

О ГРАНУЛООБРАЗОВАНИИ В КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЯХ

В. К. Сафонов, В. Ф. Федосеев

(Москва)

Приведен анализ физических явлений на границе поверхности сферической гранулы с криогенной жидкостью. Получено граничное условие третьего рода. Методом возмущений построено решение задачи Стефана для тел со сферической симметрией.

В решениях порядка выше первого выявлена особая точка в центре сферы. При помощи модифицированного метода возмущений получено асимптотическое решение, устраняющее эту особенность. Проведено сравнение аналитического решения с результатами экспериментов и численными решениями.

1. Модель процесса гранулообразования. Гранулообразование в криогенных жидкостях представляет большой практический интерес. Так, например, одной из стадий криохимического синтеза неорганических материалов является быстрое замораживание исходных растворов в форме сферических гранул. Основная цель замораживания состоит в достижении химической гомогенности, которая обеспечивается быстрым переходом раствора от жидкого к твердому состоянию, тем самым предотвращая сегрегацию ингредиентов. Несмотря на относительную простоту способов получения гранул [1-3], теоретические вопросы, касающиеся процесса замораживания, изучены недостаточно.

Рассмотрим механизм теплопереноса на границе сферическое тело — криогенная жидкость. При попадании капли раствора на поверхность криогенной жидкости последняя вскипает. Образующиеся пары жидкости некоторое время поддерживают каплю во взвешенном состоянии; при этом капля вращается вокруг своего центра и перемещается по поверхности криогенной жидкости. Такое поведение капли объясняется неустойчивостью течения пара в зазоре. С течением времени толщина парового слоя уменьшается и наступает момент, когда гранула погружается в жидкость, что соответствует изменению характера кипения криогенной жидкости. Теплообмен поверхности капли с криогенной жидкостью происходит в этом случае путем теплопроводности и излучения через разделяющий их слой пара. Аналогичная ситуация имеет место при взаимодействии капли с твердой поверхностью, нагретой выше точки Лейденфроста [4]. Разность температур между твердой поверхностью и испаряющейся каплей остается постоянной. В рассматриваемом случае как разность температур, так и связанный с ней коэффициент теплообмена переменны вдоль поверхности капли.

Режим течения пара в зазоре предположим ламинарным. Вертикальную составляющую скорости пара будем считать малой по сравнению с горизонтальной. Предположим, что толщина парового слоя по поверхности сферы не изменяется. Эффективный коэффициент теплоотдачи поверхности α связан с толщиной прослойки пара δ соотношением $\alpha = \lambda'' / \delta$, где λ'' — коэффициент теплопроводности пара криогенной жидкости.

Толщина прослойки пара δ определяется из уравнений движения вязкого несжимаемого пара (уравнение Навье — Стокса) и неразрывности при условии, что капля поддерживается на поверхности жидкости за счет вязкого трения вытекающего пара. В указанных предположениях уравнение сохранения импульсов пара и условие равновесия имеют вид (уравнение неразрывности выполняется тождественно)

$$(1.1) \quad \mu'' \partial^2 u / \partial y^2 = \partial p / \partial r, \quad 0 \leq y \leq \delta$$

$$\frac{r^2 [T(t, R) - T_c] \lambda''}{L \delta \rho''} = 2 \int_0^{\delta} r u dy$$

Здесь μ'' , ρ'' — динамический коэффициент вязкости и плотность пара соответственно, L — теплота фазового превращения криогенной жидкости, p , u — давление и горизонтальная составляющая скорости пара, $T(t, R)$, T_c — температура поверхности капли радиуса R и криогенной жидкости, t — время.

Интегрирование уравнения (1.1) при граничных условиях $u = 0$ при $y = 0$ и $y = \delta$ дает поле скоростей пара в зазоре

$$(1.2) \quad u = y(y - \delta) (2 \mu'')^{-1} (\partial p / \partial r)$$

Разность давлений в паровом слое определяется из (1.2) и [второго соотношения (1.1) с учетом условия $p(R) = p_0$, где p_0 — давление пара у поверхности капли, в виде

$$p - p_0 = 3 [T(t, R) - T_c] \lambda'' \mu'' (R^2 - r^2) / (\delta^4 L \rho'')$$

Полная сила давления, действующая на каплю, определяется выражением

$$P = 3/2 \pi R^4 [T(t, R) - T_c] \lambda'' \mu'' / (\delta^4 L \rho'')$$

Так как эта сила уравновешивается силой тяжести капли, то в качестве граничного условия на поверхности капли получим

