

КИПЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЪЕМНОГО КИПЕНИЯ КАЖДОЙ ИЗ КОМПОНЕНТ

А. В. Пименова^а, Д. С. Голдобин^{а,б}*

^а *Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013, Пермь, Россия*

^б *Пермский национальный государственный исследовательский университет
614990, Пермь, Россия*

Поступила в редакцию 23 декабря 2013 г.

Рассматривается задача о парообразовании в системе двух несмешивающихся жидкостей при температурах, меньших температуры объемного кипения каждой из компонент, но больших температуры, при которой сумма давлений насыщенных паров компонент равна атмосферному давлению. В этой ситуации происходит кипение на поверхности прямого контакта двух компонент. Построено теоретическое описание кинетики парового слоя на границе контакта и получено решение для идеализированного случая, когда свойства двух жидкостей близки. Рассмотрены связь решения для кинетики парового слоя с интегральными характеристиками режима кипения системы и вопрос об остывании системы в отсутствие притока тепла.

DOI: 10.7868/S0044451014070128

1. ВВЕДЕНИЕ

Примечательной особенностью системы несмешивающихся жидкостей (т. е. жидкостей, растворимость которых друг в друге мала) является то, что температура ее закипания меньше температуры закипания любой из компонент по отдельности [1], причем эффект понижения температуры кипения оказывается тем сильнее, чем ближе температуры кипения компонент при заданном давлении. Механизм этого явления заключается в том, что происходит не объемное кипение компонент, а кипение на границе их контакта. В слой пара между жидкими фазами испаряются частицы из обеих жидкостей, в результате чего давление в этом слое оказывается равно сумме давлений насыщенных паров двух жидкостей. Для роста парового слоя достаточно, чтобы сумма этих давлений превысила атмосферное давление, в отличие от случая объемного кипения отдельной компоненты, для которого требуется, чтобы давление насыщенных паров этой компоненты превысило атмосферное давление.

*E-mail: Denis.Goldobin@gmail.com

Взаимная нерастворимость жидкостей важна в связи с тем, что уменьшение концентрации основной компоненты в растворе приводит к снижению давления ее насыщенных паров над поверхностью раствора [1]. Таким образом, при взаимной растворимости жидкостей должны складываться пониженные давления насыщенных паров. При полной взаимной растворимости эффект может пропадать полностью, либо быстро ослабевать со временем после смешения жидкостей по мере их взаимного растворения на границе контакта.

Описываемый эффект хорошо известен в технике и науке. Он важен в технологических процессах дистилляции и влияет на условие воспламенения жидкого топлива [1]. В частности, использование этого эффекта позволяет осуществлять дистилляцию веществ, температура кипения которых при атмосферном давлении оказывается выше температуры их разложения. Так, например, нерастворимый в воде тетраэтилсвинец кипит при температуре 200 °С с частичным разложением, но в смеси с водой его дистилляцию можно осуществлять при температуре, близкой к температуре кипения воды, избегая разложения. В связи с горением жидкого топлива можно привести пример керосина, воспламенение кото-

рого требует большей температуры, чем воспламенение смеси керосина с водой, поскольку в случае смеси концентрация паров керосина над поверхностью жидкости оказывается выше, чем для «чистого» керосина. По аналогичной причине нельзя использовать воду для тушения нефти и нефтепродуктов, так как это приводит к интенсификации их кипения.

Несмотря на то что эффект хорошо известен, множество экспериментальных [2–5] и теоретических [6, 7] работ сосредоточено на изучении процесса кипения систем несмешивающихся жидкостей, когда одна из компонент нагрета выше температуры своего объемного кипения. Теоретическое описание кинетики парового слоя из первых принципов в ситуации, когда система находится ниже температуры объемного кипения каждой из компонент, в литературе не представлено.

Кипение на поверхности контакта несмешивающихся жидкостей начинается при температуре T_* , определяемой из условия, что сумма давлений насыщенных паров каждой из жидкостей равна атмосферному давлению, или, в терминах концентрации $n_i^{(0)}$ частиц насыщенных паров,

$$n_1^{(0)}(T_*) + n_2^{(0)}(T_*) = \frac{p_0}{k_B T_*},$$

где p_0 — атмосферное давление, k_B — постоянная Больцмана. Явление вызывает наибольший интерес, когда система далека от кипения каждой из компонент в отдельности, и, соответственно, в данной работе рассматривается случай, когда поле температуры в системе несущественно превышает T_* .

Материал настоящей статьи изложен следующим образом. В разд. 2 и 3 из первых принципов выводятся уравнения эволюции парового слоя на контакте двух жидкостей и находится их решение, описывающее рост слоя. В разд. 4 рассматривается связь кинетики парового слоя с интегральными характеристиками состояния системы. В частности, определяются средний и максимальный перегревы системы при заданном постоянном притоке тепла и описывается процесс остывания системы, перегретой выше T_* , в отсутствие внешнего притока тепла. Раздел 5 завершает статью обсуждением выводов.

2. ЭВОЛЮЦИЯ ПАРОВОГО СЛОЯ

Рассматриваемый паровой слой между несмешивающимися жидкостями представлен на рис. 1. На данном этапе теория строится для случая, когда материальные параметры $\kappa_i, \chi_i, \rho_i, \Lambda_i$ двух жидкостей

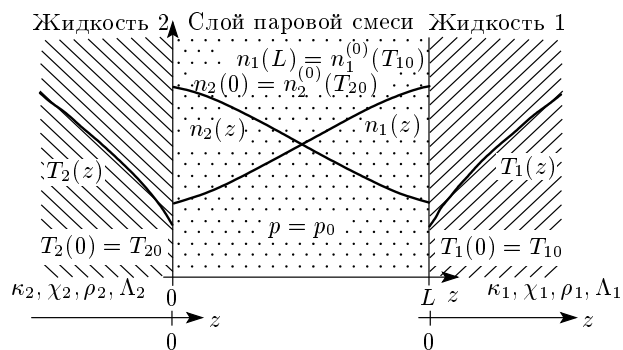


Рис. 1. Растущий паровой слой между несмешивающимися жидкостями и система координат. Для каждой из трех областей удобно ввести свою поперечную координату z

можно считать одинаковыми и, как следствие, полагать систему зеркально-симметричной относительно серединной плоскости парового слоя. Динамика системы рассматривается и описывается, исходя из следующих положений относительно процесса кипения.

