

536 423 1

КИПЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ*Е. И. Несис*

Принято считать, что кипение, т. е. процесс интенсивного парообразования, характеризуемый возникновением пузырьков пара внутри жидкости, с физической точки зрения полностью изучен. Вследствие этого экспериментальному и теоретическому исследованию кинетики кипения жидкостей уделялось совершенно недостаточное внимание. Только начиная с середины тридцатых годов, когда в этой области был обнаружен ряд новых явлений¹, интерес к физике кипения значительно усилился. Этому способствовало и то, что процессы фазового превращения жидкость — пар имеют существенное значение в теплотехнике, металлургии, химической промышленности, ядерной энергетике и биологии. В настоящей статье дан обзор выполненных за последнее время исследований физики кипения.

§ 1. ТЕПЛОБМЕН ПРИ КИПЕНИИ. ТРИ СТАДИИ КИПЕНИЯ

Как отмечает Босворт², многие исследователи сфероидального состояния (явление Лейденфроста) давно уже высказывали мысль, что на дне и стенках сосуда, температура которых значительно выше точки кипения находящейся в нем жидкости, кипение происходит очень медленно и, следовательно, теплоотдача незначительна. Но в течение длительного времени вопросом о зависимости между температурой твердой поверхности и скоростью кипения (и связанной с этим теплопередачей) соприкасающейся жидкости никто не занимался.

Впервые в 1934 г. Нукияма¹ в Японии стал изучать кипение жидкости вокруг погруженной в нее платиновой проволоки, по которой протекал электрический ток. Такая методика позволяла ему измерять и температуру проволоки, и скорость ее теплоотдачи. Уже первые опыты с водой показали, что с увеличением силы тока температура T проволоки непрерывно и плавно возрастала до $T_1 = 150^\circ \text{C}$. В этот момент вода вокруг проволоки резко закипала. При дальнейшем постепенном увеличении силы тока температура проволоки не повышалась. Когда же величина тока достигала достаточно большого значения, температура скачком возрастала до 1000°C . При последующем, еще большем увеличении силы тока температура проволоки вновь плавно повышалась, пока не начиналось плавление платины. Аналогичные результаты были получены в опытах с проволоками из других металлов и сплавов.

Интересные результаты получил Нукияма также при обратном процессе охлаждения платиновой проволоки от 1500°C . При уменьшении силы тока ее температура непрерывно падала, а вместе с тем и скорость кипения, до 300°C . Дальнейшее ослабление тока не меняло скорости кипения, а температура скачком падала до значения немногим более 100°C .

Из своих опытов Нуккияма пришел к выводу, что истинная зависимость скорости кипения v от перепада температуры (температурного напора) $\Delta T = T - T_K$ между перегретой твердой поверхностью и соприкасающейся с ней кипящей жидкостью имеет вид кривой $ABCE$ на рис. 1. Участок BC соответствует неустойчивым состояниям и обычно на практике не наблюдается. Однако при определенных условиях (для этого прежде всего процесс должен вестись медленно) можно наблюдать кипение, соответствующее переходному процессу BC .

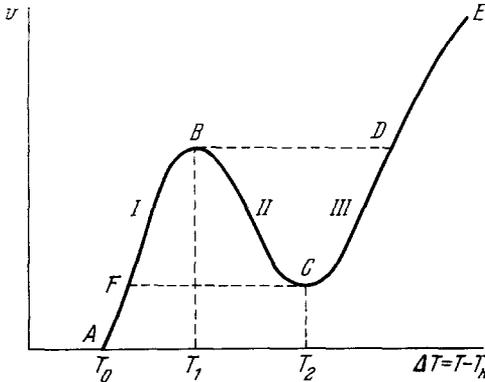


Рис. 1. Зависимость скорости кипения v от температурного напора ΔT (равного разности температур нагревателя и кипения жидкости)

T_0 — температура проволоки, соответствующая началу кипения; T_1 — первая критическая температура, соответствует концу пузырькового кипения; T_2 — вторая критическая температура, наблюдается при охлаждении нагревателя в момент окончания пленочного кипения.

Кипение спирта столь резко возрастает, что жидкость обычно выплескивается из сосуда — это участок CB (стадия II). Быстрый рост скорости кипения приводит к чрезвычайно сильному понижению температуры, так что система за очень короткий промежуток времени попадает в точку B . С этого момента скорость кипения вновь начинает падать с охлаждением металла — это стадия кипения I (участок BA). Аналогичная картина наблюдается у накалившего серебра, погруженного в воду³.

Следует отметить, что при этом охлаждении кипение, начиная с точки C , происходит тем резче, чем лучше обработана и очищена поверхность накалившего металла.

За последние годы был выполнен ряд работ по исследованию зависимости коэффициента теплоотдачи α (равного отношению теплового потока q к температурному напору ΔT) от ΔT , q , коэффициента поверхностного натяжения σ , рода жидкости, материала и состояния твердой поверхности.

Когда температура меди становится равной T_2 (точка C), кипение спирта столь резко возрастает, что жидкость обычно выплескивается из сосуда — это участок CB (стадия II). Быстрый рост скорости кипения приводит к чрезвычайно сильному понижению температуры, так что система за очень короткий промежуток времени попадает в точку B . С этого момента скорость кипения вновь начинает падать с охлаждением металла — это стадия кипения I (участок BA). Аналогичная картина наблюдается у накалившего серебра, погруженного в воду³.

С падением температуры меди скорость кипения спирта, а с нею и скорость охлаждения бруска, уменьшается; это соответствует участку EC на рис. 1 (стадия III).

Когда температура меди становится равной T_2 (точка C), кипение спирта столь резко возрастает, что жидкость обычно выплескивается из сосуда — это участок CB (стадия II). Быстрый рост скорости кипения приводит к чрезвычайно сильному понижению температуры, так что система за очень короткий промежуток времени попадает в точку B . С этого момента скорость кипения вновь начинает падать с охлаждением металла — это стадия кипения I (участок BA). Аналогичная картина наблюдается у накалившего серебра, погруженного в воду³.

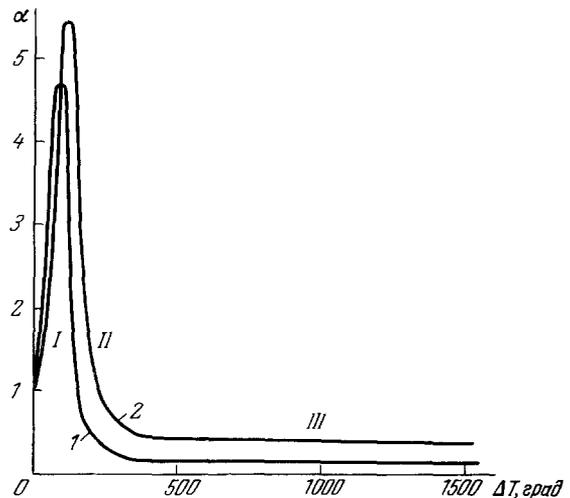


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплоотдачи от ΔT при кипении: 1 — воды, 2 — жидкого металла. I — пузырьковое, II — переходное, III — пленочное кипение.

На рис. 2 изображены полученные Кутателадзе и сотрудниками⁵, а также Мак-Адамсом⁶ опытные кривые $\alpha = f(\Delta T)$ для воды и жидкого металла. На участке I α очень быстро возрастает с ΔT , на участке II происходит резкое падение этого коэффициента, который в области III практически остается постоянным.

Кривизна участка II зависит от степени чистоты и обработки поверхности твердого тела. Из-за присутствия на ней всякого рода загрязнений и шероховатостей точки перегиба кривой для разных участков поверхности будут несколько отличными. Чем чище поверхность, тем круче кривая $\alpha(T)$ на участке II. Естественно поэтому предположить, что характерной особенностью этого участка является разрыв производной коэффициента теплоотдачи $da/dT \rightarrow \infty$. Так как интенсивность теплоотдачи при температуре нагревателя, близкой к T_1 (так называемая первая критическая точка), во много раз больше, чем при конвекции, в последние годы в качестве охладителя стали широко применять кипящие жидкости.

Типичная кривая зависимости α от q приведена на рис. 3. Участок OA соответствует I, AB—II и BC—III стадии кипения.

Как показал еще Нукьяма, наличие при кипении трех своеобразных типов теплообмена является следствием существования трех различных стадий в самом процессе кипения жидкости при изменении температуры твердой поверхности.

В первой стадии кипение называется я д е р н ы м, или п у з ы р ь к о в ы м; пузырьки пара образуются в отдельных точках горячей поверхности твердого тела — активных центрах. Эксперименты, включающие фотографирование, показывают, что такими активными центрами являются всякого рода мелкие шероховатости, трещины, адсорбированные частички, острые выступы, граница между кристалликами и т. п.

При повышении температурного напора ΔT число активных центров возрастает, соответственно увеличиваются скорость кипения и теплоотдача. Коэффициент α становится максимальным, когда вся твердая поверхность покрывается такими активными центрами. (Разность температур $\Delta T_{кр}$, при которой это происходит, называется к р и т и ч е с к о й.)

При дальнейшем увеличении ΔT начинает происходить коагуляция пузырьков, которая приводит к образованию сплошной пленки пара. Этот тонкий слой пара полностью теплоизолирует жидкость от поверхности твердого тела, конвекция перестает играть заметную роль — значение коэффициента α резко падает. С этого момента пузырьки пара образуются уже не на твердой поверхности, а главным образом на границе жидкость — пар. Скорость кипения становится незначительной. Это III стадия — п л е н о ч н о е кипение. Теплоотдачу при пленочном

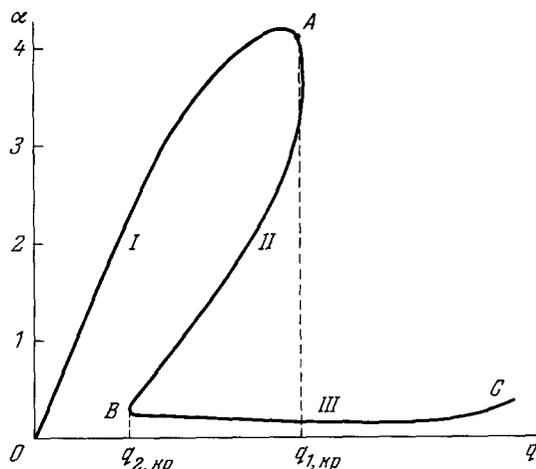


Рис. 3. Зависимость коэффициента α от теплового потока q .

$q_{1кр}$ — тепловой поток, соответствующий первому кризису; $q_{2кр}$ — тепловой поток, соответствующий второму кризису; OA — пузырьковое кипение; AB — переходное кипение; BC — пленочное кипение.

кипении подробно исследовал Кутателадзе с сотрудниками^{5, 15, 16, 28-30}. Пленочный вид кипения изучался также в работах^{134, 182-184}. Промежуточная II стадия, во время которой происходит слияние возникающих пузырьков на поверхности нагревателя, была названа п е р е х о д н ы м кипением. Механизм переходного кипения до сих пор полностью не выяснен. Изучением его после Нукиямы, который смог только установить абсолютную неустойчивость II стадии, занимался в последнее время ряд исследователей^{11, 19, 132-134, 139, 154-159, 179, 180}. Указанные три типа кипения различаются также интенсивностью и характером сопровождающего их звукового шума. В опытах Осборна и Голланда³¹ при повышении температурного напора ΔT громкость звука в области пузырькового кипения росла от 2 до 18 дб; во время переходного кипения она достигала 26 дб, оставаясь практически неизменной после начала пленочного кипения. Характерные отличия наблюдаются и в звуковых спектрах шума каждого вида кипения. Перейдем теперь к рассмотрению вопроса об условиях, при которых происходит переход от пузырькового кипения к пленочному.

В этом отношении интересными оказались результаты, полученные Кутателадзе и др.¹⁵⁻¹⁷ о связи между смачиваемостью поверхности нагрева и температурой возникновения пленочного кипения. Чем хуже жидкость смачивает поверхность, тем раньше начинается пленочный режим кипения. Если краевой угол близок к 180° (полное несмачивание), то устойчивое пленочное кипение происходит при малых перепадах температуры ΔT . Таким образом, наибольшей скорости кипения можно достичь при полном смачивании, когда коагуляция пузырьков максимально затруднена. При обратном процессе понижения температуры от пленочного к пузырьковому кипению точка перехода $T_{2\text{ кр}}$ лежит ниже, чем при прямом процессе повышения температуры. Это — так называемая в т о р а я критическая температура, в отличие от первой $T_{1\text{ кр}}$, при которой происходит переход от пузырькового кипения к пленочному. Иными словами, при переходах от пузырькового кипения к пленочному наблюдается характерный гистерезис, который, по-видимому, связан с наличием некоторого потенциального барьера поверхностной энергии. Важный для практики вопрос о кризисных значениях теплового потока $q_{1\text{ кр}}$ и $q_{2\text{ кр}}$ и их зависимости от внешнего давления также был изучен Кутателадзе и его сотрудниками⁵. Они установили, что обычно критические точки на кривой $\alpha = f(q)$ выявляются весьма четко. Только в отдельных случаях при медленном и плавном изменении теплового потока q удается наблюдать «сверхкритические» состояния. При плотностях теплового потока, лежащих между обоими критическими значениями, $q_{2\text{ кр}} < q < q_{1\text{ кр}}$, возможно сосуществование кипения и пузырькового, и пленочного.

Основываясь на предположении, что переход от пузырькового кипения к пленочному вызывается гидродинамической перестройкой граничного слоя, Кутателадзе с помощью теории подобия получил следующее соотношение для первого критического теплового потока:

$$q_{1\text{ кр}} = \text{const} \cdot \lambda \sqrt{gq'} \sqrt[3]{\sigma(q - q')}$$

Эта формула хорошо согласуется с опытными данными Казаковой²⁴, Фарбера и Скорыха²⁵, Браунлича⁶, Эйкина и Мак-Адамса²⁶ для воды и результатами Чикелли и Бонилла²⁷ для органических жидкостей. Аналогичные формулы были получены Г. Н. Кружилиным, В. И. Толубинским, И. И. Новиковым.

Из общих теоретических соображений Кутателадзе⁵ вывел, что отношение критических тепловых потоков $q_{2\text{ кр}}/q_{1\text{ кр}}$ для данной жидкости

является величиной постоянной, которая всегда меньше единицы. Опыты подтверждают это.

Термодинамическую теорию процессов изменения характера кипения недавно развил В. П. Скрипов²¹⁵. Согласно этой теории обе критические температуры, $T_{1\text{кр}}$ и $T_{2\text{кр}}$ (и соответственно $q_{1\text{кр}}$ и $q_{2\text{кр}}$), отвечают началу и концу единого «кризиса» кипения. Гистерезис на кривой является следствием неоднозначности этой функции. Наоборот, характер теплоотдачи вполне определяется температурой поверхности нагревателя.

Основная идея Скрипова заключается в том, что «кризис» кипения является термодинамическим кризисом. Прилегающий к поверхности нагревателя тонкий слой жидкости находится в перегретом состоянии. Этот метастабильный слой может оказаться недогретым по отношению к микроскопическому пузырьку, возникшему внутри его. С повышением температуры поверхности температура пограничного жидкого слоя также будет расти, пока не достигнет предельного перегрева. С этого момента контактирование жидкости и нагревателя, даже в течение малых промежутков времени, становится невозможным — наступает пленочное кипение. Переходному кипению, согласно Скрипову, соответствует смешанный режим с пространственно-временным чередованием пузырькового и пленочного кипения. Справедливость этих представлений подтверждается экспериментами Скрипова и его сотрудников, показавших близость значений $T_{2\text{кр}}$ к температуре предельного перегрева соответствующих жидкостей.

Помимо рассмотренных трех основных типов кипения существуют еще другие частные виды кипения, характеризующиеся некоторыми особенностями. К ним относится кипение в движущейся жидкости. Этот вид кипения, имеющий большое значение для современной теплотехники, подробно исследован в работах Центрального котлотурбинного института^{18–23, 139, 140, 148}, а также в^{131, 146, 181}. В них изучалась главным образом зависимость теплоотдачи от скорости и характера движения кипящей жидкости. Закономерности роста пузырьков пара в движущейся жидкости проанализировал В. К. Завойский²¹⁶.

