков В.Г.** Поверхностное натяжение растворов ожиженных газов // Теплофизические свойства веществ и материалов: тез. докл. XI Российской конф. По теплофизическим свойствам веществ. С.–Пб.: СПбГУНиПТ, 2005. Т. 1. С. 72.
7. **Baidakov V.G.** Nucleation in superheated gas-saturated solutions: I. Boiling-up kinetics // J. Chem. Phys. V. 110. N 8. P. 3955-3960.
8. **Байдаков В.Г., Каверин А.М., Болтачев Г.Ш.** Кинетика вскипания газированной жидкости // Тр. 5-го Минского международного форума по тепло- и массообмену. ММФ-2004. Минск: ИТМО, 2004. Доклад 5-03. С. 1-8.
9. **Baidakov V.G.** Boiling-up kinetics of solutions of cryogenic liquids // Nucleation Theory and Applications. Berlin: Wiley – VCH Verlag, 2005. P. 126-177.