1. В области жидкой фазы температура неоднородна, что обеспечивает приток тепла за счет механизма теплопроводности к поверхности, с которой происходит испарение.

2. В процессе испарения масса жидкой фазы теряется и поверхность движется в глубь жидкой фазы.

3. Вещество с поверхностей жидкостей испаряется в паровой слой. Поскольку жидкости практически нерастворимы одна в другой, на поверхности контакта парового слоя с жидкой фазой одного вещества частицы другого вещества не переходят в жидкую фазу. Концентрация частиц компоненты газа над поверхностью его жидкой фазы равна концентрации частиц насыщенного пара этого вещества при локальной температуре $T = T_* + \Theta$ (рис. 1):

$$n_2(z = 0) = n_2^{(0)}(\Theta), \quad n_1(z = L) = n_1^{(0)}(\Theta).$$

Известно, что при испарении со свободной поверхности жидкости (например, в вакуум) концентрация паров над поверхностью остается ниже концентрации насыщенных паров в связи с конечной скоростью оттока испаряющегося вещества [8–10]. В рассматриваемом в настоящей работе случае испарение происходит не в открытое полупространство, а в паровой слой, на границах которого при температуре $T \rightarrow T_*$ перепад концентраций частиц газа стремится к нулю, т. е. диффузионный отток может становиться асимптотически мал. Таким образом, при

достаточно слабом перегреве системы принимаемое здесь предположение о локальном термодинамическом равновесии на границе между паром и жидкостью должно оставаться с достаточной точностью справедливым по непрерывности.

4. Поскольку механическая инертность системы пренебрежимо мала по сравнению с тепловой и диффузионной «инертностью», давление в пределах парового слоя можно считать постоянным и равным внешнему атмосферному давлению, $p = p_0$.

5. Полагая паровой слой идеальным газом, для суммарной объемной концентрации частиц в нем можем написать соотношение

$$n_1 + n_2 = n_0 = p_0/k_B T,$$

где T — локальная температура. При росте парового слоя перепад концентраций частиц компонент поперек него оказывается связан с концентрацией насыщенных паров, которая экспоненциально сильно зависит от температуры [1, 8]. Суммарная концентрация n_0 частиц зависит от температуры гораздо слабее, степенным образом, вследствие чего изменением величины n_0 , связанной с отклонением температуры от T_* , можно пренебречь на фоне изменений $n_{1,2}$ и полагать, что

$$n_1 + n_2 = n_{0*} = \frac{p_0}{k_B T}. \quad (1)$$

Система данных положений не является грубым приближением; все положения справедливы (как минимум) на ранних стадиях процесса роста парового слоя. В разд. 4 проводится подробный анализ результатов и справедливости приближений для значений параметров, соответствующих реальным веществам. Приведем данные положения к математической формулировке.

Удобно выбирать движущуюся систему координат в областях жидкой фазы таким образом, чтобы точка $z = 0$ соответствовала поверхности контакта с паровым слоем (см. рис. 1).

Внутри паровой прослойки перераспределение концентрации газовых компонент происходит за счет диффузионных процессов, описываемых законом Фика

$$\mathbf{J}_i = -D_{12} \nabla n_i, \quad (2)$$

где D_{12} — коэффициент взаимной диффузии. Коэффициент D_{12} не зависит от концентрации компонент и степенным образом зависит от температуры. На фоне больших относительных изменений n_i малые относительные изменения температуры при степенной зависимости $D_{12}(T)$ дают малые относительные

изменения D_{12} , и ими можно пренебречь, полагая, что величина $D_{12} = D_{12}(p_0, T_*)$ постоянна.

Соответственно, изменение концентраций компонент газовой смеси подчиняется уравнению

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{12} \nabla n_i) = D_{12} \frac{\partial^2 n_i}{\partial z^2}. \quad (3)$$

Для удобства решения введем систему координат (\tilde{t}, ζ) , в которой ширина парового слоя не будет зависеть от времени:

$$t = \tilde{t}, \quad z = L(\tilde{t}) \left(\zeta - \frac{1}{2} \right), \quad (4)$$

где $\zeta \in [-1/2; 1/2]$ (границам парового слоя соответствуют $\zeta = -1/2$ и $\zeta = 1/2$, рис. 1), L — толщина парового слоя. Уравнение (3) в этом случае принимает вид

$$\dot{n}_i - \zeta \frac{\dot{L}}{L} \frac{\partial n_i}{\partial \zeta} = \frac{D_{12}}{L^2} \frac{\partial^2 n_i}{\partial \zeta^2}. \quad (5)$$

При смещении одной из границ (например, 2) паровой области на δL_2 , количество δN_2 частиц, прошедших через площадь S поверхности раздела фаз, будет связано с числом частиц типа 2 в объеме $S \delta L_2$, приращенном со стороны жидкости 2 к паровому слою, следующим образом:

$$\begin{aligned} n_2|_{z=0} \delta L_2 &= D_{12} \left. \frac{\partial n_2}{\partial z} \right|_{z=0} \delta t + \frac{\delta N_2}{S} = \\ &= \left(D_{12} \left. \frac{\partial n_2}{\partial z} \right|_{z=0} - \frac{\kappa_2}{\Lambda_2} \left. \frac{\partial T_2}{\partial z} \right|_{z=0} \right) \delta t, \end{aligned} \quad (6)$$

где κ_2 — коэффициент теплопроводности жидкости 2, Λ_2 — энтальпия парообразования вещества 2 в расчете на одну частицу. Первое слагаемое в правой части уравнения (6) соответствует диффузионному потоку частиц, вызванному наличием градиента концентрации внутри паровой области, второе связано с переходом частиц из жидкой фазы в газовую. Для другого вещества на этой границе играет роль только диффузионное слагаемое:

$$n_1|_{z=0} \delta L_2 = D_{12} \left. \frac{\partial n_1}{\partial z} \right|_{z=0} \delta t. \quad (7)$$

Решая совместно уравнения (6) и (7) и учитывая, что $dn_1 + dn_2 = 0$, на границе раздела фаз можно получить следующие соотношения:

$$-\frac{\kappa_2}{\Lambda_2} \left. \frac{\partial T_2}{\partial z} \right|_{z=0} = D_{12} \frac{n_0}{n_1|_{z=0}} \left. \frac{\partial n_1}{\partial z} \right|_{z=0}, \quad (8)$$

$$\dot{L}_2 = \frac{D_{12}}{n_1|_{z=0}} \left. \frac{\partial n_1}{\partial z} \right|_{z=0}. \quad (9)$$