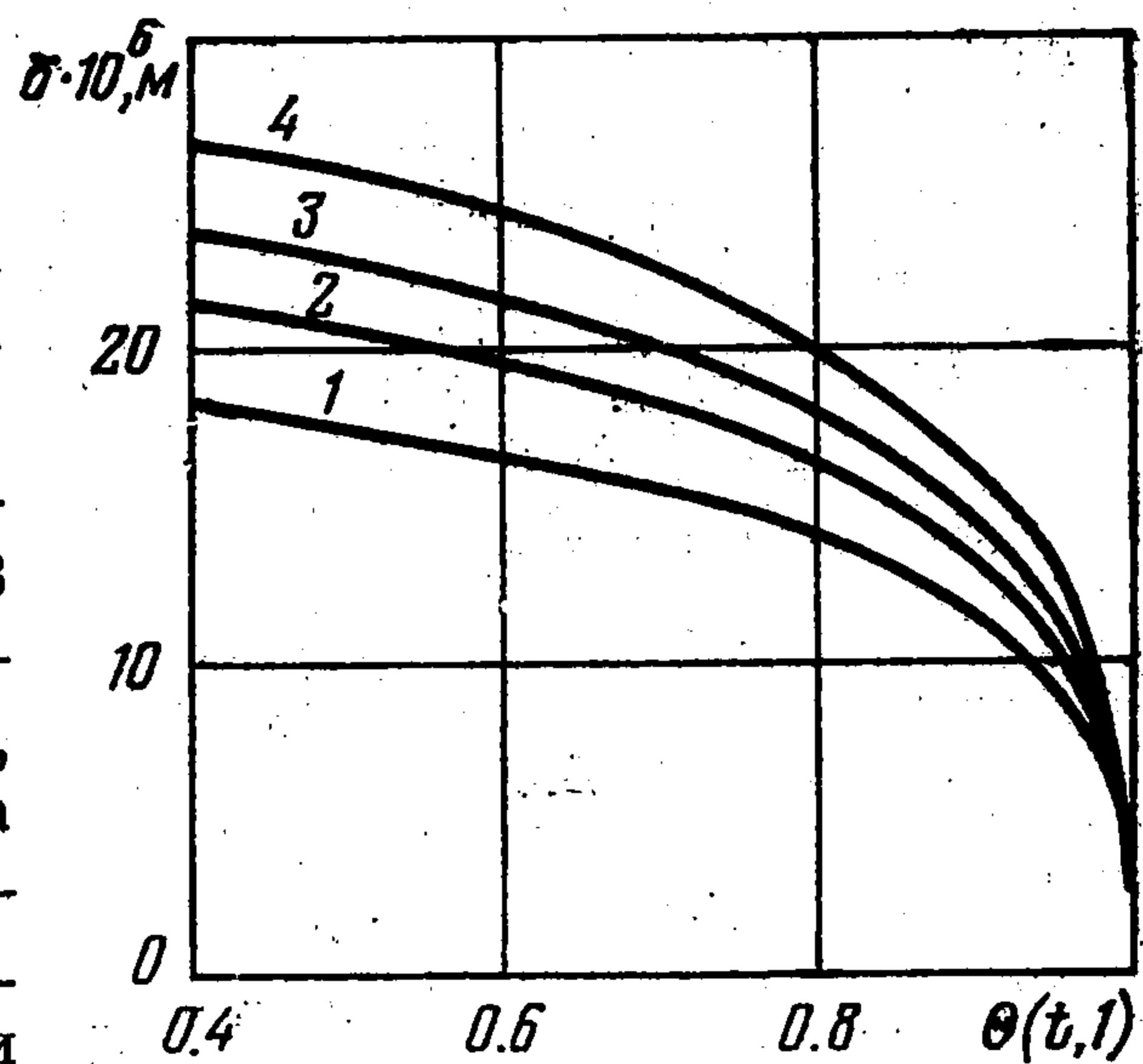
$$(1.3) \quad \begin{aligned} \text{Bi} [\theta(t, 1)] &= b / [1 - \theta(t, 1)]^{1/4} \\ \text{Bi} &= \alpha R / \lambda_0, \quad \theta(t, 1) = [T_0 - T(t, 1)] / (T_0 - T_c) \\ b^4 &= 8/9 \lambda''^3 L \rho'' \rho_0 g R^3 / [\lambda_0^4 (T_0 - T_c) \mu''] \end{aligned}$$

Здесь ρ_0 — плотность раствора, g — ускорение силы тяжести, T_0 — температура раствора; Bi — число Био.

Из (1.3) следует, что при $\theta(t, 1) \ll 1$ капля любого радиуса будет поддерживаться на поверхности криогенной жидкости силой трения вытекающих паров.

В действительности указанное явление не наблюдается. При определенных размерах капли и плотности раствора (для капель воды при замораживании их в жидком азоте) $R \approx 9.5 + 10$ мм) капля почти мгновенно погружается в объем жидкости. По-видимому, это объясняется тем, что механизм течения пара при увеличении размера капли или плотности раствора изменяется.