Другой частный вид — это локальное, или ненасыщенное, кипение. Оно наблюдается в тех случаях, когда жидкость находится при температуре ниже точки кипения $T_{\text{к}}$, в то время как твердая поверхность нагревателя имеет температуру $T > T_{\text{к}}$. При локальном кипении на горячей поверхности образуются пузырьки, которые, отрываясь, увеличиваются и, достигнув определенного размера, попадают в более холодные слои жидкости, где сжимаются этими слоями и исчезают. Практическое значение локального кипения состоит в том, что в этом случае теплоотдача значительно больше, чем при конвекции. Поэтому в некоторых высокотемпературных процессах (закалка металлов, охлаждение металлических конструкций печей и реакторов и т. п.) отвод больших количеств тепла осуществляется недогретыми до $T_{\text{к}}$ жидкостями. Зависимость скорости локального кипения от теплового напора ΔT в общих чертах напоминает ход этой зависимости для обычного кипения. Изучению локального кипения посвящен ряд работ^{32, 33, 185, 217}.

§ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИПЕНИЯ

Для опытного изучения физического процесса кипения в настоящее время применяются главным образом два прямых метода — скоростная фотография и анализ звукового шума.

а) **Фотографический метод.** Им стали широко пользоваться в последние 25 лет, непрерывно его совершенствуя, прежде всего

за счет уменьшения времени экспозиции. Таким образом, применив выдержку в 10^{-6} сек, Вэстуотеру⁷ и Сантанджело в 1955 г. удалось получить огромное количество моментальных фотографий всей кривой кипения.

Одновременно исследователи стали применять киносъемку, позволяющую проследить за динамикой процесса. Однако применявшиеся первое время для этой цели обычные скорости 16 кадров в секунду давали слишком размазанную картину. Поэтому постепенно стали переходить к ускоренным киносъемкам с 64, 200, а затем и 500 кадров в секунду^{7, 11}. И при этих скоростях расплывчатость снимков еще в значительной мере оставалась, что говорило о большой скорости протекания процесса.

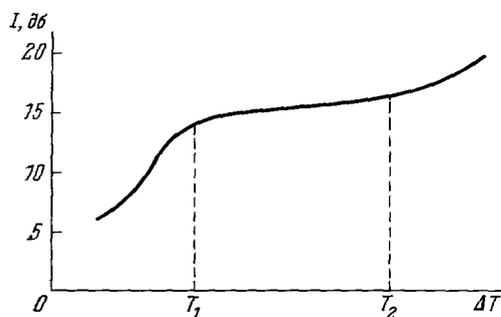


Рис. 4. Зависимость интенсивности шума кипения I от температурного напора $\Delta T = T - T_K$. T_1 — первая критическая температура, T_2 — вторая критическая температура.

разом было исследовано таким путем пузырьковое кипение^{36, 37, 98, 241}. Была выяснена, например, скорость отрыва пузырька от активного центра на горячей поверхности; в указанных опытах она колебалась от 15 до 20 пузырьков в секунду. Размеры пузырьков D в момент отрыва находились в пределах от 2,5 до 5 мм. На фотографиях хорошо видны активные центры на поверхности, между которыми находится свободная от пузырьков площадь. Получена фотография кипения при критической разности температур, когда вся поверхность покрыта активными центрами. Этим же методом (частота $15\,000\text{ сек}^{-1}$) Г. Г. Трецев¹³¹ исследовал кипение в движущемся потоке.

б) Ш у м к и п е н и я. Характер кипения оказывает заметное влияние на звуковой шум, сопровождающий этот процесс. В работе³⁸ измерялась зависимость от ΔT интенсивности интегрального шума кипения в интервале от 25 до 7500 гц . На рис. 4 приведен график этой зависимости, из которого видно, что интенсивность звука I увеличивается от пузырькового кипения до пленочного. Интенсивность звука при этом сильно зависит от степени дегазированной жидкости. Для своих измерений Осборн пользовался в качестве приемника звука (датчика) гидрофоном. Будучи помещен под воду, этот гидрофон преобразовывал механические колебания и пульсации, возникавшие при кипении на горячей проволоке, в электрические сигналы, анализируемые с помощью приемно-усилительной электронной аппаратуры. В дальнейшем методика измерений шума кипящей жидкости была расширена и усовершенствована. Хотя в принципе различные способы звуковых измерений в жидкостях разработаны довольно подробно^{39, 40}, здесь имеется ряд специфических особенностей.

Определение акустической интенсивности осуществляется измерением какой-нибудь величины, связанной с амплитудой звуковой волны.

В 1948 г. Дью перешел к скоростям 2000 кадров в секунду, через несколько лет Вэстуотер и Сантанджело — к 4000 кадров в секунду, а Гунтер получал даже 20 000 кадров в секунду. Для немногочисленных съемок удавалось получить еще значительно большие скорости^{34, 35}.

С помощью скоростной кинематографии были, в частности, рассмотрены образование пузырьков при объемном кипении, лопание пузырьков в момент выхода их из жидкости и другие явления. Но главным об-

Различают следующие методы измерения интенсивности: 1) механические, 2) оптические, 3) калориметрические, 4) пьезоэлектрические. Последний основан на измерении амплитуды звукового давления с последующим пересчетом на интенсивность. На практике чаще всего применяют пьезоэлектрический метод^{41, 42}.

На рис. 5 приведена блок-схема одного из приборов для измерения интенсивностей. Этот прибор состоит из трех основных узлов: приемной части — щупа (1), усилителя (3) и регистрирующей части — лампового вольтметра (4). Пьезоэлектрический щуп-приемник (1) (чаще всего из титаната бария) помещают в рабочий сосуд (2), в котором возбуждены ультразвуковые колебания. Напряжение, развиваемое датчиком-щупом, усиливается усилителем (3) и подается для измерения на ламповый вольтметр (4).

Отметим, что пьезоэлектрический щуп должен обладать высокой чувствительностью, не зависящей от частоты. Кроме того, у него не должно быть резко выраженной направленности.

Кроме указанных двух прямых методов, весьма широкое применение получил еще косвенный метод экспериментального исследования кипения — тепловой.

В этом методе определяются тепловые и температурные условия на поверхности кипения.

Чаще всего этим методом изучали кипение на электрообогреваемой горизонтальной платиновой проволочке. При этом тепловой поток можно вычислить по расходу электроэнергии и площади поверхности проволоки. А температурный напор ΔT измеряют методом термосопротивления и введения соответствующей поправки на радиальный градиент температур в проволоке⁶.

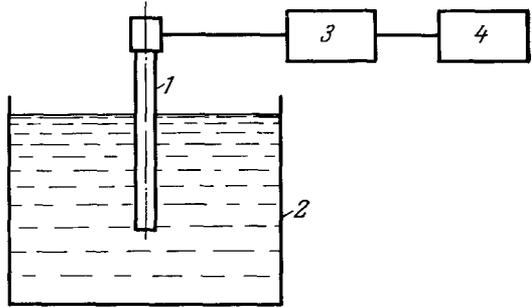


Рис. 5. Блок-схема установки для измерения интенсивности шума кипения.

§ 3. ТЕОРИИ ТЕПЛООТДАЧИ

Одной из важнейших теоретических задач физики кипения является вывод функциональной зависимости коэффициента теплоотдачи α от условий процесса. К настоящему времени совершенно отсутствует теория теплоотдачи переходного кипения. Для пленочного кипения первые шаги в этом направлении сделаны^{183, 184}, но проблема далеко еще не решена.

Значительно интенсивнее проводились теоретические исследования теплоотдачи при пузырьковом кипении. Здесь имеется множество различных теорий, что также свидетельствует о неудовлетворительном состоянии вопроса. Трудность вывода формулы для коэффициента α объясняется прежде всего зависимостью его величины от множества разнообразных факторов, что частично уже было отмечено в § 1. Опыты показывают, что при увеличении внешнего давления P_0 теплоотдача растет⁵, а с уменьшением P_0 она соответственно падает¹²⁹. Величина коэффициента α зависит от длительности кипячения на данной поверхности нагрева. Сразу же после закипания жидкости α может быть значительно выше, чем после продолжительного кипячения. Это объясняется, очевидно, удалением в начальной стадии процесса неустойчивых центров кипения (уменьшение количества готовых газовых пузырьков, заполненные пор в твердой поверхности и т. п.).

Коэффициент α зависит и от вязкости жидкости. Согласно опытам В. И. Толубинского⁵

$$\alpha \sim \nu^{-0,3}$$

(ν — кинематическая вязкость). Между коэффициентом теплоотдачи α и тепловым потоком q при пузырьковом кипении также существует прямая зависимость, а именно имеет место эмпирическая формула

$$\alpha = \text{const} \cdot P_0^{0,4} q^{0,7}.$$

При заданном тепловом потоке q интенсивность теплоотдачи зависит не только от температурного напора ΔT , но и от абсолютных значений температур нагревателя и жидкости. Кроме того, на величину α оказывает влияние размер, форма и положение поверхности нагревателя, характер ее предварительной механической и физико-химической обработки, чистота кипящей жидкости²⁴⁶.

Несмотря на указанные трудности, было выдвинуто несколько теорий теплоотдачи пузырькового кипения. Одна из них принадлежит Розену⁸. Его основное допущение состоит в том, что тепло от горячей поверхности передается внутрь непосредственно жидкости, а от нее уже к пузырькам пара. При этом решающим для интенсивности теплообмена является характер движения пузырька сразу же после отрыва от твердой поверхности, так как отрывающийся пузырек вызывает барботаж окружающей жидкости и улучшает конвекцию. Поскольку теплоотдача от твердого тела к жидкости характеризуется безразмерным критерием Нуссельта $Nu = \alpha l / k$ (k — коэффициент теплопроводности жидкости), который является функцией чисел Рейнольдса и Прандтля $Nu = f(Re, Pr)$, задача сводится к нахождению вида неизвестной функции f , определяемой характером конвекционного движения жидкости. Розенов предполагает, что имеет место равенство

$$Nu = c (Re)^a (Pr)^b, \quad (*)$$

где a , b и c — постоянные для данного вида движения. Из эмпирических соображений Розенов принимает $a = 2/3$, $b = -0,7$. Число Рейнольдса $Re = \rho v l / \eta$ согласно этой теории следует определять для только что оторвавшегося пузырька. Чтобы найти его диаметр D , характеризующий линейные размеры l движущегося тела, Розенов пользуется известной формулой⁵

$$D = \text{const} \cdot \theta \sqrt{\frac{\sigma}{\rho - \rho'}}$$

где θ — угол смачивания, ρ' — плотность пара.

Под скоростью v применительно к кипению Розенов понимает количество пара, образующегося за 1 сек на площади 1 см² поверхности.

Получив таким образом значение числа Рейнольдса, Розенов подставляет его наряду с числом Прандтля в равенство $Nu = c (Re)^a (Pr)^b$ и приходит к соотношению

$$\alpha = \text{const} \cdot (\Delta T)^2,$$

где константа зависит от параметров жидкости и твердого тела. Несколько иными являются рассуждения Форстера и Зубера^{7,9}. Они принимают за исходный пункт подробнее рассматриваемое ниже уравнение Рэлея для радиуса пузырька внутри жидкости

$$RR'' + \frac{3}{2} R'^2 + \frac{2\sigma}{\rho R} = \frac{P - P_\infty}{\rho}.$$

Присоединив полученное Зубером и др. (см. ⁷) соотношение, определяющее теплоотдачу на сферической поверхности, и учтя зависимость упругости насыщенного пара от температуры, они получили для скорости движения стенок пузырька дифференциальное уравнение

$$\frac{dR}{dt} = \text{const} \cdot \frac{\Delta T}{\rho \sqrt{t}},$$

где ΔT — разность температур жидкости и пара, t — время, ρ' — плотность пара. Стоящая в правой части уравнения константа зависит от рода жидкости и выражается через характерные величины (теплоемкость, теплопроводность, плотность и др.). Таким образом, произведение $RR' = \text{const} \cdot (\Delta T/\rho)^2$ не зависит от времени (т. е. малые пузырьки растут быстро, а большие медленно).

Зная RR' , Форстер и Зубер определили число Рейнольдса для всплывающего пузырька $Re = RR'\rho/\eta$ и затем подобно Розенову нашли связь между числом Нуссельта Nu и числом Рейнольдса и Прандтля в виде (*). В результате они получили довольно громоздкую формулу, связывающую коэффициент теплопередачи с перепадом температур и параметрами жидкости. В обзоре ⁷ отмечается, что формула Форстера — Зубера лучше согласуется с опытами, чем формула Розенова. Как видно из изложенного, идея Форстера и Зубера заключается в том, что теплоотдача при кипении является следствием непрерывного испарения жидкости в пузырьки во время его всплывания. Такую же мысль высказывает и Цвикк ⁷, пытавшийся упростить формулу Форстера — Зубера. Более глубоко рассматривает процесс теплоотдачи при кипении советская школа тепло-техников.

В работах Г. Н. Кружилина ¹³ рассматривается зарождение и движение отдельных пузырьков в перегретой жидкости. Радиус кривизны наименьшего бугорка шероховатости, играющего роль центра парообразования, равен

$$R_0 = \frac{2\sigma}{\Delta P} = \frac{2\sigma}{P'\Delta T}.$$

Здесь ΔT — перегрев, а $P' = \frac{dP}{dT}$ — величина, определяемая из уравнения Клапейрона — Клаузиуса. С возрастанием перегрева ΔT уменьшается минимальный радиус R_0 и соответственно увеличивается число центров парообразования, а следовательно, и коэффициент теплоотдачи α . Исходя из этих представлений, Кружилин получил критериальную формулу теплоотдачи при кипении.

По иному пути шел С. С. Кутателадзе со своими сотрудниками ^{5, 10-12} (а также А. С. Эйгенсон; см. ¹³⁸). Из полной системы уравнений, описывающих движения жидкости и паровой фазы, условия возникновения и отрыва пузырьков, Кутателадзе получил ряд первичных и производных критериев подобия. Далее он выражает α в виде неявной зависимости от параметров критериев подобия. Чтобы получить удобную для проверки на опыте формулу, Кутателадзе отбрасывает второстепенные критерии и ограничивается числами Re и Pr .

Особенность метода Кутателадзе заключается в раздельном и независимом рассмотрении процессов, происходящих в жидкой и паровой фазах. Эта модель объединяется в одно целое граничными условиями, совпадающими для обеих систем.

Сотрудники А. А. Гухмана — Л. С. Стерман и Н. Г. Стюшин ¹³⁶⁻¹³⁸ решали задачу о теплоотдаче при кипении, рассмотрев систему уравнений, единую для обеих фаз. Несколько отличные формулы получили киевские исследователи М. А. Кичигин, Н. Ю. Тобилевич ¹⁴ и В. И. То-

лубинский¹⁷⁵. Существуют и другие формулы такого же типа^{3, 4, 139-153, 178, 226, 227}. В основе всех этих теорий лежат различные исходные положения. Но все авторы обрабатывают свои уравнения методами теории подобия. Поэтому такого рода полуэмпирические формулы теплоотдачи, по существу, эквивалентны. Недавно Д. А. Лабунцов²¹⁸ развил новую физическую теорию теплоотдачи при пузырьковом кипении. В ней принимается во внимание, что паровые пузырьки образуются только в отдельных точках поверхности нагревателя — активных центрах. Ими обычно служат поры, трещины, царапины и др. места пониженной смачиваемости. С повышением температурного напора ΔT все большее число элементов шероховатости становится реальными центрами кипения. Из весьма общих соображений следует, что число активных центров n пропорционально квадрату перегрева:

$$n = \text{const} \cdot \left(\frac{\lambda q' \Delta T}{\sigma T_{\text{R}}} \right)^2.$$

Далее Лабунцов предполагает, что испарение жидкости в возникший пузырек происходит главным образом у основания пузырька. При этом теплота, расходуемая на испарение, переносится от нагревателя путем теплопроводности через слой жидкости, прилегающий к границе раздела «твердое тело — пар».

Полагая, что для достаточно крупных пузырьков скорость их роста в изобарических условиях определяется интенсивностью подводимого тепла,

$$\lambda q' \frac{dV}{dt} = \int_S q dS,$$

Лабунцов получает для радиуса пузырька R соотношение

$$R = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{\Delta T}{q'}} t.$$

Эта формула отличается от применяемой Форстером и Зубером наличием квадратного корня у $\Delta T/q'$.

Еще одно допущение делается в этой теории. Хотя вследствие зарождения, роста и отрыва пузырьков в жидком объеме возникает интенсивный барботаж, у самой поверхности нагревателя жидкость (между пузырьками) неподвижна. Исходя из указанных представлений, Лабунцов получил формулу для суммарной плотности теплового потока q , состоящего из теплового потока q_1 , путем теплопроводности через неподвижный слой жидкости и потока q_2 , идущего на испарение:

$$q = A [(\Delta T)^3 + B (\Delta T)^2],$$

где A и B — некоторые параметры, зависящие от свойств жидкости и твердой поверхности нагревателя. Эта формула удовлетворительно согласуется с результатами опытов по кипению воды, бензола, аммиака и других жидкостей²¹⁹⁻²²³. Из формулы Лабунцова следует, что внешние силовые поля не должны влиять на закономерности теплоотдачи при пузырьковом кипении. Это находится в соответствии с данными экспериментов, проведенных в условиях инерционных перегрузок²²⁴ и при пониженных гравитационных силах²²⁵.