Теплоперенос в жидких фазах описывается уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} + v_{li} \frac{\partial T_i}{\partial z} = \chi_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2}, \quad (10)$$

где χ_i — коэффициент температуропроводности i -й жидкости, v_{li} — скорость ее смещения в системе координат, привязанной к границе раздела фаз. Скорость смещения на границе пропорциональна объему жидкости, перешедшей в газовую фазу:

$$\begin{aligned} v_{l1} &= -\frac{1}{n_{l1}} \frac{\kappa_1}{\Lambda_1} \left. \frac{\partial T_1}{\partial z} \right|_{z=0}, \\ v_{l2} &= -\frac{1}{n_{l2}} \frac{\kappa_2}{\Lambda_2} \left. \frac{\partial T_2}{\partial z} \right|_{z=0}, \end{aligned} \quad (11)$$

где n_{l1} и n_{l2} — объемные плотности числа частиц в жидких фазах.

Как отмечалось выше, в настоящей работе ограничиваемся рассмотрением симметричного случая, когда обе жидкости имеют одинаковые количественные термодинамические характеристики. В этом случае паровая прослойка равномерно расширяется в обе стороны, соответственно $\delta L_1 = \delta L_2 = \delta L/2$. Для закипания системы необходимо, чтобы жидкость была перегрета. Температурное поле системы в таком случае отличается от минимальной температуры кипения T_* на небольшую величину перегрева Θ :

$$T = T_* + \Theta(t, \zeta), \quad \Theta \ll T_*.$$

Зависимость концентрации частиц насыщенных паров от температуры можно линеаризовать:

$$n_{1,2}^{(0)} = \frac{n_0}{2} + \gamma\Theta, \quad (12)$$

где $\gamma \equiv (\partial n_2^{(0)}/\partial T)_{T=T_*}$; поправка $\gamma\Theta$ учитывается по причине экспоненциально сильной зависимости концентрации частиц насыщенных паров от температуры (аналогичные слагаемые, связанные со степенными зависимостями, в рамках данного рассмотрения опускаются как малые на фоне слагаемых, связанных с экспоненциальными зависимостями). Математически экспоненциально сильная зависимость означает, что $\gamma T_*/n_2^{(0)}(T_*) \gg 1$ (при полиномиальных зависимостях от абсолютной температуры аналогичные отношения имеют порядок единицы). Уравнение (12) дает для граничных условий

$$n_2|_{\zeta=-1/2} = \frac{n_0}{2} + \gamma\Theta, \quad n_1|_{\zeta=1/2} = \frac{n_0}{2} + \gamma\Theta. \quad (13)$$

Поскольку давление внутри парового слоя не изменяется, имеем

$$(n_1 + n_2)|_{\zeta=-1/2}(T_* + \Theta) = n_0 T_*. \quad (14)$$

Совместно уравнения (13) и (14) дают дополнительные граничные условия

$$\begin{aligned} n_1|_{\zeta=-1/2} &= \frac{n_0}{2} - \left(\frac{n_0}{T_*} - \gamma \right) \Theta \approx \frac{n_0}{2} - \gamma\Theta, \\ n_2|_{\zeta=1/2} &\approx \frac{n_0}{2} - \gamma\Theta. \end{aligned} \quad (15)$$

Таким образом, эволюция парового слоя полностью определяется уравнениями (5) и (10), в которых $\dot{L} = 2\dot{L}_2$ и v_{li} определяются соответственно уравнениями (9) и (11), с граничными условиями (8), (13) и (15).

3. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ЭВОЛЮЦИИ ПАРОВОГО СЛОЯ

Можно заметить, что уравнение (5) допускает решения с линейным профилем поля концентрации частиц

$$n_i = n_0/2 + \alpha_i \zeta, \quad \alpha_1 = -\alpha_2.$$

Граничные условия (13) и (15) требуют

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{n_0}{2} + \alpha_1 \zeta = \frac{n_0}{2} + 2\gamma\Theta|_{z=0}\zeta, \\ n_2 &= \frac{n_0}{2} - 2\gamma\Theta|_{z=0}\zeta. \end{aligned} \quad (16)$$

Уравнение (5) для линейных по координатам зависимостей концентраций принимает вид

$$\dot{\alpha}\zeta - \zeta \frac{\dot{L}}{L} \alpha = 0. \quad (17)$$

Общее решение этого уравнения имеет вид

$$\alpha = CL = 2\gamma\Theta|_{z=0}, \quad (18)$$

где C — некоторая константа, служащая параметром решения. С учетом того, что рассматривается несильный перегрев системы, $\gamma\Theta \ll n_0/2$, решение уравнения (9) может быть записано в виде

$$L = \frac{4D_{12}}{n_0} Ct. \quad (19)$$

Состояние системы в жидкой фазе (в силу симметричности задачи достаточно рассмотреть одну из областей, например, 2) описывается уравнением (10), скорость v_{12} смещения жидкости (уравнение (11)) в котором с учетом формул (8) и (18) имеет вид

$$v_{12} = \frac{2D_{12}C}{n_{l2}}. \quad (20)$$

Решение уравнения (10) представимо в виде суммы слагаемых, одно из которых зависит только от координат, а другое линейно по времени:

$$\Theta_2 = \frac{2D_{12}}{\gamma n_0} C^2 t + \theta(z).$$

Уравнение (10) в таком представлении примет вид

$$\frac{2D_{12}C^2}{\gamma n_0} + v_{l2} \frac{\partial \theta}{\partial z} = \chi_2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}. \quad (21)$$

При $t = 0$ уравнения (18) и (19) дают $\theta(0) = 0$, а уравнение (11) — $(\partial\theta/\partial z)|_{z=0}$. Таким образом, граничные условия для уравнения (21) принимают вид

$$\theta|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z}|_{z=0} = -\frac{\Lambda_2}{\kappa_2} n_{l2} v_{l2}. \quad (22)$$