Скорость пара в зазоре, а также поверхность соприкосновения капли с криогенной жидкостью с ростом радиуса капли увеличиваются, в то время как толщина парового слоя возрастает незначительно, как следует из (1.3). Зависимость толщины парового слоя от $\theta(t, 1)$ представлена на фиг. 1, где кривые 1—4 соответствуют радиусам гранул 0.1, 0.2, 0.3 и 0.5 мм. В этих условиях в зазоре на поверхности криогенной жидкости возникают волны, амплитуда которых может быть соизмерима с толщиной парового слоя. Появляется контактная составляющая теплового потока, которая может превышать тепловой поток при пленочном кипении. Кипение при микроконтакте жидкости с поверхностью гранулы является взрывным и способствует увеличению



Фиг. 1

числа микроконтактов и частоты их возникновения. Такое развитие процесса приводит к превышению веса капли над вертикальной составляющей равнодействующей сил трения со стороны парового слоя, и капля погружается в объем жидкости.

При проведении экспериментов по замораживанию капель обнаружено также следующее явление. При определенном радиусе (назовем его критическим) капли по истечении некоторого времени замораживания происходит взрывное раскалывание гранулы. Критический радиус может быть как меньше (для чистой воды он порядка 1 мм [5]), так и больше (для растворов солей ЦТС, ЦТСЛ, ЦТБС-1) размера капли, при котором она тонет.

Одно из предположений, объясняющих механизм растрескивания гранул, состоит в том, что при замораживании происходит увеличение объема жидкости, заключенной внутри затвердевшей оболочки [6]. Другие исследования [7] показали, что гранула растрескивается вследствие большого количества растворенного газа и больших темпе-

ратурных градиентов. В работе [8] и ниже показано, что разрушение гранул вызвано различием физических и реологических свойств жидкой и твердой фаз, а также условиями замораживания. Количественное описание этого процесса выходит за рамки данной работы; здесь рассматриваются гранулы таких размеров, при которых не происходит их разрушения.

2. Формулировка задачи и ее решение. При условии, что теплофизические характеристики твердой фазы не зависят от температуры, а температура жидкой фазы равна температуре фазового перехода, уравнение энергии и краевые условия запишутся в виде

$$(2.1) \quad \begin{aligned} \varepsilon w \partial v / \partial S &= \partial^2 v / \partial X^2 \quad (\tau^\circ > 0, 0 \leq X \leq h) \\ \tau^\circ &= 0, v = b/h; \quad \tau^\circ > 0, X = h, \partial v / \partial X = v \\ \tau^\circ &> 0, X = S, v = b/h \end{aligned}$$

$$(2.2) \quad \begin{aligned} X &= S, w = -hS^{-1} (\partial v / \partial X)_{X=S} \\ \varepsilon &= c_2 (T_0 - T_c) / L_0, v = \theta \eta + b/h, w = dS / d\tau^\circ, h = 1 - 3/4 b \\ \tau^\circ &= \varepsilon h^2 \tau, \tau = a_0 t / R^2, X = h\eta, S = h\eta_1, \eta = r/R, \eta_1 = \xi(\tau) / R \end{aligned}$$

Здесь r — текущий радиус, $\xi(\tau)$ — радиальное положение фронта замораживания, c_2 — теплоемкость твердой фазы, L_0 — теплота фазового превращения исходного раствора, a_0 — коэффициент температуропроводности раствора; второе граничное условие получено разложением $(1 - \theta)^{3/4}$ в биномиальный ряд при $\theta \ll 1$. Условие (2.2) представляет собой условие Стефана на подвижной границе.

Для решения задач такого типа используется метод возмущения регулярного параметра, впервые примененный для первой краевой задачи Стефана в работе [9]. Этот метод использован для фиксирования движущейся границы [10] при помощи преобразования Ландау. Применимость решений, полученных этим методом, ограничивает существование особой точки. Для устранения особенности при приближении фронта фазового превращения к центру сферы в [9] использованы преобразования Эйлера и Шенкса [11] с методом деформированных координат. Решения, полученные с помощью этих преобразований, дают результаты, удовлетворительные для практического применения.

