

УДК 536.423

Вскипание перегретой воды и водных растворов под действием ультразвука*

С.А. Перминов, Г.В. Ермаков

Институт теплофизики Уральского отделения РАН, Екатеринбург

E-mail: serp57@gmail.com

Вдали от границы достижимого перегрева в области гетерогенного зародышеобразования изучена кинетика вскипания перегретой дистиллированной воды и раствора хлорида натрия в стеклянной ячейке при атмосферном давлении и при низких перегревах в 15–35 °С. Экспериментально получены зависимости среднего времени ожидания вскипания перегретых жидкостей от температуры в естественных условиях и в ультразвуковом поле. Время ожидания вскипания при этих температурах достигает 1000 с, а среднее время — 600 с. По полученным выборкам времени ожидания вскипания методом порядковых статистик найдены эмпирические функции распределения. С помощью критерия согласия омега-квадрат показано, что они не совпадают с экспоненциальным распределением, описывающим стационарный случайный процесс рождения сверхкритического зародыша, разделяющего систему на макроскопические фазы. Таким образом, показано, что этот случайный процесс не является стационарным, что находит свое выражение в зависимости частоты зародышеобразования от времени.

Ключевые слова: перегретая вода, растворы солей, время ожидания вскипания, гомогенное и гетерогенное зародышеобразование, функции распределения вероятностей, стационарное и нестационарное зародышеобразование.

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие ультразвука на жидкость порождает в ней множество различных эффектов. В звуковом поле возникает свечение жидкости (сонолюминесценция), ультразвук диспергирует твердые тела, эмульгирует жидкости, вызывает эрозию твердых поверхностей, повышает активность катализаторов, ускоряет некоторые химические реакции, под действием акустических колебаний возникают специфические химические реакции [1]. Влияние ультразвука на вскипание перегретой жидкости — один из интересных и важных вопросов кинетики зародышеобразования [2, 3]. Ультразвук принадлежит к числу факторов, инициирующих вскипание,

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-08-00575) и Интеграционного проекта фундаментальных исследований УрО-ДВО РАН “Акустическая кавитация в метастабильных жидкостях”.

уменьшающих пребывание жидкости в состоянии перегрева [4, 5]. Изучению эффектов инициирования вблизи теоретической границы перегрева посвящены работы [6, 7]. Влияние ультразвука на среднее время ожидания вскипания при умеренных перегревах рассмотрено в работах [8, 9, 10]. Подбором частоты и амплитуды удается добиться полного снятия перегрева, т. е. уменьшить время ожидания вскипания до нуля.

1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Основной деталью установки является экспериментальная ячейка 1, выполненная из стекла и представляющая собой закрытый с торцов цилиндр внутренним диаметром 18 мм и длиной 33 мм. Объем ячейки составляет $8,5 \text{ см}^3$. Ячейка гидравлически соединена с разделительным устройством 2 и датчиком давления 3. К торцам экспериментальной ячейки приклеены пластинки из керамики ЦТС–19, одна из которых соединена с ультразвуковым генератором 4 и служит источником ультразвуковых колебаний, а другая соединена с осциллографом 5 и является индикатором колебаний в системе.

Экспериментальная ячейка помещается в термостат 6, поддерживающий температуру с погрешностью $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Измерение температуры ячейки осуществляется с помощью термопары 7 и вольтметра 8.

Разделительное устройство 2 представляет собой цилиндрический сосуд с уплотненной крышкой, к которой приварен сильфон, разделяющий жидкость и газ, создающий давление (см. рис. 2). Все устройство выполнено из нержавеющей стали.