Решение уравнения (21) удобно искать в виде суммы с выделенным линейным по z слагаемым:

$$\theta = \theta_0 - \frac{C}{\gamma} \frac{n_{l2}}{n_0} z + f(z). \quad (23)$$

Подстановка выражения (23) в уравнение (21) приводит к

$$f = f_0 \exp\left(\frac{v_{l2}}{\chi_2} z\right). \quad (24)$$

Согласование решения с граничными условиями (22) дает константы интегрирования θ_0 и f_0 , а иско- мое поле температуры перегрева получается в виде

$$\Theta = \frac{2D_{12}C^2}{\gamma n_0} t + \frac{n_{l2}}{n_0} \frac{C}{\gamma} |z| + \left(\frac{\mathcal{L}_2}{c_{p,l2}} - \frac{n_{l2}^2}{n_0} \frac{\chi_2}{2D_{12}\gamma} \right) \times \\ \times \left[1 - \exp\left(-\frac{2D_{12}C}{\chi_2 n_{l2}} |z|\right) \right]. \quad (25)$$

Здесь \mathcal{L}_2 и $c_{p,l2}$ — удельные энтальпия парообразования и теплоемкость жидкости 2.

Далее в качестве параметра решения удобно использовать не константу C , а физическую характеристику процесса, через которую данная константа может быть выражена, например, \dot{L} :

$$C = \frac{n_0}{4D_{12}} \dot{L}.$$

Также удобно ввести обозначение для безразмерно- го аргумента экспоненты в выражении (25):

$$Z = \frac{n_0}{n_{l2}} \frac{\dot{L}}{2\chi_2} |z|. \quad (26)$$

Рассмотрим последнее, нелинейное по $|z|$, слагае- мое в выражении (25). Данное слагаемое описывает температурный пограничный слой в жидкой фазе,

Таблица. Физические свойства воды и н-гептана при температуре их объемного кипения и атмо- сферном давлении

	H ₂ O	н-гептан
Температура объемного кипения, К	373.15	371.58
\mathcal{L}_2 , Дж/кг	$2.26 \cdot 10^6$	$3.17 \cdot 10^5$
$c_{p,l2}$, Дж/кг·К	$4.22 \cdot 10^3$	$2.50 \cdot 10^3$
χ_2 , м ² /с	$1.70 \cdot 10^{-7}$	$0.66 \cdot 10^{-7}$
ρ_{l2} , кг/м ³	$0.96 \cdot 10^3$	$0.61 \cdot 10^3$
ρ_g , кг/м ³	0.63	2.50
$\frac{\gamma}{n^{(0)}} = \frac{2\gamma}{n_0}$, К ⁻¹	0.039	0.056
D_{12} , м ² /с (для пары)	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
η_g , кг/м·с	$1.24 \cdot 10^{-5}$	$0.74 \cdot 10^{-5}$
n_0/n_{l2}	$0.66 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$

характерная толщина которого равна $\chi_2 n_{l2}/2D_{12}C$. Примечательна амплитуда данного слагаемого для реальных веществ (таблица), например, для воды

$$\frac{\mathcal{L}_2}{c_{p,l2}} = 5.4 \cdot 10^2 \text{ К}, \quad \frac{n_{l2}^2 \chi_2}{2n_0 D_{12} \gamma} = 1.0 \cdot 10^6 \text{ К}, \quad (27)$$

и для н-гептана (для многих органических веществ значения близки)

$$\frac{\mathcal{L}_2}{c_{p,l2}} = 1.3 \cdot 10^2 \text{ К}, \quad \frac{n_{l2}^2 \chi_2}{2n_0 D_{12} \gamma} = 0.7 \cdot 10^4 \text{ К}, \quad (28)$$

в то время как в данной работе теория строится для температур перегрева порядка 1 К. Более того, сам эффект наиболее важен до тех пор, пока не начнется объемное кипение одной из компонент, т. е. актуальные для эффекта величины перегрева не могут превышать нескольких десятков кельвинов. Это означает, что система всегда должна быть далека от насыщения слагаемого, описывающего темпера- турный пограничный слой: для физических систем актуален лишь очень небольшой начальный участок пограничного слоя, $Z \ll 1$.

Однако линейное приближение оказывается недостаточным для описания системы. При записи выражения (25) в форме

$$\Theta = \frac{n_0 \dot{L}^2}{8D_{12}\gamma} t + \frac{\mathcal{L}_2}{c_{p,l2}} (1 - e^{-Z}) + \frac{n_{l2}^2 \chi_2}{2n_0 D_{12} \gamma} (Z - 1 + e^{-Z})$$

можно видеть (см. оценки (27) и (28)), что амплитуда второго слагаемого в последнем выражении на три порядка меньше амплитуды третьего слагаемого, в котором при разложении по Z постоянный и линейный вклады обращаются в нуль. При такой разнице в амплитудах квадратичная по Z часть третьего слагаемого может вносить не меньший вклад, чем линейная во втором слагаемом. Таким образом, для физически реалистичных ситуаций уравнение (25) практически без потери точности может быть приведено к упрощенному виду:

$$\Theta \approx \frac{n_0 \dot{L}^2}{8D_{12}\gamma} t + \frac{\mathcal{L}_2}{c_{p,l2}} Z + \frac{1}{2} \frac{n_{l2}^2 \chi_2}{2n_0 D_{12} \gamma} Z^2. \quad (29)$$

Анализируя структуру пространственной части Θ , $\theta(z) \sim 10^2$ [К] $Z + 10^5$ [К] Z^2 , можно увидеть, что даже при максимальном достижимом по мере удаления от поверхности кипения перегреве $\theta(z) \sim 10$ К (при много больших перегревах начинается объемное кипение компонент) безразмерный комплекс $Z \sim 10^{-2}$, т. е. остается мал. При перегреве θ , большем 0.1 К, квадратичное слагаемое дает основной вклад.

4. СВЯЗЬ КИНЕТИКИ ПАРОВОГО СЛОЯ СО СРЕДНИМИ МАКРОСКОПИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ СИСТЕМЫ

В отличие от предыдущего раздела, где осуществлялось строгое решение задачи о росте парового слоя, рассмотрение в данном разделе носит оценочный характер и имеет своей целью анализ связи основных результатов работы, полученных в разд. 3, с наблюдаемыми характеристиками и управляющими параметрами системы, такими как приток тепла на единицу объема смеси.