Согласно теории, развиваемой автором²⁴⁷, коэффициент α состоит из двух слагаемых: α_1 , характеризующего теплоотдачу путем парообразования, и α_2 — вследствие барботажа. При кипении на тонкой проволоке

или весьма вязкой жидкости, $\alpha_2 \approx 0$ и $\alpha = \alpha_1$, зависимость α_1 от условий процесса имеет вид

$$\alpha_1 = A (\Delta T)^2 \lambda \frac{dR}{dT},$$

где постоянная A зависит от состояния поверхности нагревателя.

§ 4. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПУЗЫРЬКОВ. КРИТИЧЕСКИЙ ЗАРОДЫШ

В физике давно было известно, что хотя превращение вещества из жидкого в газообразное состояние происходит и при кипении, и при испарении, первый процесс значительно сложнее второго. Об этом прежде всего говорит тот факт, что кипение жидкости начинается обычно при вполне определенной температуре, зависящей от внешнего давления. Как было обнаружено еще в конце XVIII в., точка кипения зависит от материала сосуда: чем лучше жидкость смачивает стенки сосуда, тем выше точка кипения. Примерно тогда же было замечено влияние растворенного воздуха на температуру кипения воды. Было показано, что тщательно дегазированная вода при нормальном давлении может быть доведена до температуры свыше 200°C и при этом она не закипает. В 1861 г. было даже высказано утверждение, что совершенно чистая жидкость, не содержащая растворенных газов, вовсе не может закипеть⁴³.

Первым крупным вкладом в теорию процесса кипения явилось исследование У. Гиббсом⁴⁴ условий гетерогенного равновесия. Прежде всего Гиббс выяснил, почему возможен перегрев жидкости. Жидкость может находиться в перегретом, относительно устойчивом метастабильном состоянии потому, что для перехода в устойчивое парообразное состояние системе необходимо преодолеть некоторый активационный барьер. Существование этого барьера связано с тем, что при возникновении в перегретой жидкости пузырька термодинамический потенциал, с одной стороны, уменьшается за счет перехода молекул в более устойчивое состояние (объемный эффект), а с другой стороны, увеличивается из-за появления поверхностной энергии (поверхностный эффект). У малых пузырьков решающую роль играет второе слагаемое, у больших — первое слагаемое. При некотором определенном «критическом» размере пузырька термодинамический потенциал системы достигает максимального значения. Поэтому, достигнув критического размера, пузырек будет дальше расти самопроизвольно. Величина работы, которую нужно совершить против поверхностных сил, чтобы создать критический пузырек, и служит, по Гиббсу, мерой метастабильности перегретой жидкости.

Легко показать⁴⁵, что работа образования зародыша равна

$$W = \frac{4}{3} \pi R_0^2 \sigma. \quad (1)$$

Большое значение для развития теории кипения имели работы Фольмера⁴⁶. Основное предположение Фольмера сводится к тому, что число зародышей, вырастающих за некоторый промежуток времени до видимых размеров, пропорционально количеству критических зародышей, образующихся за это время. (Фольмер вычислял скорость конденсации пересыщенного пара, но его результаты нетрудно обобщить на случай кипения перегретой жидкости.)

Таким образом, скорость кипения

$$I = C e^{-\frac{W}{kT}}, \quad (2)$$

где C — некоторый коэффициент пропорциональности.

Хотя Фольмеру не удалось определить значение C , его теория позволила установить качественную зависимость скорости кипения от физических условий процесса.

Так, например, согласно (2) скорость кипения очень резко зависит от коэффициента поверхностного натяжения. Действительно, как ясно из (1), экспоненциальный показатель W быстро растет с увеличением σ (R_0 прямо зависит от σ). Этим объясняется хорошо известный факт: небольшие добавки в перегретую воду поверхностноактивных веществ способствуют бурному образованию пузырьков пара. Фольмер также впервые

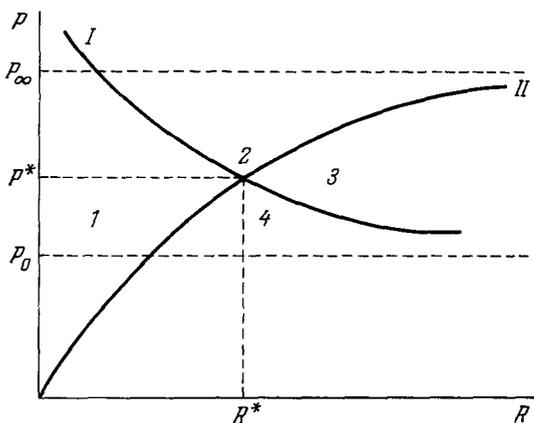


Рис. 6. Зависимость давления пара в пузырьке P от радиуса R при механическом (I) и термодинамическом (II) равновесиях.

P^* и R^* — давление и радиус критического зародыша.

Рассмотрим теперь, чему равны размеры и давление в критическом зародыше. Чтобы однажды возникший пузырек мог существовать заметное время в жидкости, должны выполняться два условия равновесия — механическое и термодинамическое. Пусть давление жидкости равно P_0 , а упругость насыщающих паров (над плоской поверхностью) — P_∞ . Условие механического равновесия выражает требование равенства давления P пара в пузырьке сумме внешнего и лапласовского давления:

$$P = P_0 + \frac{2\sigma}{R}. \quad (I)$$

Термодинамическое условие определяет равенство потоков молекул, испаряющихся в пузырек, и молекул, конденсирующихся из него в жидкость. Указанное динамическое равновесие будет, очевидно, иметь место, если давление пара в пузырьке P равно упругости пара над вогнутой поверхностью жидкости:

$$P = P_\infty \exp\left(-\frac{2\sigma v_{ж}}{RkT}\right), \quad (II)$$

где $v_{ж}$ — объем жидкости, приходящейся на одну молекулу. На рис. 6 оба условия представлены графически на плоскости (R, P) , где пузырек характеризуется радиусом (R) и давлением (P).

Любой пузырек, изображаемый точкой на кривой I, механически равновесен. Точно так же каждый пузырек, «лежащий» на кривой II, находится в термодинамическом равновесии.

Точка пересечения обеих кривых соответствует равновесному критическому пузырьку (R^*, P^*).

Чтобы пузырьки могли достичь макроскопических размеров, они прежде всего должны перевалить через критический радиус. Следова-

выяснил роль в образовании зародышей поверхностей твердых тел, с которыми соприкасается перегретая жидкость. Плохо смачиваемые жидкостью участки являющиеся местами пониженного активационного барьера и, следовательно, наиболее вероятными центрами образования и роста пузырьков.

Рассмотрим теперь, чему равны размеры и давление в критическом зародыше.

Чтобы однажды возникший пузырек мог существовать заметное время в жидкости, должны выполняться два условия равновесия — механическое и термодинамическое. Пусть давление жидкости равно P_0 , а упругость насыщающих паров (над плоской поверхностью) — P_∞ . Условие механического равновесия выражает требование равенства давления P пара в пузырьке сумме внешнего и лапласовского давления:

$$P = P_0 + \frac{2\sigma}{R}. \quad (I)$$

Термодинамическое условие определяет равенство потоков молекул, испаряющихся в пузырек, и молекул, конденсирующихся из него в жидкость. Указанное динамическое равновесие будет, очевидно, иметь место, если давление пара в пузырьке P равно упругости пара над вогнутой поверхностью жидкости:

$$P = P_\infty \exp\left(-\frac{2\sigma v_{ж}}{RkT}\right), \quad (II)$$

где $v_{ж}$ — объем жидкости, приходящейся на одну молекулу. На рис. 6 оба условия представлены графически на плоскости (R, P) , где пузырек характеризуется радиусом (R) и давлением (P).

Любой пузырек, изображаемый точкой на кривой I, механически равновесен. Точно так же каждый пузырек, «лежащий» на кривой II, находится в термодинамическом равновесии.

Точка пересечения обеих кривых соответствует равновесному критическому пузырьку (R^*, P^*).

Чтобы пузырьки могли достичь макроскопических размеров, они прежде всего должны перевалить через критический радиус. Следова-

тельно, как это ясно из рис. 6, макроскопические пузырьки могут возникнуть только при условии $P_{\infty} > P_0$. Иными словами, жидкость может закипеть только в тех случаях, когда она либо перегрета, либо «недо-сжата», т. е. упругость ее пара выше внешнего давления.

§ 5. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КИПЕНИЯ

а) История и сущность проблемы. Фаркаш ⁴⁷ в 1927 г. развил статистическую теорию Фольмера, рассмотрев процесс конденсации пара кинетически. Основное предположение Фаркаша состояло в том, что в пересыщенном паре идут два противоположных процесса: соединение в капли вследствие соударений нескольких молекул и обратный распад капель на отдельные молекулы. Образование капель и распад их идут постепенно путем последовательного улавливания или отрыва одной молекулы. Эти процессы, вообще говоря, идут с различной вероятностью, так что количество существующих зародышей зависит от разности чисел возникающих и распадающихся капелек за одну секунду. Для зародышей докритического размера устанавливается равновесное распределение числа капель определенного размера. У сверхкритических зародышей число образующихся капель больше числа распадающихся, так что происходит непрерывный рост таких капель до видимых размеров. Фаркаш показал, что вероятность захвата молекул капелькой пропорциональна давлению насыщенного пара, а вероятность распада зависит от величины пересыщения и поэтому зависит от радиуса капли. В результате Фаркашу удалось получить формулу для потока зародышей (интенсивности конденсации), которая, однако, содержала неопределенный множитель.

В 1934 г. Кайшев и Странский ⁴⁸ обобщили теорию Фольмера — Фаркаша на процесс кипения жидкостей. В 1934 г. Беккер и Дёринг ⁴⁹, пользуясь методом Фаркаша, рассмотрели стационарный процесс конденсации пересыщенного пара — крупные капли удаляются, давление пара поддерживается постоянным благодаря подводу соответствующего числа молекул пара. Им удалось выразить неопределенный множитель Фаркаша. Полученную ими формулу можно было сравнить с экспериментальными данными. Опыты Фольмера, Вебера ^{50, 51} и Флуда ^{51а} с пересыщенными парами дали удовлетворительное согласие с формулой Беккера — Дёринга. Следует сказать, что решение Беккера — Дёринга довольно громоздко и недостаточно выясняло физическую сущность процесса конденсации. Авторам, по-видимому, самим не совсем был ясен механизм образования зародышей. Это, в частности, следует из того, что когда один из авторов (Дёринг ⁵²) попытался распространить их теорию на процесс кипения, ему это полностью осуществить не удалось. Интересно, что в указанной статье Дёринг вполне правильно полагал, в отличие от Кайшева и Странского ⁴⁸, что давление пара в пузырьке зависит от радиуса.

Однако вскоре он опубликовал поправку ⁵³, в которой отказался от своего первоначального взгляда и присоединился к мнению Кайшева и Странского о том, что давление во всех пузырьках одно и то же и равно давлению в критическом зародыше. Более того, в последней заметке Дёринг привел даже специальное рассуждение, из которого якобы должна была следовать независимость давления в пузырьке от радиуса последнего. Критика этого рассуждения дана в работе ⁵⁴.

Я. И. Френкель ^{55, 56} выяснил в основном физическую сущность кинетики кипения жидкостей. Согласно развитой им теории гетерофазных флуктуаций, даже в термодинамически устойчивой системе возникают столь значительные флуктуации плотности, что они представляют собой

уже зародыши новой фазы — гетерофазные флуктуации. Отличие между устойчивой и неустойчивой системами состоит в том, что в случае первой эти зародыши нежизнеспособны — они возникают, достигают незначительных размеров и снова погибают. В неустойчивой (метастабильной) системе зародыши «сверхкритического» размера имеют тенденцию к неограниченному росту. Френкель вычислил функцию распределения зародышей по их размерам в стабильной системе.

Чтобы определить скорость процессов кипения и конденсации в метастабильной системе, Френкель, как и Беккер и Дёринг, рассматривал их в условиях стационарности. Однако, в отличие от этих авторов, которые решали целую систему уравнений в конечных разностях, Френкель применил изящный метод Я. Б. Зельдовича⁵⁷ для получения дифференциального уравнения кинетики фазовых переходов. Решив это уравнение, Френкель определил скорость этих превращений.

Прежде чем рассмотреть краткий вывод основного уравнения Зельдовича — Френкеля, мы хотим обратить внимание на следующее обстоятельство.

Во всех своих рассуждениях по поводу кипения Френкель рассматривает только сферические пузырьки, всегда находящиеся в механическом равновесии с окружающей их жидкостью. Этим самым пренебрегается флуктуациями формы и давления. Действительно, отклонения формы пузырька от шарообразного, соответствующего минимуму поверхностной энергии, по-видимому, не могут играть большой роли. Однако справедливость пренебрежения флуктуациями давления требует дополнительного анализа. Ведь при этом неявно предполагается, что скорость установления механического равновесия значительно превышает скорость установления равновесия термодинамического, но для такого предположения нет достаточных оснований. Более того, как показано в⁵⁸, скорости эти обычно одного порядка, а для достаточно малых пузырьков термодинамическое равновесие наступает быстрее, чем механическое.

Таким образом, следует рассматривать не только пузырьки, лежащие на кривой *I* рис. 6, но и все другие пузырьки, изображаемые точками на плоскости (*R*, *P*).

Равновесие у критического пузырька (*R**, *P**) является неустойчивым. Всякий пузырек, изображаемый точкой в области *I*, будет уменьшаться и по объему, и по числу содержащихся в нем молекул. Наоборот, любой пузырек в области *3* будет непрерывно и с возрастающей скоростью расти как по объему, так и по количеству образующих его молекул. Что касается пузырьков из областей *2* и *4*, то действие на их рост обеих «сил» — механической и термодинамической — прямо противоположно и «судьба» пузырька зависит от соотношения величин этих сил. Оказывается, что для всех возможных пузырьков существует некоторая водораздельная линия (*MN* на рис. 7, где в качестве координат выбраны число молекул в пузырьке *G* и объем *V*). Кривые *I* и *II* имеют тот же смысл, что и на рис. 6, только в переменных (*G*, *V*).

Любой пузырек, «переваливший» через этот водораздел, будет иметь тенденцию к возрастанию, так же как пузырек, не достигший этой линии, — к деградации.

Следовательно, строгая теория фазовых превращений должна учитывать распределение зародышей не только по размерам, но и по плотности молекул в них. Поскольку, однако, такая теория до сих пор еще не построена, ограничимся рассмотрением более частной теории Френкеля.

б) Основное кинетическое уравнение кипения Зельдовича — Френкеля. Перейдем к краткому изложению вывода дифференциального уравнения, позволяющего определить

скорость кипения, т. е. количество жидкости, превращающейся за одну секунду в пар, как функцию от заданных условий. Согласно Френкелю в термодинамически устойчивой системе существует равновесное распределение числа $N(g)$ пузырьков, содержащих данное количество молекул пара:

$$N(g) = N \exp \left[- \frac{\Delta\Phi(g)}{kT} \right], \quad (1')$$

где N — общее число молекул в системе, $\Delta\Phi(g)$ — приращение термодинамического потенциала при образовании сферического пузырька из g молекул.

В неустойчивых, или, вернее, метастабильных состояниях, когда упругость насыщенного пара выше внешнего давления, происходит непрерывный рост сверхкритических пузырьков за счет докритических.

Ограничимся поэтому рассмотрением стационарного процесса, когда достаточно крупные пузырьки удаляются из жидкости, а количество молекул в системе поддерживается постоянным.

Пусть α_g — среднее число молекул жидкости, испаряющихся за 1 сек через 1 см^2 поверхности в пузырек, содержащий g молекул пара, и аналогично β_g — среднее число молекул пара, конденсирующихся за 1 сек на 1 см^2 поверхности жидкости из пузырька, содержащего g молекул. В стабильном состоянии, очевидно,

$$N_g \alpha_g S_g = N_{g+1} \beta_{g+1} S_{g+1} \quad (2')$$

(S_g обозначает площадь сферической поверхности пузырька, $S_g = 4\pi R_g^2$).