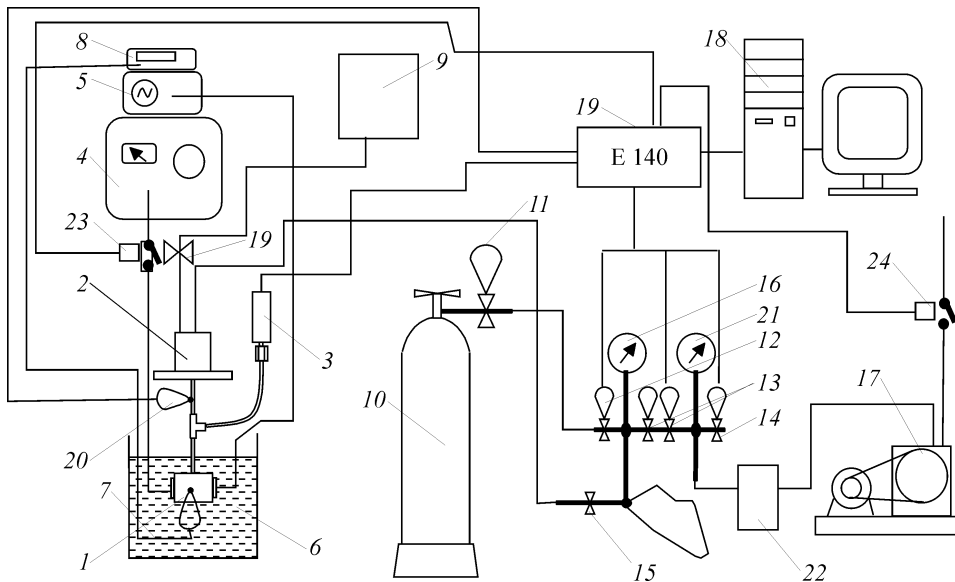
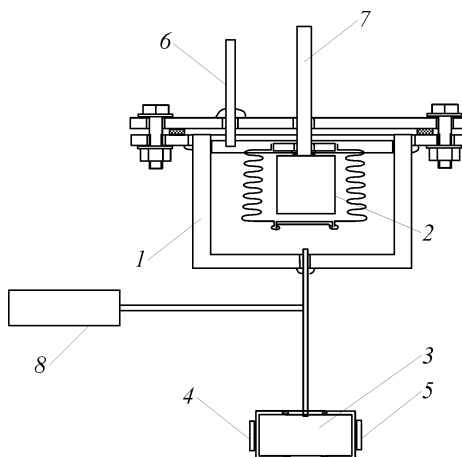


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — измерительная ячейка, 2 — разделительная емкость, 3 — датчик давления, 4 — генератор ультразвука, 5 — осциллограф, 6 — термостат, 7, 20 — термопары, 8 — вольтметр, 9 — система заполнения, 10 — баллон с CO_2 , 11 — редуктор, 12, 13, 14 — электромагнитные клапаны, 15 — вентиль, 16 — манометр, 17 — форвакуумный насос, 18 — компьютер, 19 — АЦП, 21 — вакуумметр, 22 — форбачок, 23 — выключатель ультразвука, 24 — пускатель вакуумнасоса.

Рис. 2. Измерительная ячейка.

1 — камера, 2 — разделительный сиффон, 3 — измерительная пузырьковая камера, 4 — источник ультразвуковых колебаний, 5 — приемник ультразвуковых колебаний, 6 — к системе заполнения, 7 — к системе управления давлением, 8 — датчик давления.



Заполнение экспериментальной ячейки и разделительной емкости осуществляется через отверстие в крышке разделительного устройства и запорный вентиль. Система заполнения 9 состоит из гидрозатвора, заполненного исследуемой жидкостью, вакуумметра, двух зажимов, форбаллона и форвакуумного насоса, которые соединены между собой вакуумными трубками. Заполнение достигается многократной откачкой экспериментальной ячейки, разделительного устройства и исследуемой жидкости с последующей подачей атмосферного давления в сосуд с исследуемой жидкостью.

Давление в системе создается с помощью сжатого газа (диоксида углерода), находящегося в баллоне 10. Его давление понижается редуктором 11 до необходимой величины и автоматически подается в сиффон разделительного устройства через систему нормально закрытых электромагнитных клапанов 12, 13, 14 и вентиль 15. Величина давления в системе контролируется манометром 16 и датчиком давления 3. Сброс давления на исследуемую жидкость до атмосферного значения производится также автоматически с помощью той же системы электромагнитных клапанов 12, 13, 14. В системе может быть создано давление ниже атмосферного с помощью форвакуумного насоса 17.