Интерес представляет установившийся режим кипения. В этом режиме можно полагать, что в систему осуществляется в среднем постоянный подвод тепла, поддерживающий постоянные средний перегрев системы и скорость парообразования. Геометрические характеристики системы также считаются статистически установившимися.

4.1. Срыв парового слоя

Важным геометрическим параметром смеси двух жидкостей является средняя площадь их

контакта в единице объема смеси, $\delta S/\delta V$. Данная величина зависит от параметров жидкостей и особенностей процесса парообразования, определяемого средним перегревом системы и скоростью образования пузырьков пара [11]. Внимание настоящей работы сфокусировано на мезоскопической проблеме описания роста парового слоя; макроскопические параметры системы полагаются заданными (в связи с ними заинтересованный читатель может обратиться к обширной литературе, где соответствующие вопросы достаточно хорошо проработаны, [12–15]). Полагается, что объемы обеих компонент системы сопоставимы, т. е. ни одна из фаз не может быть выделена как существенно основная. Система полагается достаточно хорошо перемешанной (взболтанной) процессом кипения, чтобы можно было считать ее статистически изотропной и однородной [11]. Характерной шириной окрестности парового слоя, за пределами которой начинается окрестность другого слоя, является

$$2H \sim \left(\frac{\delta S}{\delta V} \right)^{-1}.$$

Характерное расстояние изменения ориентации поверхности контакта в хорошо перемешанной системе имеет тот же порядок величины $2H$.

Различие случая кипения ниже температуры объемного закипания обеих компонент и случая, когда более летучая компонента перегрета выше температуры своего объемного кипения, сводится к особенностям процесса роста парового слоя и теплопереноса в его окрестности. На макроскопическом уровне механические процессы в жидких фазах для этих двух случаев должны протекать подобным образом. Для последнего случая качественная картина протекания процесса кипения хорошо известна из экспериментов [2–7, 11]: происходит формирование пузырьков пара, срывающихся с поверхности контакта (рис. 2). Из-за градиента давления в паровом слое, связанного с действием силы тяжести на жидкость, может возникать вязкое течение (течение Пуазейля). Поскольку поток течения Пуазейля очень сильно зависит от ширины парового слоя, он может быть несуществен для достаточно тонкого слоя. При достижении растущим слоем некоторой достаточно большой ширины происходит срыв массы пара вдоль слоя с формированием пузырька, который всплывает, отделившись от кипящей границы (рис. 2). Таким образом происходит «обнуление» парового слоя, и он начинает расти заново.

Можно оценить характерное время обновления парового слоя. Рассмотрим растущий участок паро-

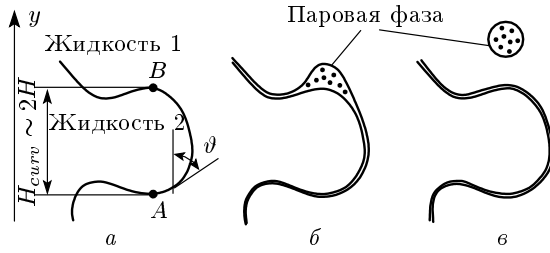


Рис. 2. Формирование пузырей на растущем паровом слое между несмешивающимися жидкостями и «обнуление» парового слоя

вого слоя высотой $2H$ (рис. 2а, участок AB); на масштабах этой высоты происходит существенное изменение наклона поверхности контакта. Будем интересоваться зарождением срыва парового слоя на этом участке. Длина соответствующего участка вдоль границы контакта l связана с $2H$ следующим образом:

$$dy = \cos \vartheta dl,$$

где y — вертикальная координата, ϑ — угол отклонения поверхности контакта от вертикали. При равномерном распределении ориентации нормали к слою по сфере (система полагается статистически изотропной) среднее значение $\langle |\cos \vartheta| \rangle = 1/2$ и $2H \approx \langle |\cos \vartheta| \rangle l = l/2$.

Пусть течение Пуазейля вносит вклад \dot{L}_P в скорость изменения толщины парового слоя. Для вклада \dot{L}_P на участке длиной l вдоль потока течения Пуазейля требуется, чтобы поток в конце участка AB давал

$$\int_{-L/2}^{L/2} v_l(x_n)|_B dx_n = -l\dot{L}_P,$$

где v_l — скорость течения пара вдоль парового слоя, x_n — перпендикулярная слою координата, измеряемая от середины слоя. Поскольку в рассматриваемой нами ситуации (до образования парового пузыря) толщина парового слоя мала по сравнению с радиусом его кривизны, профиль течения Пуазейля имеет вид, соответствующий стационарному течению между параллельными плоскостями:

$$v_l(x_n) = \frac{1}{2\eta_g} \left(-\frac{dp}{dl} \right) \left(\frac{L^2}{4} - x_n^2 \right),$$

где η_g — динамическая вязкость пара, которая зависит от молярной доли двух его компонент, однако при слабом перегреве паровой области можно полагать ее равной таковой для состава паровой смеси,

соответствующего бесконечно медленному кипению при температуре T_* .

Для градиента давления имеем

$$\left| \frac{dp}{dl} \right| \approx \langle |\cos \vartheta| \rangle \left| \frac{dp}{dy} \right| \approx \frac{1}{2} \left| \frac{dp}{dy} \right|.$$

В условиях перемешивания системы динамическая часть градиента давления, связанная с ускорением частиц жидкости, отлична от нуля. Поскольку перемешивающее течение индуцировано силой тяжести, эта часть должна быть соизмерима с гидростатическим вкладом в градиент давления — можно полагать $dp/dy \sim \rho_l g$, где g — ускорение свободного падения. В итоге, в связи с эффектом просачивания пара вдоль парового слоя, имеем вклад в скорость изменения толщины этого слоя:

$$\dot{L}_P \approx -\frac{\rho_l g L^3}{96\eta_g H} \approx -\frac{1}{48} \frac{\rho_l g L^3}{\eta_g} \frac{\delta S}{\delta V}. \quad (30)$$