В нестабильном состоянии поток $g \rightarrow (g + 1)$ больше, чем обратный поток $(g + 1) \rightarrow g$. Обозначив через I_g разность этих потоков и через f_g — неравновесную функцию распределения пузырьков, имеем

$$I_g = f_g \alpha_g S_g - f_{g+1} \beta_{g+1} S_{g+1} \quad (3)$$

или, выражая β_{g+1} через α_g с помощью (2'),

$$I_g = N_g S_g \alpha_g \left(\frac{f_g}{N_g} - \frac{f_{g+1}}{N_{g+1}} \right). \quad (4)$$

Соответственно скорость изменения числа капелек данного класса равна

$$\frac{\partial f_g}{\partial t} = I_g - I_{g+1}. \quad (5)$$

Это уравнение получили Беккер и Дёринг.

Френкель перешел к непрерывным аргументам, что вполне возможно для больших g .

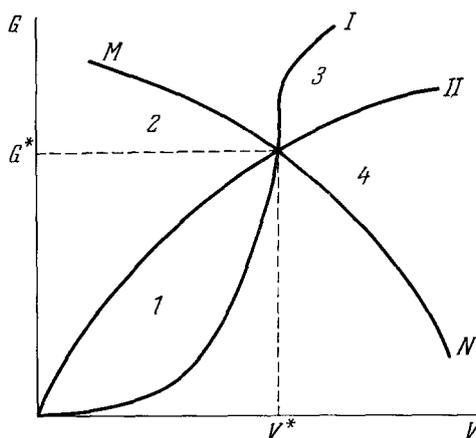


Рис. 7. Зависимость между числом молекул в пузырьке G и его объемом V при механическом (I) и термодинамическом (II) равновесиях.

ML — «водораздельная» линия.

Таким образом, уравнение (4) можно записать в виде

$$I_g = -N(g) D(g) \frac{\partial}{\partial g} \left[\frac{f(g)}{N(g)} \right], \quad (4')$$

где

$$D(g) = \alpha_g S_g.$$

Раскрывая квадратные скобки, можно I_g выразить так:

$$I_g = -D \frac{\partial f}{\partial g} + Df \frac{\partial \ln N}{\partial g}. \quad (4'')$$

Но согласно (1)

$$\frac{\partial \ln N}{\partial g} = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial g},$$

поэтому

$$I_g = -D \frac{\partial f}{\partial g} - \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial g} \left(f D \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial g} \right). \quad (6)$$

Так как, по (5),

$$\frac{\partial f(g)}{\partial t} = -\frac{\partial I(g)}{\partial g},$$

приходим к полученному Я. Б. Зельдовичем и Я. И. Френкелем основному уравнению кинетики кипения

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g} \left(D \frac{\partial f}{\partial g} \right) + \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial g} \left(Df \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial g} \right). \quad (7)$$

Учитывая, что $D(g)$ слабо зависит от g по сравнению с $f(g)$, уравнение (7) можно приближенно представить в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial g^2} + \frac{D}{kT} \frac{\partial}{\partial g} \left(f \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial g} \right), \quad (7')$$

которое можно рассматривать как обычное уравнение диффузии, где D — «коэффициент диффузии», $D/kT = q$ — «подвижность»,

$$-\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial g} = F$$

— «внешняя сила». Зельдович нашел простой метод решения этого уравнения в стационарном случае, т. е. когда $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, что эквивалентно условию $I(g) = I = \text{const.}$ Действительно, согласно (4')

$$f(g) = IN(g) \int_g^G \frac{dg}{N(g) D(g)}, \quad (8)$$

где верхний предел выбран так, чтобы выполнялось граничное условие

$$f|_{g=G} = 0.$$

Выражая $N(g)$ с помощью (1), получаем

$$f(g) = I e^{-\frac{\Delta \Phi(g)}{kT}} \int_g^G \frac{1}{D(g)} e^{\frac{\Delta \Phi(g)}{kT}} dg. \quad (8')$$

Функция $\exp(\Delta \Phi(g)/kT)$ имеет очень резкий максимум для критического пузырька g^* , так как при этом $\Delta \Phi$ принимает наибольшее значение.

Поэтому $D(g)$ можно заменить величиной $D(g^*)$, а $\Delta\Phi$ двумя первыми членами разложения в ряд Тейлора:

$$\Delta\Phi(g) = \Delta\Phi^* - \frac{1}{2} \gamma (g - g^*)^2, \quad (9)$$

$$\gamma = - \left(\frac{\partial^2 \Delta\Phi}{\partial g^2} \right)^*.$$

Вводя новую переменную $\xi = g - g^*$, приходим к равенству

$$f(g) = \frac{1}{D(g^*)} e^{\frac{\Delta\Phi^* - \Delta\Phi}{kT}} \int_{-(g^* - g)}^{G - g^*} e^{-\frac{\gamma \xi^2}{2kT}} d\xi. \quad (10)$$

Предполагая, что $G - g^*$ и $g^* - g$ достаточно велики, можно раздвинуть пределы интегрирования от $-\infty$ до $+\infty$ и получить для результирующего потока $I_{\text{рез}}$ формулу

$$I_{\text{рез}} = N(g^*) D(g^*) \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi kT}}. \quad (11)$$

Чтобы выяснить физический смысл этой формулы, примем во внимание, что

$$\Delta\Phi(g^*) = \frac{4}{3} \pi \sigma R^{*2},$$

$$\Delta\Phi(g) = (\varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{ж}}) g + \text{const} \cdot \sigma g^{2/3},$$

где $\varphi_{\text{п}}$ и $\varphi_{\text{ж}}$ — удельные термодинамические потенциалы на одну молекулу пара и жидкости. Тогда, как нетрудно видеть, скорость кипения $Q = I_{\text{рез}} g^*$ равна

$$Q = N \cdot 2R^{*2} \frac{P^*}{kT} \sqrt{\frac{\varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{ж}}}{3m}} g^* \exp\left(-\frac{4\pi\sigma R^*}{3kT}\right). \quad (12)$$

Для иллюстрации равенства (12) рассмотрим такой пример. Пусть вода ($\sigma \cong 72 \text{ дн/см}$) находится при комнатной температуре ($T = 300^\circ$).

Определим, каково должно быть разрежение ($P_{\text{внеш}}/P_{\text{пара}}$), чтобы относительная скорость кипения Q/N стала практически заметной.

Так как решающим в (12) является множитель

$$\exp\left(-\frac{4\pi\sigma R^{*2}}{3kT}\right) \cong e^{-7 \cdot 10^{15} R^{*2}},$$

для сколько-нибудь заметной скорости кипения Q/N радиус критического зародыша R^* должен быть порядка 10^{-7} см . Такой размер критического пузырька получается при разрежениях $P_{\text{внеш}}/P_{\text{пар}}$ около 0,00003.

Отсюда ясно, что за счет гетерофазных флуктуаций жидкость при обычных разрежениях или соответственно перегревах не вскипает.

В работе⁵⁹ показано, что указанным путем реальные жидкости могут закипать с заметной скоростью только при перегревах

$$T - T_{\text{кип}} > \frac{T_{\text{кр}} - T_{\text{кип}}}{2}.$$

Поскольку в действительности жидкость закипает при незначительных перегревах, мы должны сделать вывод, что в любой жидкости практически всегда присутствуют факторы, облегчающие вскипание.

Крупный шаг вперед в кинетике кипения сделал недавно Ю. Каган⁶⁰. Прежде всего Каган считает, что основное предположение существующих теорий вскипания (Фольмера, Дёринга, Френкеля) о механическом равновесии любого пузырька неверно. Это видно особенно отчетливо

в случае отрицательных внешних давлений. Поэтому Каган поступает так. Следуя Зельдовичу, он полагает исходным равенство (4) и далее полностью повторяет все преобразования, приведенные на стр. 630, но вместо $\Delta\Phi$ пользуется более правильной величиной W . Разлагая затем W по степеням $P - P_0$, он получает взамен обычного $W = 4\pi R^2\sigma/3$ выражение

$$W = 4\pi R^2\sigma - \frac{8}{3} \frac{\pi R^3\sigma}{R^*}. \quad (13)$$

Это резко осложняет вычисление коэффициента «диффузии» $D(g)$:

$$D^*(g^*) = -kT_0 \left(\frac{dg}{dR} \right)^* \left(\frac{dg}{dR} \right)^* / \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial R^2} \right)^*. \quad (14)$$

Чтобы найти $(dg/dR)^*$, нужно рассмотреть общую задачу динамики пузырька:

$$\dot{g} = \text{const} \cdot R^2 (P_R - P). \quad (15)$$

При этом величина давления P считается неизвестной и определяется из основного уравнения роста пузырька (см. формулу (II') в § 7):

$$qR\ddot{R} + \frac{3}{2}q\dot{R}^2 = P - \frac{2\sigma}{R} - P_0 - \text{const} \cdot \eta \frac{\dot{R}}{R}.$$

Чтобы точнее учесть истинное значение давления P , принимается во внимание поглощение тепла при расширении пузырька (и выделение тепла при сжатии). Простой анализ показывает возможность ограничиться уравнением Лапласа $\Delta T = 0$, что дает для температуры стенок пузырька $T = T_0 - \text{const} \cdot g$. Внося соответствующую температурную поправку, Каган приходит к довольно громоздкому уравнению для определения $(dg/dR)^*$. Решая это уравнение, он выражает D и I в безразмерном виде. Принципиальное преимущество решения Кагана, скажем, перед формулой (12) — в его общности, верности его при любых значениях вязкости, инерционности, скорости испарения и конденсации и скорости подвода тепла. Правда, для практических целей выражение Кагана слишком громоздко. Это выражение значительно упрощается в том частном случае, когда можно пренебречь инерционным членом. Если, сверх того, имеет место неравенство $2\sigma/R^*P^* \ll 3$, для скорости вскипания определяющую роль играет скорость испарения; при этом получается обычная формула Дёринга (12). Ценность работы⁶⁰ видна из того, что она позволяет также определять вероятность образования зародышей в тех случаях, когда скорость испарения ничтожно мала и решающее значение имеет вязкость (например, кавитация жидкости при отрицательных давлениях).

Теории кинетики процесса кипения посвящены также работы^{160-162, 186}. Большой интерес представляет экспериментальная проверка приведенных в этом разделе теоретических выводов. Такую работу выполнили В. П. Скрипов и Г. В. Ермаков¹⁶⁵, используя для этой цели метод, разработанный в^{163, 164}. В столбе концентрированной серной кислоты с направленным вверх градиентом температуры наблюдалось всплывание отдельных капелек различных жидкостей. Вследствие роста перегрева капельки на определенной высоте лопались. Так как поверхностное натяжение на границе с кислотой было больше, чем на границе с паром, пузырьки образовывались внутри капельки, т. е. имело место вскипание чистой жидкости. Указанные опыты, проводившиеся при различных давлениях, позволили определить предельный перегрев чистых жидкостей. Резуль-

таты опытов хорошо согласуются с данными, следующими из формулы (12). С увеличением внешнего давления величина максимального перегрева быстро уменьшается. Из этих опытов Скрипов и Ермаков смогли заключить, что в теории Кагана решающую роль на первой стадии образования зародыша играет скорость испарения молекул в полость, а вязкость, теплопроводность и инерционные силы имеют второстепенное значение.

§ 6. ВСПИПАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ В РЕАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Как отмечалось в предыдущем разделе, в реальных условиях всегда присутствуют факторы, значительно облегчающие вскипание жидкостей, так что практически уже при незначительных перегревах скорость кипения становится вполне заметной. Поэтому для теории кипения важно исследовать характер и роль различных видов таких факторов. За последние годы был выполнен ряд работ, посвященных этому вопросу.

Напомним, что для достижения макроскопических размеров любой пузырек должен «перевалить» через критический зародыш; приращение термодинамического потенциала при этом равно ⁶¹

$$\Delta\Phi^* = \frac{16\pi v_r^2 \sigma^3}{3(\varphi_{ж} - \varphi_{п})} \quad (1'')$$

($\varphi_{ж}$, $\varphi_{п}$ — термодинамические потенциалы жидкости и пара, отнесенные к одной молекуле, v_r — объем, приходящийся на одну молекулу в газовой фазе).

Соответственно радиус критического зародыша определяется соотношением

$$R^* = \frac{2\sigma v_r}{\varphi_{ж} - \varphi_{п}} \quad (2'')$$

Таким образом, к агентам, облегчающим вскипание жидкостей, относятся прежде всего факторы (мы их отнесем к группе 1), уменьшающие высоту потенциального барьера $\Delta\Phi^*$.

Поскольку согласно (1'') для сферических пузырьков при данном перегреве $\Delta\Phi^*$ зависит (и притом весьма резко) только от σ , действие этих факторов сводится к уменьшению, по крайней мере в отдельных местах, величины поверхности натяжения σ .

К таким факторам относятся: наличие в жидкости поверхностно-активных примесей, присутствие соприкасающихся с жидкостью плохо смачиваемых твердых поверхностей.

Следует сразу отметить, что самостоятельного значения поверхностно-активные примеси для процесса вскипания практически не имеют. Так, для воды даже наиболее активные адсорбенты — органические вещества с резко асимметричными молекулами — не уменьшают σ настолько, чтобы при обычных перегревах возможно было вскипание жидкостей с заметной скоростью.

Что касается роли гладких твердых поверхностей, то еще Фольмер ⁴³ показал, что при образовании критического зародыша на границе с ними величина $\Delta\Phi'$ является простой функцией краевого угла θ :

$$\Delta\Phi' = \Delta\Phi f(\theta), \quad (3'')$$

где

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (1 + \cos\theta)^2 (2 - \cos\theta) \quad .$$

График кривой $f(\theta)$ изображен на рис. 8.

Нетрудно видеть, что для углов $\theta > 160^\circ$ $f(\theta)$ становится достаточно близкой к нулю, а вероятность образования критического зародыша заметной.

Строго говоря, следует, однако, еще учесть влияние так называемой линейной энергии⁵⁶. Линейная энергия δ есть избыток энергии молекул,

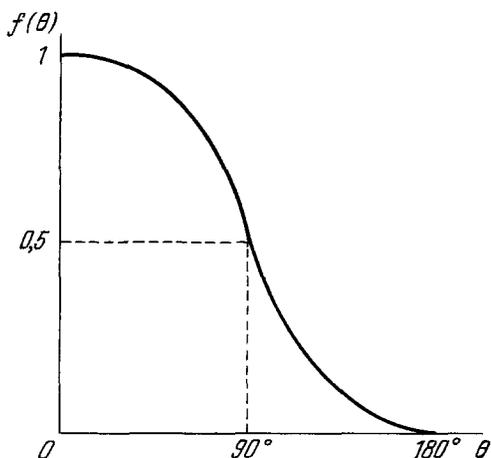


Рис. 8. График зависимости функции $f(\theta) = \Delta\Phi'/\Delta\Phi$ от значений краевого угла θ .

лежащих на контуре плоско-выпуклого пузырька, по сравнению с молекулами поверхности. Из общих соображений ясно, что δ неизмеримо меньше σ , но, когда $\theta \rightarrow 180^\circ$, роль линейного натяжения δ начинает проявляться⁵⁴; таким образом, даже при $\theta = 180^\circ$ существует еще некоторый (хотя и очень небольшой) потенциальный барьер $\Delta\Phi$.

Все это представляет теоретический интерес, так как крайевые углы, близкие к 180° , в природе не встречаются. Поэтому даже наличие гладких, плохо смачиваемых твердых поверхностей не может сделать заметной вероятность образования зародыша. Из этого тем не менее не следует,

что практическое влияние таких поверхностей на облегчение процесса вскипания незначительно. Дело в том, что отрыв и удаление достаточно крупных пузырьков, выросших из «поверхностных» зародышей, происходит совершенно по-иному, чем в случае пузырьков, возникших в объеме жидкости.

Вопрос этот впервые теоретически рассмотрен в работах автора^{54, 62}. Оказывается, здесь важную роль играют силы тяжести и вследствие этого имеет значение угол наклона твердой поверхности к горизонту.

Изложим основные результаты этих исследований. Если пузырек образовался на вертикальной поверхности (на стенках сосудов), то, увеличиваясь, он будет принимать все более асимметричную форму: верхний крайовой угол θ_2 увеличивается, а нижний θ_1 убывает (рис. 9)⁶³.

При определенной для данных соприкасающихся тел разности $\theta_2 - \theta_1$ начинается полное скатывание пузырька, т. е. «переливание» пара снизу вверх, без оставления на стенке каких бы то ни было частей пузырька. Этот вывод подтверждается опытными данными^{64, 65}.