Установка работает в автоматическом режиме по заданной программе под управлением персонального компьютера 18, связанного с ней через аналого-цифровой преобразователь 19.

Время ожидания вскипания измеряется системой автоматики от момента установления равновесного давления в ячейке. Сигналом на остановку отсчета времени служит импульс давления, возникающий при вскипании, который дублируется импульсом от термодатчика 20.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе экспериментов измерены зависимости среднего времени жизни от температуры для перегретой дистиллированной воды и раствора хлорида натрия с концентрацией 35 г/л (соответствует средней солености морской воды) под действием ультразвука и без него. Измерения производились при частоте ультразвуковых колебаний 106 кГц, что соответствует резонансной частоте ячейки. Дистиллированная вода перегрета до 115–120 °С, соленая вода — до 117–135 °С, ультразвук снижает перегрев на 5–10 °С и делает зависимость от температуры более полой. Результат показан на рис. 3.

Для исследования распределения времени жизни строилась эмпирическая функция распределения в соответствии с определением [11]:

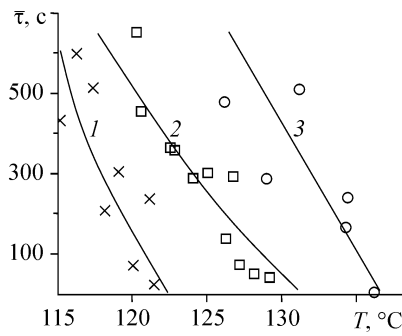


Рис. 3. Зависимость среднего времени жизни воды от температуры.

1 — дистиллированная вода, 2 — раствор хлорида натрия в ультразвуковом поле, 3 — раствор хлорида натрия.

$$F_n(\tau) = \begin{cases} 0, & \tau \leq \tau_1, \\ \frac{j}{n}, & \tau_j < \tau \leq \tau_{j+1}, \\ 1, & \tau > \tau_n, \end{cases} \quad (1)$$

где j — текущий номер члена вариационного ряда из n измерений, τ — время жизни перегретой жидкости, $F_n(\tau)$ — интегральная эмпирическая функция распределения.

Обычно считается, что зародышеобразование является стационарным случайным процессом, поэтому распределение вероятностей времени ожидания вскипания предполагают экспоненциальным. Тогда функцию распределения (1) удобно представить в координатах $\tau - \ln(1 - F(\tau))$. В этой системе координат экспоненциальная функция распределения линеаризуется. Это делает хорошо заметными отклонения от экспоненты. Тангенс угла наклона касательной к кривой $\ln(1 - F(\tau))$ равен частоте зародышеобразования

$$\frac{d \ln(1 - F(\tau))}{d\tau} = -\frac{dF(\tau)}{d\tau} \frac{1}{1 - F(\tau)} = -\frac{f(\tau)}{1 - F(\tau)} = -\lambda(\tau), \quad (2)$$

где $f(\tau)$ — дифференциальная эмпирическая функция распределения.

Это соотношение следует из сравнения с уравнением, описывающим функцию распределения времени жизни,

$$\frac{dF(\tau)}{d\tau} = f(\tau) = (1 - F(\tau))\lambda(\tau). \quad (3)$$

Уравнение (3) является уравнением Байеса и утверждает, что вероятность вскипеть в момент τ — $f(\tau)$ является условной вероятностью, равной вероятности дожить до момента τ — $(1 - F(\tau))$, умноженной на безусловную вероятность вскипания $\lambda(\tau)$, которая в нашем случае является частотой вскипания.

Для аналитической аппроксимации экспериментальных данных представим их в виде разложения в ряд по ортогональным полиномам Чебышева

$$\ln(1 - F(\tau_j)) = \sum_{i=0}^n A_i T_i(\tau_j), \quad (4)$$

где T_i — полиномы Чебышева, A_i — коэффициенты регрессии, определяемые методом наименьших квадратов.