Можно видеть отмеченное выше свойство \dot{L}_P : сильная зависимость от толщины слоя, $\dot{L} \sim L^3$, во время, как рост за счет испарения происходит с постоянной скоростью. Таким образом, для целей оценки можно пренебрегать просачиванием на ранних стадиях роста слоя и полагать, что происходит срыв пузыря в момент, когда \dot{L}_P уравнивается с вкладом испарения в скорость роста парового слоя. Таким образом, из уравнения (30) следует, что предельная толщина парового слоя L_* , достигаемая перед срывом пузыря, может быть связана со скоростью роста парового пузыря за счет испарения:

$$L_* \approx \left(\frac{48\eta_g}{\rho_l g (\delta S/\delta V)} \dot{L} \right)^{1/3}. \quad (31)$$

В точном выражении для L_* в скобках должен присутствовать дополнительный безразмерный множитель порядка единицы, учитывающий тонкие особенности геометрии системы и протекающих процессов. Однако здесь мы ограничиваемся оценкой, и, кроме того, стоит отметить, что при извлечении корня третьей степени поправка за счет этого множителя сильно уменьшится. После обновления паровой слой вырастает до этого размера за время

$$t_* \approx \frac{L_*}{\dot{L}} \approx \left(\frac{48\eta_g}{\rho_l g (\delta S/\delta V)} \right)^{1/3} \dot{L}^{-2/3}. \quad (32)$$

Следует иметь в виду, что при обновлении парового слоя пар уходит, но остается некоторый перегрев жидкости в его окрестности, связанный с линейным по времени слагаемым в выражении (29). В

первую очередь проведем оценки, исходя из предположения, что количеством тепла, связанным с этим остаточным избыточным перегревом, можно пренебречь на фоне остальных вкладов в баланс превращений тепла в системе, а затем убедимся, что для реальных веществ такое предположение справедливо с хорошей точностью. Если это предположение справедливо, то после обновления слоя остаточный избыточный перегрев в процессе релаксации способен привести к формированию лишь небольшого парового слоя, т. е. система может придти в состояние, близкое к решению (29) на ранней стадии роста парового слоя, когда $L \ll L_*$.

На основании уравнений (29) и (32) могут быть вычислены характерные значения максимального перегрева системы (температура на наибольшем расстоянии между паровыми слоями в момент обновления слоя):

$$\begin{aligned} \Theta_{max} &\approx \frac{n_0 \dot{L}^2}{8D_{12}\gamma} t_* + \frac{\mathcal{L}_2}{c_{p,l2}} Z_{max} + \frac{1}{2} \frac{n_{l2}^2 \chi_2}{2n_0 D_{12}\gamma} Z_{max}^2 = \\ &= \frac{2\chi_2 n_{l2}}{D_{12}\gamma} \left(\frac{3\eta_g \chi_2}{\rho_g g} \right)^{1/3} \frac{\delta S}{\delta V} Z_{max}^{4/3} + \\ &+ \frac{\mathcal{L}_2}{c_{p,l2}} Z_{max} + \frac{1}{2} \frac{n_{l2}^2 \chi_2}{2n_0 D_{12}\gamma} Z_{max}^2, \quad (33) \end{aligned}$$

где

$$Z_{max} = Z(z = H) = \frac{n_0}{n_{l2}} \frac{\dot{L}}{4\chi_2(\delta S/\delta V)}, \quad (34)$$

и среднего по пространству и времени значения перегрева

$$\begin{aligned} \langle \Theta \rangle &\approx \frac{n_0 \dot{L}^2}{8D_{12}\gamma} \frac{t_*}{2} + \frac{\mathcal{L}_2}{c_{p,l2}} \frac{Z_{max}}{2} + \frac{1}{2} \frac{n_{l2}^2 \chi_2}{2n_0 D_{12}\gamma} \frac{Z_{max}^2}{3} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{2\chi_2 n_{l2}}{D_{12}\gamma} \left(\frac{3\eta_g \chi_2}{\rho_g g} \right)^{1/3} \frac{\delta S}{\delta V} Z_{max}^{4/3} + \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\mathcal{L}_2}{c_{p,l2}} Z_{max} + \frac{1}{6} \frac{n_{l2}^2 \chi_2}{2n_0 D_{12}\gamma} Z_{max}^2. \quad (35) \end{aligned}$$

Для реальных веществ имеем

$$\begin{aligned} \Theta_{max}^{(H_2O)} &\approx 0.27 \text{ [К/М]} (\delta S/\delta V) Z_{max}^{4/3} + \\ &+ 5.4 \cdot 10^2 \text{ [К]} Z_{max} + 1.0 \cdot 10^6 \text{ [К]} Z_{max}^2 \end{aligned}$$

в случае воды и

$$\begin{aligned} \Theta_{max}^{(n-C_7H_{16})} &\approx 0.0045 \text{ [К/М]} (\delta S/\delta V) Z_{max}^{4/3} + \\ &+ 1.3 \cdot 10^2 \text{ [К]} Z_{max} + 0.7 \cdot 10^4 \text{ [К]} Z_{max}^2 \end{aligned}$$

в случае н-гептана (см. таблицу).

Теперь можно вернуться к вопросу о правомерности пренебрежения остаточным избыточным перегревом сразу после обновления парового слоя. В отсутствие парового слоя локальный перегрев выше минимальной температуры кипения смеси T_* означает локальное нарушение термодинамического равновесия, к которому система быстро возвращается за счет потери теплоты перегрева на испарение вещества в паровой слой. С точностью до порядка величин можно полагать, что состояние с однородным вкладом в температуру, $n_0 \dot{L}^2 t_*/8D_{12}\gamma$, и отсутствующим паровым слоем, $L = 0$, переходит в состояние (29) нового растущего слоя, соответствующее некоторому моменту t_0 вместо $t = 0$, как было бы в случае отсутствия этого перегрева.