Решение задачи ищется в виде ряда по степеням параметра ε

$$(2.3) \quad Y = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n Y_n; \quad Y = v, w, \tau^\circ$$

Для i -го члена разложения из (2.1) — (2.3) имеем задачу

$$(2.4) \quad \begin{aligned} i &= 0, \partial^2 v_i / \partial X^2 = 0 \\ i &\geq 1, \partial^2 v_i / \partial X^2 = \sum_{j=1}^i w_{j-1} \partial v_{i-j} / \partial S \\ i &\geq 0, X = h, \partial v_i / \partial X = v_i; \quad i = 0, X = S, v_i = b/h \\ i &\geq 1, X = S, v_i = 0; \quad X = S; w_i = -hS^{-1} (\partial v_i / \partial X)_{X=S} \end{aligned}$$

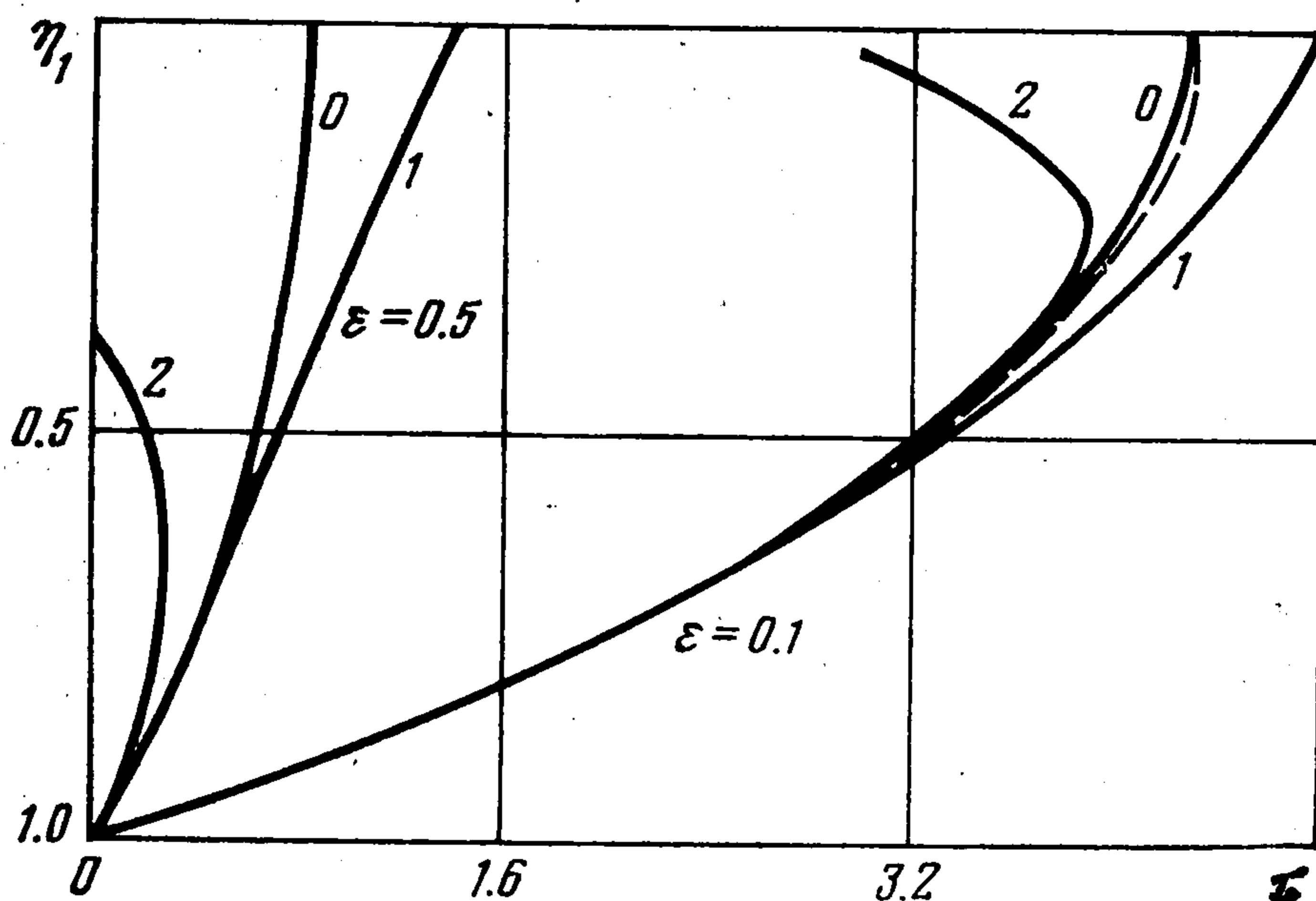
Решения системы (2.4) с точностью до членов второго порядка включительно имеют вид

$$(2.5) \quad \begin{aligned} v / v_0 &= 1 + \varepsilon S^{-1} C_1 + \varepsilon^2 S^{-3} C_2 \\ w / w_0 &= 1 + \varepsilon S^{-1} D_1 + \varepsilon^2 S^{-3} D_2 \\ v_0 &= by / (hz), w_0 = -b / [z(z-1+h)] \\ C_1 &= \frac{b}{3y} \left(-\frac{y}{2} + \frac{y^3+2}{2z^2} - \frac{y}{z^3} \right) \\ C_2 &= \frac{-b^2(4z+3h-3)(y-z)}{6yz^4} \left[\frac{z^3+2}{z} \left(y+z - \frac{1}{3z} \right) \frac{y}{6} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{y}{20} (y+z)(y^2+z^2) - y + \frac{21}{20z} \right] \\ D_1 &= \frac{b}{3} \left(1 - \frac{1}{z^3} \right), \quad D_2 = -\frac{b^2}{6z^4} (4z+3h-3) \times \\ &\quad \times \left[\frac{z^3+2}{z} \left(\frac{z^2}{3} - \frac{1}{18} \right) - \frac{z^4}{5} - z + \frac{21}{20z} \right] \end{aligned}$$