Совершенно по-иному происходит удаление макроскопических пузырьков с горизонтальной твердой поверхности (дна сосуда). Здесь с ростом пузырька форма его непрерывно меняется, вытягиваясь сначала вверх, а затем образуя в нижней части сужение в виде шейки (рис. 10).

Оказывается, у достаточно крупных пузырьков такая форма является энергетически наиболее выгодной — это соответствует минимуму сум-

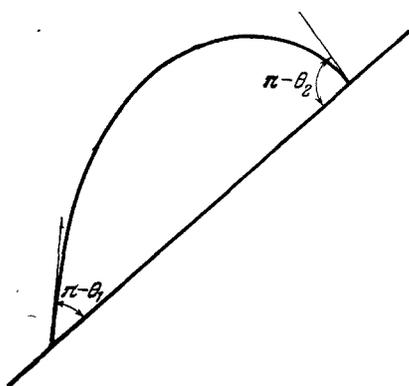


Рис. 9. Форма пузырька пара на наклонной поверхности.

мы свободной поверхностной и потенциальной энергии сил тяжести. С дальнейшим увеличением пузырька перетяжка становится все уже, пока верхняя часть, полностью отделяясь от нижней, начинает всплывать. Но существенно, что при этом на дне остался зародыш, из которого сможет вырасти множество новых пузырьков. Этот вывод был подтвержден экспериментально²²⁸. Таким образом, даже при малой вероятности образования первичного зародыша на плохо смачиваемой горизонтальной твердой поверхности скорость кипения может стать весьма значительной. Дальнейшему развитию указанной идеи посвящена работа²²⁹. Вопросу о зависимости интенсивности кипения от поверхностных свойств жидкости посвящен обзор¹⁷¹.



Рис. 10. Изменение формы пузырьков пара на горизонтальной поверхности при увеличении их объема.

Ко второй группе облегчающих вскипание факторов отнесены те, которые способствуют образованию пузырьков сразу же сверхкритических размеров, без наличия у них «докритической стадии». К ней принадлежат: готовые достаточно крупные пузырьки воздуха, содержащиеся в поглощенном состоянии в самой жидкости или стенках сосуда, наличие узких углублений, пор в соприкасающихся с жидкостью твердых телах.

Очевидно, и гладкое горизонтальное дно после образования на нем первичных зародышей тоже можно отнести к этой группе. Роль готовых пузырьков воздуха для кипения жидкости была выяснена еще Пойнтингом (см., например,⁶⁶). Следует иметь в виду, что если дно (а также стенки) сосуда хорошо смачиваются жидкостью, интенсивность кипения будет со временем падать, пока не станет равной нулю, когда все пузырьки воздуха удалятся из жидкости^{166, 235-238}.

Значительно более важны имеющиеся обычно в стенках сосуда мельчайшие углубления, трещины и поры.

Впервые влияние на кипение пор цилиндрической формы рассмотрел Андреев⁶⁵. В работах^{54, 62} выводы Андреева были уточнены. В случае малых краевых углов цилиндрические поры могут быть активными центрами кипения, если радиус пор больше некоторого r^* , а жидкость к началу кипения не заполнила полностью объем поры (это возможно, если она до этого недолго соприкасалась со стенками данного сосуда). В случае несмачивания (краевой угол $> 90^\circ$) активными будут поры, размеры которых лежат в некоторых оптимальных пределах. Количественные расчеты для конических пор сделал Тёрнбалл⁶⁷. Лабунцов²¹⁸ определил вид функции $\Delta\Phi(\varphi)/\Delta\Phi_0$ от угла раствора 2φ для различных краевых углов θ . Качественные эксперименты по изучению вскипания на твердой поверхности проведены в работах^{166-168, 237-239}.

Кроме рассмотренных двух групп, как недавно выяснилось, существует еще третья группа факторов, облегчающих вскипание за счет действия внешних сил. К этой группе относятся звуковые и ультразвуковые поля. Как известно из опытов многих исследователей^{39, 68, 128, 129}, облучение слегка перегретой жидкости интенсивными ультразвуковыми волнами вызывает энергичное пузыреобразование, т. е. вскипание. Прямые опыты В. В. Чеканова показали, что наиболее эффективны при этом волны низкой частоты. Теоретический анализ влияния ультразвукового

поля на процесс образования пузырьков в перегретой жидкости проведен в работах ^{69, 70}. Под действием звука пузырек в полупериод разрежения растет, а в полупериод сжатия уменьшается, но эти попеременные «раздувания» не равны «сжатиям», а несколько больше последних. Вследствие таких нелинейных пульсаций размер критического зародышевого пузырька уменьшается, а скорость вскипания увеличивается.

По-видимому, для ультразвукового вскипания решающее значение имеет присутствие в жидкости микроскопических газовых пузырьков ²⁴⁴. Действие звуковой волны на паро-газовый пузырек в перегретой жидкости сводится к его «раскачке» и «перебросу» через потенциальный барьер, разделяющий критический и докритический зародыши ²⁴⁷. Кроме того, звук облегчает вскипание из-за повышения температуры жидкости вокруг пульсирующих под его воздействием пузырьков ⁷⁰.

Поскольку кипение сопровождается звуковым шумом, должно иметь место влияние на процесс образования пузырьков звука, излученного уже возникшими пузырьками. Специально поставленные опыты В. В. Чеканова ^{71, 72} полностью подтвердили это. Погруженная в воду проволока нагревалась током до температур несколько выше 100°C . Поскольку вода была предварительно тщательно очищена и дегазирована, она не вскипала. Но когда закипала жидкость вокруг проволоки в другом сосуде (отделенном от первого теплоизолирующей звукопроводящей перегородкой), начиналось кипение и на первой проволоке. Можно поэтому предположить, что при вскипании жидкости в определенных условиях возникает цепной процесс образования пузырьков. Влиянию звуковых волн на рост пузырьков в жидкости посвящены также работы ^{201–203}.

Другим облегчающим кипение фактором этой группы является ионизирующее излучение. С целью создания пузырьковой камеры Глазер ^{73, 74} изучал влияние ионов на образование зародышей. Он пропускал через различные перегретые жидкости: эфир, пентан, жидкий водород — излучение высокой энергии. При этом в жидкостях ясно можно было видеть треки пузырьков. Число таких пузырьков на 1 см пути достигало примерно 100. Исследования показали, что для заметного повышения скорости кипения при облучении жидкость должна легко ионизоваться и быть плохим проводником электричества. Этим условиям вода плохо удовлетворяет; наоборот, жидкий водород и низкомолекулярные парафины весьма чувствительны к излучению. Опыты последних лет ^{190, 191} непосредственно показали, что быстрые нейтроны и заряженные частицы способствуют образованию в жидкости зародышей.

Первоначальную теорию действия излучения развил Глазер ⁷⁵. Быстрые частицы, попадая в жидкость, создают на своем пути рой одноименно заряженных ионов. Эти ионы отталкиваются друг от друга и вызывают зародышевый микроразрыв жидкости. Иными словами, по Глазеру излучение вызывает появление в жидкости электрических сил, которые противодействуют поверхностным силам. С этими представлениями хорошо согласуются опытные факты слабого влияния излучений на образование пузырьков в жидких проводниках. Г. А. Аскарьян ⁷⁶ углубил теорию Глазера, теоретически показав, что при разрыве жидкости существенна роль электрополей ионов, которая проявляется не только в отталкивании ионов, но и в осуществлении связи ионов с молекулами жидкости. Указанной электростатической теории образования пузырька в камере придерживаются и авторы работы ¹⁷².

Однако за последнее время предпочтение стали отдавать тепловой теории, впервые развитой в заметке ¹⁷³ и более подробно в ¹⁷⁴. Согласно этой теории при прохождении заряженной частицы через вещество образуются δ -электроны. Они теряют свою энергию на относительно малых

участках пути. Эта энергия выделяется в виде тепла, идущего на испарение молекул в пузырек. Поэтому количество образующихся пузырьков резко зависит от перегрева жидкости. Подробнее этот вопрос рассмотрен в обзоре ¹⁷⁴. Вопросу о влиянии электрического поля на характер кипения жидкости и рост пузырьков посвящены работы ¹⁹⁶⁻¹⁹⁸.

§ 7. РОСТ ПУЗЫРЬКА

Кипение складывается из двух основных процессов — возникновения пузырьков и их роста. До сих пор мы главным образом говорили о первом. Рассмотрим теперь подробнее вторую сторону процесса кипения — рост пузырька.

В 1917 г. Рэлей ⁷⁷ теоретически рассмотрел следующую задачу. В несжимаемой и невязкой жидкости внезапно образовалась кавитационная сферическая полость; требуется определить время, в течение которого жидкость заполнит эту полость, и значение развивающегося при этом давления. Для решения проблемы Рэлей вывел дифференциальное уравнение, позволяющее выразить скорость изменения радиуса полости dR/dt как функцию давления и плотности жидкости. Решение этого уравнения показало, что при этом должны возникать очень большие радиальные скорости и огромные давления в заполняющей полость жидкости. Эксперименты ⁷⁸ с помощью скоростной киносъемки подтвердили выводы Рэрея. В 1942 г. Бичинг ⁷⁹ применил уравнение Рэрея к случаю, когда вместо полости в жидкости имеется изменяющийся по объему пузырек пара. Рассмотрим вывод уравнения Рэрея.

Пусть в невязкой несжимаемой жидкости сферический пузырек радиуса R растет и создает вокруг себя поле скоростей $v(r, t)$. Уравнение Эйлера в сферической системе координат имеет вид

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial r} \right) = - \frac{\partial P}{\partial r}, \quad (1'')$$

а уравнение непрерывности (см., например, ⁸⁰)

$$\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{2v}{r} = 0. \quad (2'')$$

Интегрируя (2), получим

$$v(r, t) = \frac{f(t)}{r^2}, \quad (3'')$$

где произвольная функция $f(t)$ может быть выражена через скорость роста пузырька $\dot{R}(t)$, а именно при $r = R$

$$v = \dot{R}(t), \quad \text{а} \quad \dot{R} = \frac{f(t)}{R^2},$$

откуда

$$f(t) = \dot{R}R^2. \quad (3'a)$$

Следовательно,

$$v(r, t) = \frac{1}{r^2} \dot{R}R^2. \quad (4'')$$

Подставляя

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{f'(t)}{r^2},$$

в (4), приходим к уравнению

$$\frac{f'}{r^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial v^2}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial R}{\partial r}.$$

Интегрирование от $r = R$ до $r = \infty$ дает

$$-\frac{f'}{R} + \frac{\dot{R}^2}{2} = \frac{P_R - P_\infty}{\rho}. \quad (5'')$$

Подставим сюда $f'(l) = R^2 \ddot{R} + 2R\dot{R}^2$ и заменим внешнее давление на пузырек P_R через давление пара P внутри пузырька:

$$P_R = P + \frac{2\sigma}{R}.$$

В результате получаем следующее окончательное уравнение роста пузырька:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 = \frac{P - P_\infty}{\rho} - \frac{2\sigma}{\rho R}. \quad (I')$$

Здесь ρ — плотность жидкости, P_∞ — давление в жидкости вдали от пузырька. Если жидкость имеет вязкость $\eta = \text{const}$, уравнение принимает более сложный вид ⁸¹:

$$R\ddot{R} - \frac{3}{2} \dot{R}^2 + \frac{4\eta\dot{R}}{\rho R} + \frac{2\sigma}{\rho R} = \frac{P - P_\infty}{\rho}. \quad (II')$$

Оба уравнения (I) и (II) устанавливают зависимость между радиусом пузырька R и давлением пара в нем. Чрезвычайная сложность этих уравнений состоит в том, что давление P , даже полагая пар идеальным газом, зависит от плотности ρ' пара и температуры T , которые в свою очередь являются функциями $\dot{R}(t)$.

Впервые решили это уравнение Цвикк и Плессе ^{82, 83}; при этом они учитывали понижение температуры вокруг растущего пузырька, происходящее вследствие испарения в него молекул. В свою очередь это приводит к уменьшению давления пара в пузырьке, а значит, и к скорости его роста.

В случае уравнения (I) решение может быть представлено в виде четырех этапов роста пузырька.

В 1-й релаксационный период пузырек растет от зародышевого радиуса R_0 до $\left(1 + \frac{1}{e}\right)R_0$. В течение этого периода времени R меняется по следующему закону:

$$R = R_0 (1 + e^{H(t-t_0)}),$$

где t отсчитывается от момента, когда зародыш стал нестабильным; H — некоторая величина, зависящая от температуры. Последующие периоды Цвикк и Плессе назвали ранней, промежуточной и асимптотической фазами.

Во время асимптотической фазы температура в пузырьке приближается к точке кипения жидкости, а радиус растет пропорционально корню квадратному из времени. Ряд авторов ^{86, 193} произвели скоростную киносъемку процесса роста пузырька и получили прекрасное совпадение с расчетами Цвикка и Плессе. Первоначальная теория Цвикка и Плессе была обобщена и расширена в ряде новых работ ¹⁹²⁻¹⁹⁴. Когда пузырьки становятся достаточно крупными ($R > 1$ мм) и силы выталкивания начинают себя проявлять, характер движения пузырька, естественно, меняется. Вопросу о режиме движения всплывающих пузырьков посвящено множество экспериментальных и теоретических работ ^{84, 86-90, 23} и др.,

подробно рассмотренных в известной монографии В. Г. Левича⁸⁵. Габерман и Мортон⁸⁴ экспериментально изучали поведение таких пузырьков. Оказалось, что пока $R < 1$ мм, пузырьки шарообразны и всплывают по закону Стокса, когда же $1 \text{ мм} < R < 5 \text{ мм}$, пузырьки становятся эллипсоидальными, а при $R > 5 \text{ мм}$ — грибоподобными.

Маленькие пузырьки всплывают прямолинейно, не испытывая возмущений. Средние пузырьки (число Рейнольдса у которых 300—3000) движутся по спиралеобразным линиям, а самые крупные при подъеме испытывают непрерывные скачки в горизонтальной плоскости. Крупные пузырьки $R > 1 \text{ см}$ малоустойчивы и дробятся на своем пути на более мелкие. Перед дроблением пузырек сплющивается, начинает пульсировать, в центре его образуется тонкая пленка, которая в определенный момент разрывается, и первоначальный пузырек распадается на группу более мелких. Теорию дробления пузырьков развил В. Г. Левич⁸⁵.

Следует иметь в виду, что уравнение Рэлея является чисто гидродинамическим и, по существу, не принимает во внимание молекулярные процессы испарения и конденсации. При выводе этого уравнения неявно предполагается, что время установления механического равновесия ничтожно мало. Поэтому учет Плессе и Цвикком изменения температуры стенки пузырька из-за происходящих на его границе фазовых превращений представляет собой важный шаг вперед. Однако строгая теория должна рассматривать рост пузырька в перегретой жидкости как единый механико-молекулярный процесс, где принимаются во внимание конечность значений скоростей \dot{V} и \dot{G} , тепловые эффекты и влияние сил тяжести.

Для физики кипения весьма важно знать размеры отрывающихся от поверхности нагрева пузырьков пара. Этот вопрос был впервые рассмотрен Фритцем (см. ²⁴⁰), который путем анализа известных таблиц Бэшфорта и Адамса²⁴⁸ определил максимальный возможный объем V_{\max} пузырька на горизонтальной поверхности. Полагая, что отрывной объем пузырька равен V_{\max} , Фритц получил для диаметра отрывающегося пузырька

$$D_0 = \varphi(\theta) \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho - \rho')}} ,$$

где σ — поверхностное натяжение, ρ и ρ' — плотности жидкости и пара, $\varphi(\theta)$ — некоторая универсальная функция краевого угла, приближенно равная $0,02\theta^\circ$.

Формула Фритца удовлетворительно согласуется с экспериментальными измерениями^{241, 242, 91, 92, 98}. Следует, однако, отметить, что во всех этих опытах краевые углы не превосходили 100° .

В действительности формула Фритца определяет максимальный, а не отрывной диаметр. При не очень малых θ пузырек отрывается от твердой поверхности не целиком, а вдоль образующегося «перешейка»⁶², высота которого тем значительнее, чем больше угол θ . Поэтому истинное значение отрывного диаметра отличается от D_0 некоторым множителем $k(\theta)$, меньшим 1.

Применяя первое начало термодинамики, можно получить²⁴⁹, что произведение диаметра отрывающихся пузырьков D_0 на частоту их отрыва n есть величина постоянная для данной жидкости при заданном тепловом напоре и давлении. С увеличением давления произведение $D_0 n$ убывает обратно пропорционально P ^{5, 98}.