Стадия роста слоя t_0 может быть оценена из условия баланса (поскольку координатная часть выражения (29) одинакова на разных стадиях роста) теплоты перегрева H -окрестности слоя и теплоты испарения в слой:

$$\begin{aligned} c_{p,l2} \rho_{l2} \frac{n_0 \dot{L}^2 t_*}{8D_{12}\gamma} \cdot 2H \delta S + 0 = \\ = c_{p,l2} \rho_{l2} \frac{n_0 \dot{L}^2 t_0}{8D_{12}\gamma} \cdot 2H \delta S + \Lambda_2 n_0 \dot{L} t_0 \delta S, \end{aligned}$$

откуда

$$\frac{t_0}{t_*} = \left(1 + \frac{\mathcal{L}_2}{c_{p,l2}} \frac{8D_{12}\gamma}{n_{l2}} \frac{\delta S/\delta V}{\dot{L}} \right)^{-1}. \quad (36)$$

Существенность остаточного избыточного перегрева определяется тем, насколько велик линейный по времени вклад в перегрев на стадии роста t_0 по сравнению с характерным перегревом системы Θ_{max} :

$$\begin{aligned} r = \frac{1}{\Theta_{max}} \frac{n_0 \dot{L}^2}{8D_{12}\gamma} t_0 = \\ = \frac{1}{\Theta_{max}} \frac{2\chi_2 n_{l2}}{D_{12}\gamma} \left(\frac{3\eta_g \chi_2}{\rho_g g} \right)^{1/3} \frac{\delta S}{\delta V} Z_{max}^{4/3} \frac{t_0}{t_*}. \quad (37) \end{aligned}$$

Из уравнения (33) можно вычислить для заданного максимального перегрева Θ_{max} значение Z_{max} . Далее, уравнение (34) позволяет найти отношение $\dot{L}/(\delta S/\delta V)$. Для вычисления величины r (37) остается определить параметр $\delta S/\delta V$. При изменении $(\delta S/\delta V)^{-1}$ в диапазоне от 1 до 10 мм отношение r всегда остается меньше 0.01 для воды и меньше 0.002 для н-гептана при Θ_{max} в диапазоне (0–10) К. Поскольку величина r всегда мала, для определения среднего перегрева в системе можно опираться на выражение (35).

4.2. Парообразование при постоянном притоке тепла

Установим связь параметров роста парового слоя с такой макроскопической характеристикой системы, как приток тепла, приходящийся на единицу объема смеси за единицу времени,

$$q_V = \frac{\delta Q}{\delta V \delta t}.$$

Соответственно, на единицу площади поверхности контакта приходится приток тепла $q_S = (\delta S/\delta V)^{-1} q_V$. Поскольку рассматривается установившийся процесс кипения, статистические характеристики поля температуры в системе не меняются со временем, и все приходящее тепло должно расходоваться на парообразование: $q_S = \Lambda_2 n_0 \dot{L}$. Тогда вместо (34) имеем уравнение

$$Z_{max} = \frac{q_V}{4\rho_{l2}\mathcal{L}_2\chi_2(\delta S/\delta V)^2}, \quad (38)$$

из которого могут быть вычислены максимальный (33) и средний (35) перегревы в системе.

4.3. Динамика остывания системы в отсутствие подвода тепла

С помощью полученных результатов для связи среднего перегрева в системе с кинетикой парового слоя можно оценить, как будет проходить остывание системы двух жидкостей после их смешивания в отсутствие источников тепла. Интерес представляет нетривиальный вклад в теплоотдачу за счет парообразования в ситуации, когда температура получающейся системы оказывается выше T_* . Источником энергии для парообразования служит только теплота, связанная с перегревом жидкой фазы, $\theta \equiv \langle \Theta \rangle$. В этом случае

$$q_V = -\rho_{l2}c_{p,l2}\dot{\theta}$$

и уравнение (38) имеет вид

$$Z_{max} = -\frac{c_{p,l2}}{\mathcal{L}_2} \frac{\dot{\theta}}{4\chi_2(\delta S/\delta V)^2}. \quad (39)$$

С учетом (39) уравнение (35) принимает вид нелинейного уравнения для производной средней температуры перегрева:

$$\theta = A_{4/3} \frac{\delta S}{\delta V} \left(-\frac{\dot{\theta}}{(\delta S/\delta V)^2} \right)^{4/3} + A_1 \frac{-\dot{\theta}}{(\delta S/\delta V)^2} + A_2 \left(\frac{-\dot{\theta}}{(\delta S/\delta V)^2} \right)^2, \quad (40)$$

где выражения для коэффициентов A_i очевидным образом определяются из сопоставления последнего уравнения с уравнениями (39) и (35). Для точного описания реальной динамики системы важен учет зависимости $\delta S/\delta V$ от температуры перегрева (очевидно, что чем интенсивнее происходит процесс парообразования, тем интенсивнее перемешивание в системе и характеристика $\delta S/\delta V$ увеличивается).

При сильном перегреве квадратичное по $\dot{\theta}$ слагаемое в правой части уравнения (40) является доминирующим. Полагая на этой стадии

$$\theta \approx A_2 \left(-\frac{\dot{\theta}}{(\delta S/\delta V)^2} \right)^2 \quad (41)$$

и пренебрегая изменением $\delta S/\delta V$ со временем, можно получить время затухания величины θ до малых значений (в рамках уравнения (41) θ достигает нулевого значения за конечное время):

$$\begin{aligned} \tau_2 &= \frac{2\sqrt{A_2\langle\Theta\rangle_{t=0}}}{(\delta S/\delta V)^2} = \\ &= \frac{n_{l2}c_{p,l2}}{4\mathcal{L}_2(\delta S/\delta V)^2} \sqrt{\frac{\langle\Theta\rangle_{t=0}}{3\chi_2 n_0 D_{12}\gamma}}. \quad (42) \end{aligned}$$

Для воды и н-гептана (см. таблицу) это составляет

$$\begin{aligned} \tau_2^{(\text{H}_2\text{O})} &\approx 2.3 \cdot 10^6 (\text{с} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1/2}) (\delta S/\delta V)^{-2} \langle\Theta\rangle_{t=0}^{1/2}, \\ \tau_2^{(n\text{-C}_7\text{H}_{16})} &\approx 2.0 \cdot 10^6 (\text{с} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1/2}) (\delta S/\delta V)^{-2} \langle\Theta\rangle_{t=0}^{1/2}. \end{aligned}$$

При $(\delta S/\delta V)^{-1} \sim 1 \text{ мм} \dots 1 \text{ см}$ продолжительность фазы быстрого остывания оказывается $\tau_2 \sim 1 \text{ с} \dots 1 \text{ мин}$.