Точки τ_j не являются равноотстоящими, поэтому члены ряда не могут быть определены, как обычно, из рекуррентного соотношения [12] и строятся с помощью рекурсивного алгоритма:

$$\begin{aligned}
T_{0,j} &= 1, \\
T_{1,j} &= \tau_j - \bar{\tau}, \\
&\dots\dots\dots \\
T_{i,j} &= \sum_{k=0}^i B_k (\tau_j - \bar{\tau})^k,
\end{aligned} \tag{5}$$

где i — степень полинома, j — номер точки в вариационном ряду, $\bar{\tau} = \sum_{j=1}^n \tau_j / n$ —

среднее время ожидания вскипания. Последний коэффициент B_i полагается равным единице. Остальные коэффициенты B_k определяются из условия ортогональности:

$$\sum_{j=0}^n T_{q,j} T_{p,j} = 0, \text{ если } q \neq p, \text{ которое приводит к линейной системе уравнений для этих коэффициентов.}$$

Результат представлен на рис. 4.

Теперь мы можем визуально оценить зависимость частоты вскипания от времени. Из рис. 4. видно, что эмпирические оценки распределения значительно отличаются от экспоненциального распределения.

Значимость этих отличий, т. е. несовпадение эмпирического и экспоненциального распределений, проверим по критерию омега-квадрат, который использует интегральное расстояние между теоретическим распределением и оценкой [11]

$$\omega_n^2 = \int_0^{\infty} (F_n(\tau) - F(\tau))^2 dF(\tau). \tag{6}$$

Для этого примем доверительную вероятность 90 % и найдем критическое значение ω^2 , за которым гипотеза о совпадении эмпирического и теоретического распределений отвергается.

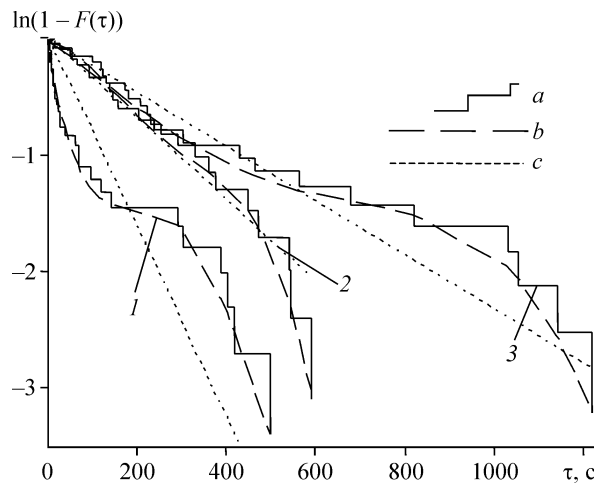


Рис. 4. Эмпирические интегральные функции распределения времени жизни перегретой воды в полулогарифмических координатах.

1 — дистиллированная вода, 2 — раствор хлорида натрия в ультразвуковом поле, 3 — раствор хлорида натрия; a — эмпирические функции распределения, b — аппроксимация функции распределения полиномами Чебышева, c — экспоненциальная аппроксимация.

Таблица

**Проверка согласия эмпирического и экспоненциального распределений по критерию
омега-квадрат**

Жидкость	Температура	Среднее время жизни, с	Количество измерений в серии	Эмпирическое значение ω^2	Критическое значение (90 %) ω^2
Раствор хлорида натрия	130,2	376,3	25	0,294	0,177
Раствор хлорида натрия в ультразвуковом поле	124,3	243,3	22	0,289	
Дистиллированная вода	120,8	100,9	30	0,297	

Оценивание проводим по статистике Крамера–Мизеса–Смирнова [13]

$$\omega_n^2 = \frac{1}{n} \left(\frac{1}{12n} + \sum_{i=1}^n \left(F(\tau_i) - \frac{2i-1}{2n} \right)^2 \right), \quad (7)$$

где $F(\tau_i)$ — экспоненциальное распределение, n — объем выработки.

В нашем случае параметр экспоненциального распределения определяется по той же выборке, по которой производится проверка гипотезы, поэтому критическое значение ω^2 берем из работы [14], где указанное обстоятельство учитывается.