Наблюдения за размером и частотой отрыва пузырьков^{93, 94}, а также за ростом уже оторвавшихся пузырьков позволяют определить коэффициент теплоотдачи от жидкости к пузырькам. Значения коэффициентов для разных жидкостей колеблются в пределах от 1 до $5 \text{ кал/см}^2 \text{ сек} \cdot \text{град}$.

§ 8. ЗВУК ПРИ КИПЕНИИ

Выше уже отмечалось, что простейшие опыты по измерению шума кипения обнаружили несомненную зависимость интенсивности звука от характера вызывающего его кипения. Более подробное исследование шума, образующегося при кипении жидкости на горячей проволоке, провели Осборн и Голланд^{31, 38}. Они изучали, как зависит интенсивность звука от мощности подводимого тока, длительности кипячения, а также частотную характеристику шума. Их основные результаты сводятся к следующему. При увеличении мощности тока, проходящего через проволоку, интенсивность звука вначале возрастает, а затем становится постоянной — наступает «насыщение». Иногда, достигнув максимума, интенсивность звука несколько уменьшается. Сила звука насыщения слабо зависит от толщины, рода и ориентации проволоки, являясь характеристикой горячей

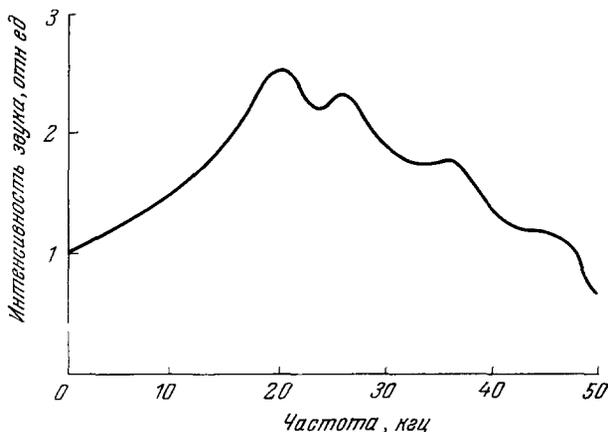


Рис. 11. Частотный спектр звукового шума кипящей жидкости.

проволоки как источника звука. Интенсивность I при данной мощности W зависит еще от того, получено ли данное значение в результате повышения или понижения мощности. При многократных повторениях последовательных увеличений и понижений величины W кривая $I(W)$ постепенно смещается все выше и выше, пока не достигнет некоторого предельного уровня.

Большой интерес представляют полученные Осборном и Голландом спектральные характеристики шума кипения. В низкочастотном интервале от 300 до 1000 $гц$ мощность звука приблизительно постоянна, независимо от силы тока и геометрии проволоки. Между 1 и 30 $кГц$ имеется широкий максимум. Частота, соответствующая этому максимуму, растет с уменьшением диаметра проволоки. Для частот больше 30 $кГц$ интенсивность звука I быстро убывает (рис. 11).

Характер звука зависит от материала проволоки. Так, интенсивность у вольфрама ниже, чем у нихрома. У последнего частотная характеристика зависит от мощности подводимого тока, а у первого не зависит. Вид сплошного спектра шума зависит также от того, греют ли проволоку постоянным или переменным током. С повышением температуры воды вокруг проволоки высота звука понижалась, а размеры пузырьков несколько увеличивались. Авторы отмечают, что при постепенном увеличении тока накала наблюдаются два устойчивых, характерных типа излучаемого звука: один — при более низкой температуре — «холодный звук», второй — высокотемпературный — «горячий звук». Первый соответствует пузырьковому, второй пленочному кипению. Различаются шумы кипяченой и водопроводной воды: у первой интенсивность значительно выше, максимум частоты выражен намного резче.

Осборн, следуя Рэлею, считает, что звук при кипении излучается при захлопывании пузырьков. Поэтому горячая проволока является сравнительно мощным источником шума при локальном кипении жидко-

сти. Исходя из этого положения, Осборн следующим образом объясняет рост частоты максимума звука с утончением проволоки. Пусть на проволоке радиуса r образовался пузырек радиуса $R \ll r$. Тепло в пузырек поступает через вогнутую поверхность соприкосновения с твердым телом, а уходит в жидкость через выпуклую часть сферы. Этот пузырек растет. До тех пор пока $R < r$, отношение S_R/S_r площадью выпуклой («охлаждающей»), и вогнутой, «обогревающей», частей сферы остается примерно постоянным. При дальнейшем увеличении пузырька это отношение начнет быстро убывать. Поэтому тепловое равновесие у растущего пузырька сохраняется только до тех пор, пока радиус R не станет равным r . Начиная с этого момента приток тепла к пузырьку убывает и пузырек быстро деградирует. Следовательно, чем тоньше проволока, тем меньше размер захлопывающихся пузырьков, а значит, тем выше частота излучаемого ими звука. Зависимость интенсивности звука от степени дегазированной жидкости, по Осборну, объясняется тем, что наличие газа в захлопывающемся пузырьке смягчает удар заполняющей полость жидкости. Следует отметить, что хотя представления Осборна о звуке локального кипения на проволоке удовлетворительно объясняют ряд опытных фактов, они вряд ли могут служить основой общей теории звука при кипении. Это видно из того, что Осборн не в состоянии раскрыть причин многих других экспериментальных закономерностей: рост частоты максимума с увеличением тока накала или отсутствие пропорциональности между интенсивностью звука и длиной проволоки.

По-видимому, неверно основное предположение Осборна, будто звук излучается только при захлопывании пузырьков. Прямые опыты с газовыми пузырьками^{96, 97} и В. В. Чеканова и Е. Д. Попова²³⁰ с пузырьками пара показывают, что в жидкости образуется интенсивная волна давлений в момент их возникновения. Последующий более тонкий эксперимент В. В. Чеканова непосредственно показал, что звук образуется главным образом при возникновении пузырька, а не при его захлопывании.

Вопрос о причинах образования шума при кипении ранее серьезно никем не обсуждался. Впервые У. Брэгг⁹⁹ предположил, что журчанье ручейков создается воздушными пузырьками, содержащимися в воде. Экспериментальное и теоретическое рассмотрение этого предположения провел Миннарт⁹⁶. Он показал, что пузырьки при этом действуют не как жесткие резонаторы, а совершают объемные пульсации. Полагая процесс попеременных сжатий и расширений адиабатическим, он получил для частоты собственных колебаний пузырька следующую формулу:

$$v_0 = \frac{1}{2\pi R} \sqrt{\frac{3\gamma P}{\rho}},$$

где R — радиус пузырька, P — статическое давление, ρ — плотность жидкости, γ — отношение c_p/c_v . Поставленные Миннартом опыты дали хорошее согласие с этой формулой. К аналогичным результатам пришли и др. авторы^{100, 101, 199, 200}.

В работах^{97, 102} рассматривался вопрос о возможности совершения пузырьком пульсаций не только объема, но и формы. Оказалось, что учет изменений формы пузырька при его колебаниях мало меняет картину распределения давления в жидкости (за исключением области, непосредственно примыкающей к пузырьку).

В недавних работах Страсберга⁹⁷ и Дэвина¹⁰³ высказывается предположение, что основным источником звука в жидкости являются пульсации газовых пузырьков. Причины, вызывающие эти пульсации, — это возникновение пузырьков, их срастание или деление, движение потока содержащей газы жидкости, воздействие внешней звуковой

волны. Следуя Страсбергу и Дэвину, автор ²¹⁴ выдвинул положение, что источником звука в кипящей жидкости являются пульсирующие паро-газовые пузырьки. Возникают такие радиальные пульсации обычно при быстром изменении объема пузырька. Чем больше скорость роста (или убывания) пузырька, тем больше амплитуда колебаний и интенсивнее излучаемый звук.

Справедливость теории образования звука при кипении вследствие пульсаций паро-газовых пузырьков подтверждена тонким экспериментом Б. М. Дорофеева.

По-видимому, наличие газов в жидкости не ослабляет, как это считает Осборн, мощности источников звука при захлопывании пузырьков, а увеличивает вероятность возникновения газовых пузырьков, т. е. количество излучателей звука. Меньшая же интенсивность наблюдаемого звука в газированной жидкости объясняется резким возрастанием поглощения его по сравнению с дегазированной жидкостью.

Строгую теорию пульсаций газовых пузырьков дал Дэвин ¹⁰³. Чтобы написать уравнение движения колеблющегося пузырька, он выражает функцию Лагранжа от единственной независимой переменной — объема пузырька. Потенциальная энергия системы, очевидно, равна

$$W_n = - \int_0^v (P - P_0) dv,$$

где P_0 — давление в жидкости, P — мгновенное давление в пузырьке, v — отклонение объема пузырька V от его равновесного значения V_0 : $v = V - V_0$.

Лапласовским давлением, связанным с кривизной поверхности раздела фаз, пренебрегается. Предполагая, что состояние газа в пузырьке изменяется адиабатически, легко получить

$$W_n = \frac{\gamma P_0}{2V_0} v^2.$$

Нетрудно также вычислить кинетическую энергию жидкости, окружающей пузырек. Действительно, потенциал скорости φ несжимаемой жидкости подчиняется уравнению Лапласа $\Delta\varphi = 0$.

Поскольку на бесконечности жидкость покоится, то соответствующее решение для точки, отстоящей от центра пузырька на расстоянии r , должно иметь вид

$$\varphi = \frac{f(R)}{r}.$$

Скорость жидкости

$$\dot{r} = -\text{grad } \varphi = \frac{\dot{f}(R)}{r^2}.$$

На границе с пузырьком $r = R$ и $\dot{R} = \dot{f}(R)/R^2$, откуда

$$\dot{f}(R) = \dot{R}R^2 = \frac{\dot{v}}{4\pi}.$$

Итак,

$$\dot{r} = \frac{\dot{v}}{4\pi r^2}.$$

Поэтому кинетическая энергия жидкости, плотность которой ρ , равна

$$W_k = \frac{\rho}{2} \int_{R_0}^{\infty} \dot{r}^2 4\pi r^2 dr = \frac{\rho}{8\pi R_0} \dot{v}^2$$

и функция Лагранжа

$$L = -\frac{\rho}{8\pi R_0} \dot{v}^2 - \frac{\gamma P_0}{2V_0} v^2.$$

Следовательно, в отсутствие диссипации уравнение Лагранжа имеет вид

$$\frac{\rho}{4\pi R_0} \ddot{v} + \frac{\gamma P_0}{V_0} v = 0.$$

Если обозначить $\rho/4\pi R_0$ через обобщенную массу m и учесть, что

$$\frac{\gamma P_0}{V_0} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

есть адиабатическая жесткость $k_{ад}$, мы получаем обычное уравнение линейных гармонических колебаний

$$m\ddot{v} + k_{ад}v = 0,$$

откуда для собственной частоты колебаний пузырька имеем

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{ад}}{m}} = \frac{1}{2\pi R_0} \sqrt{\frac{3\gamma P_0}{\rho}},$$

что совпадает с формулой Миннарта ⁹⁶.

Если же учесть, что вследствие теплопроводности, вязкости и излучения звука происходит диссипация энергии, то в действительности пузырьки совершают затухающие колебания. Дэвин, используя экспериментальные данные работ ¹⁰⁴⁻¹⁰⁷ и улучшив теоретические методы своих предшественников ¹⁰⁸⁻¹¹², вычислил декремент затуханий. Полученные им значения удовлетворительно согласуются с опытными измерениями.

Следует, однако, подчеркнуть, что результаты Дэвина имеют ограниченное значение для процесса кипения, так как они получены без учета упругости пара. Поэтому в работе ¹¹³ проведено исследование характера пульсаций в жидкости пузырьков пара и смеси пара и газа.

Предполагается, что пузырек в начальном состоянии находится в механическом и термодинамическом равновесии с жидкой фазой. Пусть в результате какого-нибудь воздействия пузырек начал пульсировать. При этом, вообще говоря, меняется не только объем V , но и количество G молекул в пузырьке. Характер колебательного движения пузырька зависит от соотношения скоростей \dot{V} и \dot{G} . Если

$$\frac{\dot{G}}{G} \ll \frac{\dot{V}}{V},$$

пузырек совершает собственные колебания с частотой Миннарта ν_0 . Наоборот, в случае

$$\frac{\dot{V}}{V} \ll \frac{\dot{G}}{G}$$

движение пузырька является аperiодическим: пузырек в зависимости от знака начальной скорости $\dot{G}_{t=0}$ ускоренно растет либо убывает. В промежуточном случае, когда \dot{G}/G и \dot{V}/V одного порядка, движение пузырька складывается из двух видов движения — экспоненциального роста (убывания) его радиуса и затухающих пульсаций с несколько видоизмененной частотой. Декремент затуханий обратно пропорционален размерам пузырька. В том случае, когда парциальное давление пара малó по сравнению

с давлением газа в пузырьке, последний будет совершать затухающие колебания даже при ничтожной диссипации энергии.

Желательно дальнейшее исследование, несомненно, существующей глубокой связи между кипением и сопровождающим его звуком.

§ 9. КИПЕНИЕ СМЕСЕЙ И РАСТВОРОВ

Физики давно занимались исследованием кипения растворов, но главным образом с целью определения зависимости упругости пара от концентрации раствора. Так, еще в 1820 г. Фарадей опубликовал результаты своих измерений, из которых следовало, что температура кипения раствора выше, чем у чистого растворителя. В дальнейшем в итоге работ многих авторов, прежде всего Бабо (1847), Уэллнера (1860) и Таммана (1885)⁴³, выяснилось, что при растворении в жидкости различных веществ понижение упругости пара происходит только в том случае, если растворенное вещество нелетуче. В 1886 г. Раулю удалось найти для слабых растворов такого типа простую количественную зависимость: относительное понижение упругости пара равно концентрации раствора: $\Delta P/P = C$. Отсюда нетрудно выразить величину повышения точки кипения.

Вопросом об упругости жидких смесей (т. е. растворов с летучим растворенным веществом) занимался главным образом Коновалов¹¹⁴. Наиболее интересные результаты он получил для жидкостей, смешивающихся в любых пропорциях (спирт — вода, хлороформ — сероуглерод). Коновалов установил существование трех типов смесей. Для I типа (к нему относится смесь вода — этиловый спирт) упругость смеси всегда лежит в пределах $P_1 < P < P_2$ (P_1 — упругость воды, P_2 — спирта). P монотонно возрастает с увеличением концентрации спирта.

Для II типа (например, смесь вода — пропиловый спирт) P всегда больше и P_1 , и P_2 . При некотором составе смеси упругость достигает максимального значения. У III типа (вода — муравьиная кислота) P меньше и P_1 , и P_2 . Для некоторого соотношения концентраций P достигает минимума. Коновалов установил также следующую замечательную закономерность: максимальная и минимальная упругости пара наблюдаются у азеотропных смесей, у которых состав пара совпадает с составом жидкой фазы.

За последние 15—20 лет вновь началось интенсивное изучение кипения смесей, но уже в связи с возникающим при этом теплообменом^{12 115-123, 204-209, 233, 234}.

В 1941 г. Бонилла и Перри¹¹⁸ обнаружили существование у ряда бинарных смесей взаимно растворяющихся жидкостей при определенных составах максимума теплоотдачи, значительно превосходящего теплоотдачу составляющих чистых компонентов. Это позднее подтвердил Кирхбаум^{122, 123}, исследовавший кипение смеси вода — глицерин. Наоборот, у двухфазных систем плохо, смешивающихся жидкостей коэффициент теплоотдачи ниже, чем у составляющих компонентов¹²⁰.

Подробное изучение кипения различных смесей провели Ван-Вийк и Ван-Стрален с сотрудниками¹¹⁵⁻¹¹⁷. Сводка их экспериментальных результатов по исследованию теплоотдачи кипящих смесей приведена в обзоре²³⁴. Между прочим, ими был обнаружен следующий любопытный факт. Оказывается, что скорость кипения и теплоотдача снятого молока при пониженных давлениях значительно больше, чем у чистой воды в тех же условиях. Наоборот, у некоторых водных растворов заметное увеличение скорости кипения по сравнению с водой наблюдается при повышенных давлениях. Многочисленные исследования кипения смесей воды с кетонами и спиртами, различных смешивающихся органических веществ

при повышенных и пониженных давлениях позволили Ван-Стралену получить следующие выводы о критическом коэффициенте теплоотдачи $\alpha_{кр}$:

а) В большинстве случаев максимальная теплоотдача у смеси заметно выше, чем у чистых компонентов. У многих водных растворов отношение $\alpha_{кр}(\text{смеси})/\alpha_{кр}(\text{воды})$ достигло 2 и даже более. Так, у смеси вода — 1-пентанол-метилкетон это отношение равно 3,5.