Приближение нулевого порядка для распределения температуры является квази-стационарным решением. Время замораживания определяется из (2.4) в виде

$$\begin{aligned}\tau_0 &= b^{-1} (1 - \eta_1) [1/2 (1 - h) (1 + \eta_1) + 1/3 h (1 + \eta_1 + \eta_1^2)] \\ \tau_1 &= -1/3 h^{-2} [1/2 (1 - \Phi^2) - h\Phi^{-1} (1 - \eta_1)] \\ \tau_2 &= \int_h^0 \frac{b\Phi}{3h^2\eta_1} \left[\frac{(\Phi^3 + 2)(\Phi^2 - 1/6)}{6\Phi^5 h \eta_1} - \frac{\Phi^4}{5} - \Phi + \frac{21}{20\Phi} \right] d\eta_1 \\ \Phi &= 1 + h\eta_1 - h\end{aligned}$$

Зависимость положения фронта замораживания от времени замораживания представлена на фиг. 2 для $\varepsilon = 0.1$ и 0.5 , где кривые 0—2 соответствуют нулевому, первому и второму приближениям.



Фиг. 2

Решение (2.5), полученное методом возмущений, при приближении фронта фазового превращения к центру сферы расходится.

Для устранения этой особенности вместо трехчленного разложения (2.5) используем нелинейное преобразование Шенкса [11], которое для времени замораживания имеет вид

$$\tau_* = [\tau_0\tau_1 - \varepsilon(\tau_0\tau_2 - \tau_1^2)] / (\tau_1 - \varepsilon\tau_2)$$

Аналогичное выражение справедливо и для температуры v_* . Зависимость $\eta_1(\tau_*)$ иллюстрируется для $\varepsilon = 0.1$ штриховой линией на фиг. 2. Особенность решения в центре сферы устраняется, но время полного замораживания сферы, определяемое по последней формуле, равно времени замораживания в нулевом приближении, т. е. для определения времени полного замораживания этот метод не дает удовлетворительных результатов. Более точные результаты получим, применяя к рядам (2.5) преобразования Эйлера. Введем переменную $\zeta = \eta / (K + \eta)$, где $\eta = 1/S$. Ряды (2.5) запишем в виде разложений по степеням ζ

$$(2.6) \quad \begin{aligned}v/v_0 &= 1 + KC_1\varepsilon\zeta + K\varepsilon(C_1 + KC_2\varepsilon)\zeta^2 + \\ &+ K\varepsilon(C_1 + 2KC_2\varepsilon + K^2C_2\varepsilon^2)\zeta^3 + \dots \\ w/w_0 &= 1 + KD_1\varepsilon(1 + \zeta)\zeta + K\varepsilon(D_1 + K^2D_2\varepsilon)\zeta^3 + \dots\end{aligned}$$

Здесь $K = K(\varepsilon)$ — параметр, определяемый из уравнения общего баланса энергии от начала до конца процесса замораживания

$$\int_h^0 \frac{(h\partial v/\partial X - v + b/h)_{X=h}}{w} dS - \varepsilon \int_h^0 X \left(v - \frac{b}{h}\right)_{S=0} dX = \frac{h^2}{3}$$