Из полученных результатов видно, что эмпирические значения ω^2 для всех систем больше критического значения. Таким образом, эмпирическое распределение вероятностей не является экспоненциальным. Этот вывод означает также, что случайный процесс, приводящий к возникновению жизнеспособного зародыша и вскипанию жидкости, не является стационарным. Другими словами, в изученных системах частота образования зародышей пара зависит от времени $\lambda(\tau)$. Это хорошо видно на рис. 4, если принять во внимание формулу (2).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отличительными чертами настоящей работы являются, во-первых, небольшие перегревы исследуемых жидкостей 15–35 °С, во-вторых, в этой области температур вскипание является гетерогенным, и, наконец, времена жизни жидкости в состоянии перегрева достигают 1000 с. Последняя особенность работы, учитывая ее статистический характер, придает ей особую трудоемкость и не позволяет делать большие выборки.

Вдали от границы достижимого перегрева в области гетерогенного зародышеобразования изучена кинетика вскипания перегретой дистиллированной воды и раствора хлорида натрия при атмосферном давлении. Экспериментально получены зависимости среднего времени ожидания вскипания перегретых жидкостей от температуры в естественных условиях и в ультразвуковом поле.

По полученным выборкам времени ожидания вскипания методом порядковых статистик найдены эмпирические функции распределения. С помощью критерия согласия омега-квадрат доказано, что они не совпадают с экспоненциальным распределением, описывающим стационарный случайный процесс рождения сверхкритического зародыша, детерминированный рост которого разделяет гомогенную систему на две макроскопические фазы.

Таким образом, показано, что такой случайный процесс в действительности не является стационарным, и это находит свое выражение в зависимости частоты зародышеобразования от времени. Процесс можно наблюдать только в том случае, если в системе существует крайне ограниченное количество активных центров кипения. Нестационарность процесса является следствием эволюции зародышей и суперпозиции процессов, протекающих на разных центрах парообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маргулис М.А. Основы звукохимии. М.: Высшая школа, 1984. 272 с.
2. Акуличев В.А. Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях. М.: Наука, 1978. 278 с.
3. Ермаков Г.В. Термодинамические свойства и кинетика вскипания перегретых жидкостей. Екатеринбург: 2002. 270 с.
4. Apfel R.E. Acoustically induced explosions of superheated droplets // J. Acoust. Soc. Amer. 1975. Vol. 57, No. 6, Pt 1. P. 1371–1373.
5. Хиджиката Л., Мори И., Нагатани Т. Экспериментальное исследование зародышеобразования пузырьков жидкости с периодически изменяющимся давлением // Теплопередача. 1978. Т. 100, № 3. С. 83–90.
6. Байдаков В.Г. Каверин А.М. Скрипов В.П. Акустическая кавитация и скорость ультразвука в перегретом жидком ксеноне // Тез. докл. IX Всесоюзной акустич. конф. Секция Б. М. 1977. С. 87–90.
7. Байдаков В.Г. Каверин А.М. Скрипов В.П. Акустическая кавитация в сильно перегретой жидкости // Акустический журнал. 1981. Т. 27, В. 5. С. 697–703.
8. Ермаков Г.В., Федоров А.П. А.с. 945776 (СССР). Способ контроля устойчивости перегретой жидкости. Б.И. 1982. № 27.
9. Ермаков Г.В., Федоров А.П. Иницирование вскипания перегретой жидкости ультразвуком // Теплофизика высоких температур. 1985. Т. 23, № 6. С. 1092–1095.
10. Ермаков Г.В., Федоров А.П. Вскипание перегретой жидкости при действии ультразвука // Тез. докл. Всесоюз. симп. "Акустическая кавитация и применение ультразвука в химической технологии", Славское, март, 1985. С. 24.
11. Справочник по теории вероятностей и математической статистике. М.: Наука, 1985. 640 с.
12. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1978. 831 с.
13. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 416 с.
14. Орлов А.И. Распространенная ошибка при использовании критериев Колмогорова и омега-квадрат // Заводская лаборатория. 1985. Т. 51, № 1. С. 60–62.

Статья поступила в редакцию 29 июня 2008 г.