б) Критический коэффициент теплоотдачи зависит от состава смеси. Типичная кривая зависимости коэффициента теплоотдачи от состава смеси, полученная Ван-Страленом, приведена на рис. 12. Характерная особенность этих кривых — существование явно выраженного максимума при определенном соотношении между концентрациями компонент. (Только у некоторых смесей, например вода—ацетон, Ван-Стрален наблюдал два максимума.)

Аналогично ведут себя бинарные системы, обе составляющие которых являются органическими жидкостями. Зависимость коэффициента от состава в этом случае качественно имеет такой же вид, как и у водных смесей, только максимум выражен менее резко. К выводу о наличии максимума на кривой $q_{кр}$

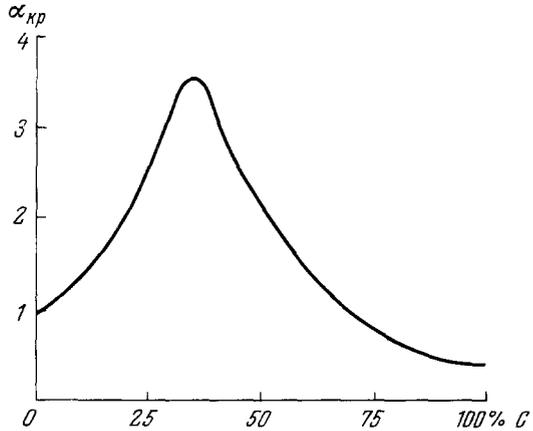


Рис. 12. Зависимость критического коэффициента теплоотдачи от состава смеси, кипящей на тонкой проволоке.

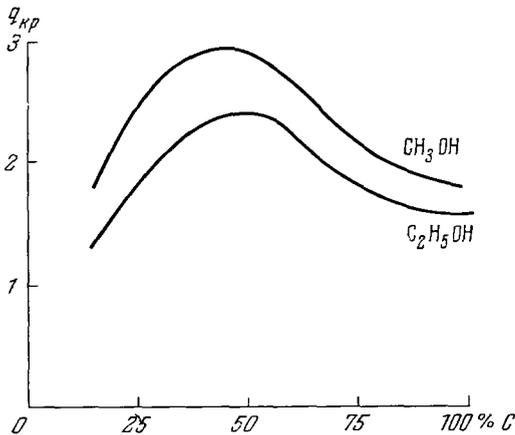


Рис. 13. Зависимость критического теплового потока от концентрации смеси, кипящей на тонкой проволоке.

(C) пришли С. С. Кутателадзе, В. Т. Фастовский, Р. И. Артым, Г. И. Бобрович, В. Н. Москвичева, И. И. Чернобыльский, Ю. Е. Лукач и др.^{12, 204, 206}, изучавшие зависимость (первого) критического теплового потока как функцию состава смеси (рис. 13). Ими же было замечено, что с увеличением размеров нагреваемой поверхности уменьшается резкость этого максимума.

Противоположные результаты получили Л. Н. Григорьев и А. Г. Усманов²⁰⁵. Они определяли коэффициент α смесей спирт — вода и бензол — толуол как функцию концентрации при различных тепловых потоках.

По их наблюдениям у смесей α меньше, чем у чистых жидкостей, и кривая $\alpha(C)$ имеет более или менее выраженный минимум при определенном составе смеси. В более поздней работе, посвященной исследованию теплоотдачи азеотропных смесей, эти авторы сделали заключение о наличии на кривой минимума и максимума, лежащих по обе стороны от азеотропного состава. Этот вывод еще раз подтвердил Григорьев в

работе ²³¹. Однако в целом кривая $\alpha(C)$ лежит ниже крайних точек, соответствующих однокомпонентным жидкостям.

Как показали опыты последних лет ^{208, 209}, отмеченное противоречие является кажущимся. Дело в том, что в опытах Ван-Стралена смеси кипятились на тонкой проволоке, а у Григорьева и Усманова на трубке. В работе ²⁰⁸ было специально исследовано влияние на характер кривой $\alpha(C)$ размера поверхности нагревателя и других факторов. Оказалось, что в случае кипения на тонких проволоках действительно наблюдается максимум на кривой $q_{кр}(C)$, в 2—2,5 раза превосходящий тепловой поток в чистой воде. Этот максимум особенно значителен при небольших давлениях (менее 5 атм) и расположен в области малых концентраций более летучего компонента. С повышением внешнего давления максимум становится менее резким и смещается в сторону более высоких концентраций. Материал проволоки на теплоотдачу заметного влияния не оказывает. Однако размеры поверхности нагрева имеют большое значение. Так, при кипячении смеси спирт — вода не на проволоке, а на пластинке с ростом концентрации спирта $q_{кр}$ сначала уменьшается до некоторого $q_{мин}$ при $C = 2-3\%$, а затем начинает увеличиваться до q_{max} при $C = 15-20\%$, убывая далее плавно до значений $q_{кр}$ для чистого спирта. При этом q_{max} не превосходит $q_{кр}$ воды. С увеличением внешнего давления кривые $q_{кр}(C)$ и для проволоки, и для пластинки становятся более сглаженными. К таким же результатам пришли авторы работы ²⁰⁹.

До самого последнего времени такое влияние размера поверхности S нагревателя на зависимость критического теплового потока $q_{кр}$ от концентрации смеси казалось удивительным, так как при кипячении чистых жидкостей не наблюдалось корреляции между значениями $q_{кр}$ и S . Вопрос прояснился после недавних опытов Г. И. Бобровича, И. И. Гогонина и С. С. Кутателадзе ²³². Оказывается, что критический тепловой поток и в чистых жидкостях, кипящих на тонкой проволоке, зависит от геометрии поверхности нагревателя. В случае горизонтального расположения накаляемой проволоки с увеличением ее диаметра D тепловой поток $q_{кр}$ сначала возрастает, достигая максимума при некотором D^* , а затем начинает уменьшаться, быстро приближаясь к предельному значению $q_{кр}^*$. Для каждой жидкости существует свой характерный диаметр горизонтальной проволоки, начиная с которого дальнейшее увеличение размеров нагревателя не влияет на величину $q_{кр}$. При вертикальном расположении проволоки у $q_{кр}$ максимума не наблюдается, но, оставаясь примерно постоянным при больших D , тепловой поток $q_{кр}$ медленно уменьшается для тонких проволок, а начиная с $D \leq 0.8$ мм резко падает до нуля. Авторы предполагают, что обнаруженная ими сильная зависимость величины $q_{кр}$ от размеров и ориентации нагревателя в случае тонких проволок объясняется различием в условиях эвакуации пара при кипении. Теперь становится понятным, почему функция $\alpha_{кр}(C)$ оказалась в общем случае более сложной, нежели в опытах при кипении на тонкой проволоке. Интересно отметить, что с изменением состава смеси размер отрывающихся от горячей поверхности пузырьков также меняется. Минимальными являются они у смеси того состава, которому соответствует максимум теплоотдачи.

Существует несколько попыток теоретического объяснения зависимости коэффициента теплоотдачи α от состава кипящей смеси. Первая из них принадлежит Ван-Стралену ¹¹⁶. Пленочное кипение начинается тогда, когда на горячей поверхности пузырьки пара начинают сливаться в сплошную пленку. Поэтому чем меньше средний размер отрывающихся пузырьков и чем лучше жидкость смачивает поверхность, тем больше сдвигается в область высоких тепловых потоков начало пленочного кипения.

В случае однородной системы оторвавшиеся пузырьки всегда растут при прохождении через перегретую жидкость, но в случае смеси так будет не всегда. При испарении в пузырек более летучего компонента состав окружающего пузырек слоя жидкости меняется в сторону обеднения этим компонентом, что повышает температуру фазового равновесия. Поэтому может случиться, что пузырек, всплывая, все время находится в термодинамическом равновесии с окружающим его слоем смеси. Такой пузырек, естественно, не растет и имеет минимальные размеры. По Ван-Стралену, максимальная теплоотдача будет тогда, когда оторвавшиеся пузырьки не растут и их коагуляция затруднена. Как легко видеть, согласно Ван-Стралену максимум теплообмена должен лежать в области малых концентраций летучего компонента, поскольку в этом случае примыкающий к пузырьку слой весьма чувствителен к малым абсолютным изменениям его концентрации.

Соображения Ван-Стралена, по-видимому, являются весьма упрощенными, поскольку он не принимает во внимание возможность наступления пленочного кипения путем образования пленки пара на самой поверхности нагревателя, что зависит от степени ее смачиваемости. Вообще в теории Ван-Стралена, относящейся к критической теплоотдаче, смачиваемость не учитывается. Кроме того, Ван-Стрален неявно предполагает, что при испарении летучего вещества в пузырек меняется только состав прилежащего слоя, но не температура, а это заведомо неверно.

Другую теорию, относящуюся к пузырьковому кипению смесей, развили Григорьев и Усманов²⁰⁵. Согласно приведенной выше формуле Кружилина (см. стр. 623) радиус кривизны R_0 наименьшего бугорка шероховатости, играющего роль центра парообразования, обратно пропорционален производной упругости пара по температуре dP/dT . Так как для смесей суммарная упругость паров зависит, помимо температуры, еще и от концентрации C , то

$$\frac{dP}{dT} = f(T, C),$$

где вид функции f может быть определен из уравнения Ван-дер-Ваальса для смесей. Григорьев и Усманов считают, что у большинства смесей функция $f(C)$ имеет минимум, а R_0 — максимум при некоторой концентрации C . Соответственно число активных центров, а значит, и теплоотдача при этом будут минимальными. Несколько отличную гипотезу, относящуюся к кипению смесей на тонкой проволоке, развивает автор настоящего обзора²¹⁴. Согласно этой гипотезе при кипении на проволоке теплоотдача происходит главным образом вследствие парообразования. Поэтому количество тепла, отдаваемого в единицу времени накаленной проволокой, пропорционально скорости роста пузырьков. Последняя же в свою очередь прямо зависит от перепада давления

$$\Delta P = P - P_0 = \frac{dP}{dT} \Delta T.$$

Но dP/dT при данной температуре является функцией концентрации C . Таким образом, мы приходим к выводу, что $\alpha = \alpha(C)$.

Допустим теперь, что при заданном напоре ΔT градиент температуры у поверхности нагревателя невелик (это, очевидно, имеет место у достаточно толстой проволоки или пластинки); интенсивность теплообмена будет определяться не только скоростью парообразования, но и мощностью барботажа. Поэтому зависимость между α и C будет менее выраженной, что и наблюдается на опыте.

Следует отметить, что согласно упомянутым в § 8 представлениям о пульсирующих пузырьках как источниках звука в кипящей жидкости зависимость интенсивности $I(C)$ шума от состава смеси должна быть аналогичной $\alpha(C)$. Действительно, опыты В. И. Токмакова¹²⁴ по измерению интенсивности шума кипящих спирто-водных смесей показали, что кривая $I(C)$ имеет резкий максимум в области малых концентраций спирта. Е. В. Лыков¹²⁵ подтвердил этот вывод для более широкого класса смесей и обнаружил несомненный параллелизм между функциями $I(C)$ и $\alpha(C)$.

Аналитическому рассмотрению кинетики кипения растворов и смесей достаточного внимания не уделялось. Первой известной попыткой

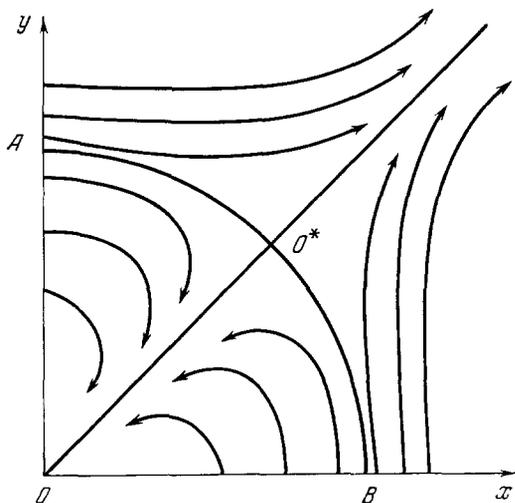


Рис. 14. Характер изменения пузырьков в перегретой смеси.

x, y — числа молекул первого и второго компонентов; прямая OO^* соответствует термодинамически равновесным пузырькам; линия AO^*B — геометрическое место критических зародышей; стрелки показывают «линии тока» пузырьков.

теоретически рассмотрена в работах^{54, 128}. Основные выводы этих работ легко обобщаются на случаи кипения произвольных смесей.

Оказывается, что скорость кипения смеси зависит главным образом от суммарной упругости паров обоих компонентов, а не от соотношения между парциальными упругостями.

Критический зародыш, т. е. пузырек, находящийся в механическом и термодинамическом равновесии со смесью, характеризуется теперь не только радиусом, но и составом. Однако практически и для смеси можно говорить о пузырьке критического размера R^* , больше которого любой пузырек имеет тенденцию к росту.

При изменении объема зародыша, вообще говоря, меняется и его состав, но решающее значение для «судьбы» пузырька по-прежнему имеет его размер. Это ясно видно из рис. 14. По осям отложены количества в пузырьке молекул каждого компонента. Кривые со стрелками изображают «линии тока» пузырьков. Критическая линия AO^*B изображает совокупность пузырьков критического размера. Определяемое из уравнения прямой OO^* отношение y/x характеризует состав термодинамически равновесных с раствором пузырьков. Кипению бинарных растворов посвящены также работы²¹⁰⁻²¹³.

выяснения скорости конденсации в пересыщенном паре смеси двух жидкостей была работа Флуда^{51а}. Он применил теорию Фольмера — Фаркаша к смеси паров и сопоставил полученные результаты с данными проведенных им соответствующих опытов. Хотя Флуд не учитывал в своей теории зависимость поверхностного натяжения от состава капли, согласие ее с экспериментами вполне удовлетворительное. В 1940 г. появилось две работы, Дёринга и Неймана^{127, 128}, где исследуется конденсация смеси паров с учетом влияния концентраций и кривизны капли на адсорбцию и коэффициент поверхностного натяжения. В результате согласие расчетов с опытными данными Флуда улучшилось.