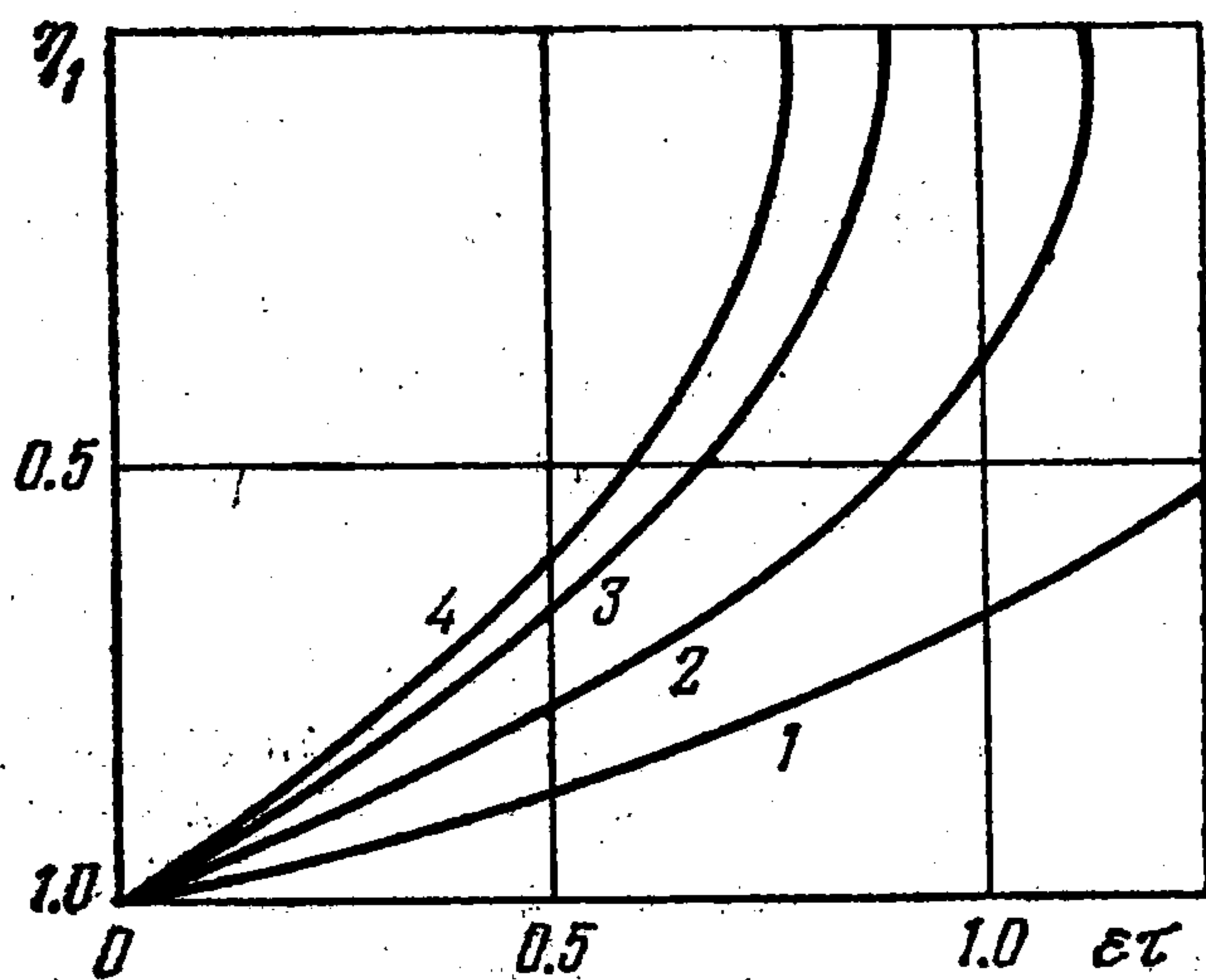
H ₂ O		10% ЦТСЛ			H ₂ O		10% ЦТСЛ		
$R \cdot 10^3, \text{ м}$	0.5	1.0	1.5	2.5	τ_2	0.2	0.69	1.02	3.82
b	0.35	0.59	0.85	1.25	θ°	0.87	0.82	0.8	0.8
h	0.74	0.56	0.36	0.07	$t_0, \text{ с}$	0.05	0.23	0.63	2.7
K_1	0.14	0.52	1.14	8.13	I	0.25	0.91	1.23	6.43
K_2	0.07	0.26	0.56	3.68	II	5.3	12.5	14.0	20.5
τ_1	0.2	0.68	1.01	3.73	III	4.83	11.76	13.24	19.4

Значения K_1 и K_2 в зависимости от радиуса гранулы и значений параметра b приведены в таблице. В графах I, II, III таблицы приведены значения теоретического (I), экспериментального (II) времени плавления гранулы и теоретического времени плавления гранулы при $\theta = \theta'$ (III). Как видно из таблицы, с увеличением числа членов ряда параметр K уменьшается, что свидетельствует в пользу пригодности разложений (2.6). Время замораживания определяется из второго разложения (2.6) в приближении порядка n с использованием приближений того же порядка по ζ . Так, например, в первом приближении время замораживания определяется по формуле