По прошествии фазы быстрого остывания система оказывается в состоянии с малым перегревом и преобладанием линейного по $\dot{\theta}$ слагаемого в правой части уравнения (40):

$$\theta \approx A_1 \frac{-\dot{\theta}}{(\delta S/\delta V)^2}. \quad (43)$$

Если бы степень перемешанности системы не успевала подстраиваться под интенсивность процесса парообразования и величина $\delta S/\delta V$ оставалась неизменной со временем, то затухание степени перегрева носило бы экспоненциальный характер, $\theta \propto \exp(-t/\tau_1)$, с характерным временем

$$\tau_1 = \frac{A_1}{(\delta S/\delta V)^2} = \frac{1}{8\chi_2(\delta S/\delta V)^2}. \quad (44)$$

Для воды и н-гептана при $(\delta S/\delta V)^{-1} \sim 1 \text{ мм} \dots 1 \text{ см}$ время $\tau_1 \sim 1 \text{ с} \dots 1 \text{ мин}$ сопоставимо с временем τ_2 .

Процесс остывания смеси на линейной стадии оказывается бесконечным, интенсивность парообразования снижается со временем, и степень перемешанности системы в действительности рано или поздно должна уменьшаться: параметр $\delta S/\delta V$ убывает. При бесконечно медленном парообразовании величина $\delta S/\delta V$ не обращается в нуль, а достигает минимального значения $(\delta S/\delta V)_{min}$ — основную часть времени система пребывает в стратифицированном состоянии с приблизительно плоской горизонтальной границей раздела между легкой и тяжелой жидкостями. На этой стадии температура перегрева затухает экспоненциально с характерным временем

$$\tau_{1,\infty} = \frac{1}{8\chi_2(\delta S/\delta V)_{min}^2}. \quad (45)$$

Пока степень перемешанности системы достаточно велика, т. е. $\delta S/\delta V \gg (\delta S/\delta V)_{min}$, для зависимости величины $\delta S/\delta V$ от θ можно предположить эмпирическую степенную зависимость $\delta S/\delta V \propto -(\dot{\theta})^r$, не учитывающую ограничение на $\delta S/\delta V$ снизу. Показатель степени $0 < r < 1/2$; условие $r < 1/2$ связано с тем, что для физически реалистичных ситуаций уравнение (43) должно давать положительные значения $d(-\dot{\theta})/d\theta$. В этом случае уравнение (43) дает

$$\theta \sim (t - t_0)^{-[1/2r-1]},$$

т. е. процесс остывания является полиномиально медленным.

Таким образом, в отсутствие притока тепла процесс остывания перегретой системы за счет парообразования происходит в несколько стадий:

- 1) быстрое остывание, согласно уравнению (41), за время τ_2 (42), зависящее от первоначальной степени перегрева системы;
- 2) полиномиально медленное остывание, согласно уравнению (43), с характерным временем τ_1 (44);
- 3) медленное экспоненциальное остывание, при котором основную часть времени система стратифицирована и граница раздела остается приблизительно плоской и горизонтальной; на этой стадии характерное время остывания системы $\tau_{1,\infty}$ (45).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрено явление кипения системы несмешивающихся жидкостей при температуре ниже температуры объемного кипения любой из компонент системы, когда кипение происходит на границе их контакта. Из первых принципов построено описание процесса и выведены уравнения эволюции парового слоя и полей температуры жидкости

в его окрестности (уравнения (5) и (10) с граничными условиями (8), (13) и (15)). Для случая близких характеристик жидкостей получено решение этих уравнений, отвечающее растущему паровому слою (уравнение (29)).

Проведен анализ задачи о срыве пузырьков пара с растущего парового слоя. На основе результатов этого анализа установлено характерное время роста парового слоя (32) до его «обнуления» за счет срывов пузырьков, оценены максимальный (33) и средний перегревы системы (35) при заданной интенсивности притока тепла в систему. Рассмотрена задача об остывании системы в отсутствие внешнего притока тепла; выделены три характерные стадии процесса.

Вычислены значения найденных характеристик для материальных параметров, соответствующих воде (жидкости с наибольшими значениями теплоемкости и удельной теплоты парообразования) и н-гептану (примеру предельных углеводородов, для которых, напротив, типичны малые значения теплоемкости и удельной теплоты парообразования).

Примечательно, что в случае объемного кипения первоочередной задачей теоретического описания кинетики процесса является задача о скорости зародышеобразования. Эта задача требует привлечение аппарата статистической физики неравновесных термодинамических процессов [16] и теории гидродинамических флуктуаций [17]. Напротив, процесс кипения на границе прямого контакта двух несмешивающихся жидкостей описывается в рамках макроскопической гидродинамики многофазных систем; такое описание построено в настоящей работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-01-31380 мол_а) и Правительства Пермского края (контракт № С-26/212).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов, *Физико-химические основы дистилляции и ректификации*, Химия, Ленинград (1975).
2. Н. С. Simpson, G. C. Beggs, and M. Nazir, *Desalination* **15**, 11 (1974).
3. G. P. Celata, M. Cumo, F. D'Annibale et al., *Int. J. Heat Mass Transfer* **38**, 1495 (1995).
4. M. L. Roesle and F. A. Kulacki, *Int. J. Heat Mass Transfer* **55**, 2160 (2012).

5. M. L. Roesle and F. A. Kulacki, *Int. J. Heat Mass Transfer* **55**, 2166 (2012).
6. S. Sideman and J. Isenberg, *Desalination* **2**, 207 (1967).
7. A. A. Kendoush, *Desalination* **169**, 33 (2004).
8. О. Кнаке, И. Н. Странский, *УФН* **68**, 261 (1959).
9. Р. Я. Кучеров, Л. Э. Рикенглаз, *ЖЭТФ* **37**, 125 (1959).
10. С. И. Анисимов, А. Х. Рахматулина, *ЖЭТФ* **64**, 869 (1973).
11. G. Filipczak, L. Troniewski, and S. Witzak, in *Evaporation, Condensation, and Heat Transfer*, ed. by A. Ahsan, InTech (2011), p. 123.
12. K. F. Gordon, T. Singh, and E. Y. Weissman, *Int. J. Heat Mass Transfer* **3**, 90 (1961).
13. C. V. Prakash and K. L. Pinder, *Can. J. Chem. Eng.* **45**, 207 (1967).
14. C. V. Prakash and K. L. Pinder, *Can. J. Chem. Eng.* **45**, 215 (1967).
15. T. G. Somer, M. Bora, O. Kaumakalan et al., *Desalination* **13**, 231 (1973).
16. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Физическая кинетика*, Физматлит, Москва (2001).
17. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Статистическая физика, ч. 2. Теория конденсированного состояния вещества*, Физматлит, Москва (2002).