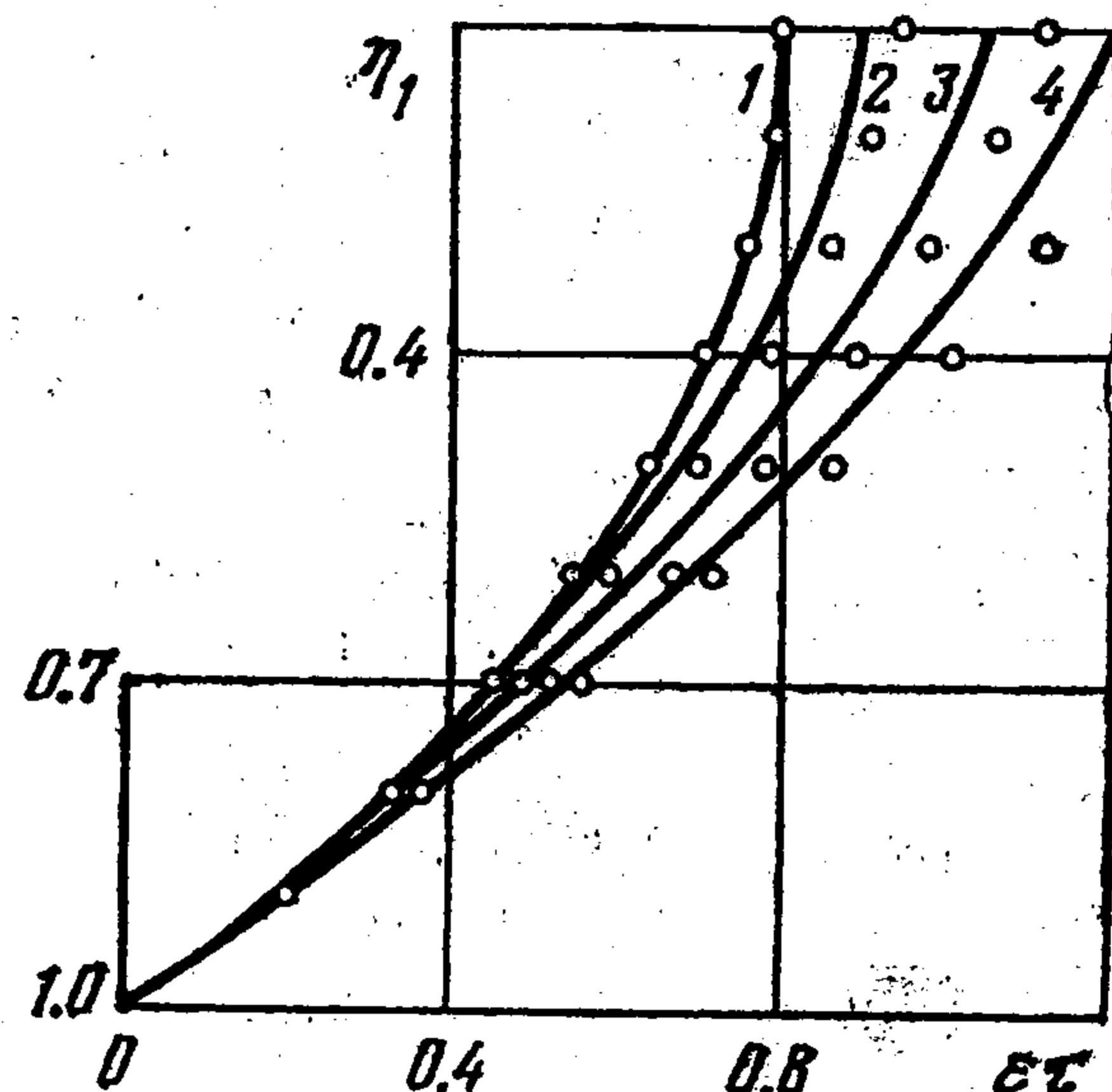
$$\varepsilon\tau_1 = - \int_h^{\eta_1} \frac{\eta_1 \Phi (1 + K_1 h \eta_1) d\eta_1}{b [1 + K_1 h \eta_1 - 1/3 b K_1 \varepsilon (1 - \Phi^{-3})]}$$

На фиг. 3 приведены в первом приближении зависимости положения фронта замораживания от времени. Кривые 1—4 соответствуют значениям $R = 0.3, 0.5, 0.8$ и 1.0 мм соответственно.

3. Сравнение с численными результатами и экспериментальными данными. Полученное аналитическое решение задачи сравнивалось с результатами численного расчета



Фиг. 3



Фиг. 4

[12]. Результаты сравнения приведены на фиг. 4. Зависимость η_1 от времени замораживания приведена сплошными линиями 1—4 для $\varepsilon = 0, 0.5, 1$ и 2 соответственно. Светлые точки соответствуют численным результатам [12]. Расхождение результатов численного и приближенного решений увеличивается с увеличением параметров ε . Таким образом, метод возмущений регулярного параметра с применением преобразования Эйлера дает вполне удовлетворительные результаты вплоть до значения $\varepsilon = 1.5$.

Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. Следует отметить, что непосредственное измерение времени полного замораживания гранулы затруднительно, поэтому замерялось время плавления гранулы по поверхности жидкости, включающее в себя время полного замораживания и охлаждения поверхности гранулы до температуры θ° , при которой происходит кризис кипения криогенной жидкости второго рода. Разность температур θ° определяется при этом по эксперимен-

гальным данным [13]. Значение θ^0 определялось также из решения задачи охлаждения гранулы

$$\partial\theta / \partial\tau = \partial^2\theta / \partial\eta^2 \quad (\tau > 0, 0 \leq \eta \leq 1)$$

$$\tau = 0, \theta = -3/4 [f(\eta) - b/h] = \Psi(\eta)$$

$$\tau > 0, \eta = 1, \partial\theta / \partial\eta = h\theta; \quad \tau > 0, \eta = 0, \theta = 0$$

$$\Psi(\eta) = H(d + h\eta)^3 + E(d + h\eta) + F, \quad d = 1 - h, \quad H = K\epsilon b^2 / (6hd^3)$$

$$F = K\epsilon b^2 / (3hd^3) - b/h, \quad E = b [1 - 1/3 K\epsilon b (1/2 - d^{-3})] / (hd)$$

Решение этой задачи имеет вид [14]

$$\theta = 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta_n^2 \tau} \frac{(\beta_n^2 + h^2)}{[\beta_n^2 + h(1+h)]} \sin \beta_n \int_0^1 \Psi(\eta) \sin(\beta_n \eta) d\eta$$

Здесь β_n — n -й положительный корень уравнения $\beta \operatorname{ctg} \beta - h = 0$. По известному температурному напору определяется время охлаждения. Суммируя время полного замораживания и время охлаждения, сравним результат с экспериментальными данными (таблица). Видно, что время плавления гранулы по поверхности жидкого азота, определяемое в экспериментах, как правило, существенно превышает время t_0 , при котором наступает кризис кипения второго рода.

В столбце (II) таблицы приведено теоретическое время плавления частицы t , рассчитанное в предположении, что безразмерная разность температур θ' между поверхностями гранулы и жидкости равна 0.01. Это время удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями.

Увеличение действительного времени плавления объясняется тем, что на поверхности образуются пузырьки пара, удерживаемые за счет сил поверхностного натяжения. Рост пузырьков и последующий отрыв их с поверхности сопровождается резким изменением движения гранулы. Крупные гранулы ($R > 2$ мм) в этом случае совершают челночные движения по высоте сосуда.

Таким образом, полученные результаты и сравнение их с экспериментальными данными позволяют заключить, что 1) время замораживания намного меньше времени плавления гранулы по поверхности азота; 2) коэффициент теплоотдачи во время замораживания практически постоянен; 3) время плавления гранулы сравнимо с временем охлаждения ее поверхности до температуры жидкого азота.

Поступила 17 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wissina J. G., Davies G. A.* The formation of uniformly sized drops by vibration-atomization. *Can. J. Chem. Engng*, 1969, vol. 47, No. 6.
2. *Dabora E. K.* Production of monodisperse sprays. *Rev. Sci. Instrum.*, 1967, vol. 38, No. 4.
3. *Rajagopalan R. C. T., Gopal S.* Production of monodispersed drops by vibrations-atomization. *Can. J. Chem. Engng*, 1972, vol. 50, No. 3.
4. *Кутамеладзе С. С.* Основы теории теплообмена. Новосибирск, «Наука», 1970.
5. *Каухчешвили Э. И., Илюхин В. В., Катюхин В. А.* Замораживание жидких и пастообразных пищевых продуктов в виде гранул. *Холодильная техника*, 1972, № 5.
6. *Brownscombe J. L., Hallett J.* Experimental and field studies of precipitation particles formed by the freezing of supercooled water. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 1967, vol. 93, No. 39B.
7. *Johnson D. A., Hallett J.* Freezing and shattering of supercooled water drops. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 1968, vol. 94, No. 402.
8. *King W. D., Fletcher N. H.* Pressures and stresses in freezing water drops. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 1973, vol. 6, No. 18.
9. *Pedroso R. I., Domoto G. A.* Perturbation solutions for spherical solidification of saturated liquids. *Trans. ASME. Ser. C. J. Heat Transfer*, 1973, vol. 95, No. 1.
10. *Huang Ching-Lun, Shih Yen-Ring.* A perturbation method for spherical and cylindrical solidification. *Chem. Engng Sci.*, 1975, vol. 30, No. 8.
11. *Ван-Дайк М.* Методы возмущений в механике жидкости. М., «Мир», 1967.
12. *Tao L. C.* Generalized numerical solutions of freezing a saturated liquid cylinders and spheres. *AIChE Journal*, 1967, vol. 13, No. 1.
13. *Фастовский В. Г., Петровский Ю. В., Ровинский А. Е.* Криогенная техника. М., «Энергия», 1967.
14. *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. М., «Наука», 1964.