Кинетика кипения раство-

ров газов в жидкой среде была

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nukiya ma, Soc. Mech. Engng. Japan **37**, 206, 267 (1934).
2. R. Bosworth, Rev. Pure Appl. Chem. **9** (3), 213 (1959).
3. R. Bosworth, J. Roy. Soc. N. S. W., **80**, 20 (1946).
- 3а. Р. Босворт, Процессы теплового переноса, М., Гостехиздат, 1957.
4. T. Insinger and H. Bliss, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs **36**, 491 (1940).
5. С. С. Кутателадзе, Теплопередача при конденс. и кипении, 2-е изд., М.—Л., Машгиз, 1952.
6. V. McAdams, Heat Transmission, 3rd ed., New York, 1954.
- 6а. В. Мак-Адамс, Теплопередача, М., Metallurgizdat, 1961.
7. J. Westwater, Advance Chem. Engng. (New York) **1** (1956).
8. W. M. Rohsenow, Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. **74**, 969 (1952).
9. H. Forster and N. Zuber, J. Appl. Phys. **25**, 474 (1954).
10. В. М. Борншанский, С. С. Кутателадзе и др., в сб. «Вопросы теплообмена», Л., Госэнегрониздат, 1953.
11. С. С. Кутателадзе, В. М. Борншанский, Ш. Ш. Новиков, О. С. Федынский, Жидкометаллические теплоносители, М., Госатомиздат, 1958.
12. С. С. Кутателадзе, Основы теории теплообмена, М.—Л., Машгиз, 1962.
13. Г. Н. Кружилни, Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 701 (1949). № 7, 967 (1948).
14. М. А. Кичигин, Н. Ю. Тобилевич, в сб. работ Киевск. филиала ЦИНС, 1950.
15. С. С. Кутателадзе, Теплопередача при изменении агрегатного состояния, М.—Л., Машгиз, 1939.
16. М. А. Стырикович, Ш. Е. Семенов, ЖТФ **10**, 16, 1324 (1940).
17. Л. П. Ложкин, В. П. Креть, ЖТФ **8**, 21, 1872 (1938).
18. А. А. Арманд, Изв. ВТИ **1**, 23 (1946).
19. С. М. Лукомский, С. М. Модорская, Изв. АН СССР, ОТН **9**, 1036 (1951).
20. С. М. Лукомский, ДАН СССР **18**, 6 (1949).
21. С. П. Костерин, Изв. АН СССР, ОТН **12**, 1403 (1949).
22. В. Ф. Ладицкий, Труды ЦКТИ **10** (1947).
23. В. В. Померанцев, С. Н. Сыркин, Труды ЦБТИ **8** (1936).
24. Е. А. Казакова, Изв. АН СССР, ОТН **1**, 1377 (1949).
25. E. A. Farber and R. L. Sogard, Trans. ASME **70**, 369 (1948).
26. C. A. Aikin and W. H. McAdams, Ind. and Engng. Chemistry **4** (1939).
27. M. T. Cicchelli, C. F. Bonilla, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., Dec. 6, No. 6.
28. С. С. Кутателадзе, Л. М. Зыкина, Советское котлотурбостроение **8** (1939).
29. С. М. Лукомский, Изв. АН СССР, ОТН **8**, 992 (1947).
30. В. М. Борншанский, С. С. Кутателадзе, ЖТФ **17**, 8 (1947).
31. M. F. M. Osborne, F. H. Holland, J. Acoust. Soc. Amer. **19** (1), 13 (1947).
32. W. H. McAdams et al., Ind. Eng. Chem. **41**, 581 (1945).
33. W. M. Rohsenow, I. A. Clark, Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. **73**, 609 (1951).
34. L. W. Westwater, Sci. News **34**, 35 (1954).
35. F. C. Gunter, Trans. Amer. Mech. Engrs, **73**, 115 (1951).
36. P. Dergarabedian, J. Appl. Mech. **20**, 537 (1953).
37. M. Jakob, в сб. Heat Transfer, vol. 1, New York, 1949, стр. 29.
38. M. F. M. Osborne, J. Acoust. Soc. Amer. **19** (1), 21 (1947).
39. Л. Бергман, Ультразвук, М., ИЛ, 1957.
40. П. Г. Михайлов, Распространение ультразвуковых волн в жидкостях, М.—Л., Гостехиздат, 1949.
41. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультразвуковых методов в практике, М., Учпедгиз, 1952.
42. Д. А. Гершгал, В. М. Фридрих, Ультразвуковая аппаратура, ГЭИ, 1961.
43. О. Д. Хвольсон, Курс физики, т. 3, 1923.
44. У. Глббс, Термодинамические работы, М., Гостехиздат, 1950.
45. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., Гостехиздат, 1952.
46. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, 1939.
47. B. Farcas, Zs. phys. Chem. (A) **123**, 236 (1927).
48. R. Kaischew und I. N. Stranski, Zs. phys. Chem. **B26**, 719 (1934).
49. R. Becker und W. Döring, Ann. d. Phys. **34**, 717 (1935).
50. M. Volmer, Zs. Electrochem. **35**, 555 (1929).
51. M. Volmer, Weber, Zs. phys. Chem. **A119**, 277 (1926).
- 51а. H. Fluid, Zs. phys. Chem. **170**, 286 (1934).
52. W. Döring, Zs. phys. Chem. **B36**, 371 (1937).

53. W. D ö r i n g, Zs. phys. Chem. **B37**, 292 (1937).
54. Е. И. Н е с и с, Диссертация (Днепропетровский ГУ, 1951).
55. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М., Изд-во АН СССР, 1945.
56. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, М., Изд-во АН СССР, 1948.
57. Б. Я. Зельдович, ЖЭТФ **12**, 525 (1942).
58. Е. И. Н е с и с, Тр. Ставропольского пед. ин-та, вып. 10, 77 (1957).
59. Е. И. Н е с и с, Тр. Ставропольского пед. ин-та, вып. 8, 123 (1952).
60. Ю. Каган, ЖФХ **34** (1), 92 (1960).
61. Я. И. Френкель, Статистическая физика, М., Гостехиздат, 1948.
62. Е. И. Н е с и с, ЖТФ **21** (9), 1506 (1952).
63. Я. И. Френкель, ЖЭТФ **18**, 659 (1948).
64. M. J a k o b, VDI, Nr 48, 1167 (1932).
65. И. А. Андреев, Труды НИИ НКТП, вып. 23, 3 (1945).
66. Н. Д. Папалекси и др., Курс физики, т. I, М., Гостехиздат, 1948.
67. D. T u r n b u l l, J. Chem. phys. **18**, 198 (1950).
68. А. П. Капустин, в сб. «Применения ультразвука», вып. 2, МОПИ, 1955, стр. 165.
69. Е. И. Н е с и с, в сб. «Применение ультразвука», вып. 13, МОПИ, 1961, стр. 115.
70. Е. И. Н е с и с, В. В. Чеканов, в сб. «Применения ультразвука», вып. 20, 11 (1964).
71. В. В. Чеканов, Труды 3-й конференции по молекулярной физике, Ставрополь, 1962.
72. В. В. Чеканов, Труды физико-математической конференции, Нальчик, 1963.
73. D. A. G l a s e r, Phys. Rev. **87**, 665 (1952).
74. D. A. G l a s e r, Phys. Rev. **91**, 762 (1953).
75. D. A. G l a s e r, Sci. American **192** (2), 46 (1955).
76. Г. А. Аскарьян, ЖЭТФ **31** (5), 987 (1956).
77. R a y l e i g h, Phil. Mag. **34**, 94 (1917).
78. R. T. K n a p p and A. H o l l a n d e r, Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. **70**, 419 (1948).
79. R. B e e c h i n g, Trans. Inst. Engrs. Shipb. **85**, 273 (1942).
80. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., Гостехиздат, 1953.
81. E. I. B a r l o w, W. E. L a n g l o i s, IBM J. Res. and Developm. **6** (3), 329 (1962).
82. M. S. P l e s s e t and S. A. Z w i c k, J. Appl. Phys. **25** (4), 393 (1954).
83. S. A. Z w i c k and M. S. P l e s s e t, J. Math. Phys. **33** (4), 308 (1955).
84. W. L. H a b e r m a n and R. M o r t o n, Arm. Servic. Tech. Inform. AD19377 (1953).
85. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., Гостехиздат, 1959.
86. С. С. Кутателадзе и М. А. Стырикович, Гидравлика жидких систем, М., Госэнергоиздат, 1958.
87. Д. А. Франк-Каменецкий, Труды НИИ-1, 7 (1946).
88. К. Н. Шабалин, ЖФХ, № 11, 15 (1945).
89. С. Н. А l l e n, Phil. Mag. **38**, 323 (1920).
90. А. В. Городецкая, ЖФХ **23**, 7 (1949).
91. С. С. Кутателадзе, Теплопередача при изменении агрегатного состояния М.—Л., Машгиз, 1939.
92. С. Г. Телетов, Изв. Энерг. ин-та АН СССР, т. 11, 1940.
93. А. Т. Амелин, ЖТФ **15**, 4 (1945).
94. F. B o s n j a k o b i c, Techn., Mechan. and Termodinamik **1** (1930).
95. M. M i n n a e r t, Phil. Mag. **16**, 235 (1933).
96. M. S t r a s b e r g, J. Acoust. Soc. Amer. **25**, 536 (1953).
97. M. S t r a s b e r g, J. Acoust. Soc. Amer. **28**, 1, 20 (1955).
98. Л. М. Зыкина-Моложен, С. С. Кутателадзе, ЖТФ **20** (1) (1950).
99. W. B r a g g, The World of Sound, London, 1920.
100. F. A. S m i t h, Phil. Mag. **19**, 1061 (1935).
101. E. M e y e r und K. T a m m, Akust. Zs. **3**, 145 (1939).
102. Г. Ламб, Гидродинамика, М., Гостехиздат, 1947.
103. C. D e v i n, J. Acoust. Soc. Amer. **31**, 12, 1654 (1959).
104. H. L a u e r, Acustica, Beiheft **1**, 12 (1951).
105. M. L. E x n e r, Acustica, Beiheft **1**, 25 (1951).
106. M. L. E x n e r u. W. H a m p e, Acustica **3**, 67 (1953).
107. K. T a m m, Akust. Zs. **6**, 16 (1941).
108. H. P f r i e m, Akust. Zs. **5**, 202 (1940).
109. Z. S a n e y o s i, Elektrotech. J. **5**, 49 (1941).
110. H. V. B r i g g s, J. B. J o n s o n, P. W. M a s o n, J. Acoust. Soc. Amer. **19**, 664 (1947).
111. D. M. R o b i n s o n, B u c h a n a n, Proc. Phys. Soc. **B69**, 893 (1956).
112. H. P o r i t s k i, Proc. First Nat. Congr. Appl. Mech. 1951, стр. 813.

113. Е. И. Несис, Г. А. Озерецковский, Тр. физ. конф. КБГУ, Пальчик, 1963.
114. Д. П. Коновалов, ЖРФХО, хим. отд. **16**, 40 (1884).
115. A. S. Vos, S. I. Van-Stralen, Chem. Engng. Sci. **5**, 50 (1956).
116. S. I. Van-Stralen, Chem. Engng. Sci. **5**, 290 (1956).
117. W. R. Van-Wijk, A. S. Vos, S. I. Van-Stralen, Chem. Engng. Sci. **5**, 68 (1956).
118. С. Bonilla, Perry, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. **37**, 685 (1941).
119. M. Cicheliy, С. Bonilla, Trans. Amer. Inst. Chem. Engng. **41**, 755 (1945).
120. С. Bonilla, Eisenberg, Ind. Engng. Chem. **40**, 1113 (1948).
121. W. F. Bonett, I. A. Gester, Chem. Eng. Progr. **47**, 151 (1951).
122. E. Kirchbaum, Angew. Chem. **20B**, 333 (1948).
123. E. Kirchbaum, Chem. Ing. Tech. **24**, 393 (1952).
124. В. И. Гокмаков, Тр. 3-й конференции по молекулярной физике, Ставрополь, 1962.
125. Е. В. Лыков, Тр. физ. конф. КБГУ, Пальчик, 1963.
126. W. Döring, N. Neimann, Zs. phys. Chem. **186** (1940).
127. N. Neimann, W. Döring, Zs. phys. Chem. **186** (1940).
128. Е. И. Несис, Я. И. Френкель, ЖТФ **22** (9), 1502 (1952).
129. K. Nishikawa, K. Uragawa, Mem. Fac. Engng., Kyushu Univ. **19** (3), 139 (1960).
130. K. Uragawa, K. Nishikawa, F. Hirano, Trans. Japan Soc. Mech. Engng. **23**, 160, 1290 (1959).
131. Г. Г. Трещев, Теплоэнергетика, № 5, 44 (1957); Успехи науч. фотографии **6**, 213 (1959).
132. В. М. Боришанский, Исследование переходных форм кипения, ЦКТИ (1950); Котлотурбостроение **4** (1952); Тр. ЦКТИ **28** (1955).
133. В. М. Боришанский, ЖТФ **26** (2), 452 (1956).
134. E. A. McLean, V. E. Scherger, E. Faneuff, J. Appl. Phys. **27** (2), 193 (1956).
135. Ф. Ф. Богданов, Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 136 (1955).
136. А. С. Стерман, ЖТФ **23** (2), 341 (1953); ЖТФ **24** (11), 2046 (1954).
137. Н. Г. Стюшин, ЖТФ **23** (11), 1920 (1953).
138. А. А. Гухман, ЖТФ **23** (6), 1064 (1953).
139. Л. С. Стерман, Н. Г. Стюшин, ЖТФ **22** (3), 531 (1952).
140. А. С. Стерман, Н. Г. Стюшин, В. Г. Морозов, ЖТФ **26** (10), 2323 (1956).
141. F. H. Rhodes, J. Elmer, Amer. J. Phys. **21** (1), 67 (1953).
142. W. H. Jens, Engng. **76** (12), 981 (1954).
143. И. Л. Мостинский, Теплоэнергетика, № 4, 66 (1963).
144. П. Г. Полетавкин, Н. А. Шакин, Теплоэнергетика, № 5, 49 (1958).
145. Ю. М. Тананайко, Изв. Киевск. Политехн. ин-та **17**, 75 (1956).
146. И. И. Чернобыльский, Ю. М. Тананайко, ЖТФ **26** (10), 2316 (1958).
147. K. Yamamoto, F. Hirano et al, Mem. Fac. Engng., Kyushi Univ. **15** (1), 97 (1955).
148. М. И. Корнеев, Теплоэнергетика, № 4, 44 (1955).
149. И. П. Новиков, Атом. энергия **7** (3), 252 (1959).
150. А. И. Рычков, ИФЖ **2** (11), 63 (1959).
151. В. Г. Морозов, Изв. вузов (Энергетика), № 1, 73 (1961).
152. K. Nishikawa, K. Uragawa, Mem. Fac. Engng., Kyushi Univ. **19** (3), 139 (1960).
153. K. Uragawa, K. Nishikawa, F. Hirano, Trans. Japan Soc. Mech. Engng. **25**, 160, 1290 (1958).
154. M. B. Donald, F. Haslam, Chem. Eng. Sci. **8** (3/4), 287 (1958).
155. Е. А. Казакова, Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 1378 (1950).
156. М. А. Стыриковичи З. Л. Миропольский, Изв. АН СССР, ОТН, № 10 (1951).
157. Сб. «Генерация пара сверхвысоких параметров», М., ЭНИН—МЭИ, 1950.
158. А. П. Орнатский, Тр. Ин-та теплоэнергетики АН УССР, сб. № 2 (1950).
159. С. Кутателадзе, Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 529 (1951).
160. D. Turnbull, I. Fisher, J. Chem. Phys. **17**, 71 (1949).
161. J. Takagi, Appl. Phys. **24** (12), 1453 (1953).
162. Р. Каишев, Б. Мутафчиев, Изв. Ин-та физикохимия, Бълг. АН **2**, 15 (1962).
163. H. Wakeshima, K. Takata, J. Phys. Soc. Japan **13**, 678 (1959).
164. В. П. Скрипов, В. П. Кукушкин, ЖФХ **35**, 2811 (1961).
165. В. П. Скрипов, Г. В. Ермаков, ЖФХ **37**, 1925 (1963); **38**, 2 (1964).
166. R. Sabersky, C. Gates, Jet Propuls. **25** (2), 67 (1955).

167. S. G. Bankoff, Trans. ASNE **79** (4), 735 (1957).
168. S. G. Bankoff, Hajjar, McClothlin, J. Appl. Phys. **29** (12), 1739 (1958).
169. L. A. Bromley, Chem. Eng. Progr. **46**, 21 (1950).
170. R. F. Larson, Ind. Eng. Chem. **37**, 1004 (1945).
171. J. H. Awwberry, J. Iron and Steel Inst. **144**, 119P (1941).
172. Bertanza, Martelli, Zakutti, Nuovo cimento **9**, 487 (1955).
173. П. В. Вавилов, ЖЭТФ **32** (6), 1567 (1957).
174. Е. В. Кузнецов, УФН **64** (2), 361 (1958).
175. В. И. Толубинский, Изв. вузов (Энергетика), № 1, 7 (1959).
176. И. Т. Аладьев, Теплоэнергетика, № 4, 57 (1963).
177. В. М. Борیشانский, А. П. Козырев, ИФЖ, № 12, 45 (1962).
178. Д. А. Лабунцов, Теплоэнергетика, № 5, 75 (1960).
179. М. А. Стырикович, З. Л. Миропольский, М. Е. Шницман, И. Л. Мостинский, А. А. Ставровский, Л. Е. Факторович, Теплоэнергетика, № 10 (1960).
180. Д. А. Лабунцов, З. С. Абдусатторов, Теплоэнергетика, № 3, 70 (1963).
181. М. Е. Шницман, Теплоэнергетика, № 8, 76 (1963).
182. В. Г. Морозов, ИФЖ **5** (4), 15 (1962).
183. Д. А. Лабунцов, Теплоэнергетика, № 5, 60 (1963).
184. З. Л. Миропольский, Теплоэнергетика, № 5, 49 (1963).
185. Д. А. Лабунцов, ИФЖ **5** (9), 68 (1962); ИФЖ **6** (4), 16 (1963).
186. Orjanu, Sundquist, J. Chem. Phys. **38** (9), 2082 (1963).
187. F. Seitz, Phys. Fluids **1** (1), 2 (1958).
188. Н. А. Рой, Акуст. ж. **3** (1), 3 (1957).
189. М. Г. Сиротюк, Акуст. ж. **8** (3), 225 (1962).
190. D. Sette, F. Wanderling, Phys. Rev. **125** (2), 409 (1962).
191. D. Lieberman, Phys. Fluids **2** (4), 466 (1959).
192. P. I. Vrijn, Physica **26** (5), 326 (1860).
193. S. A. Zwick, Phys. Fluids **3** (5), 685 (1960).
194. S. G. Bankoff, R. D. Mikesell, Paper Amer. Soc. Mech. Engrs. **A105**, 20 (1958).
195. E. Faneuff, E. A. McLean, V. E. Scherrer, J. Appl. Phys. **29** (1), 84 (1959).
196. E. Bonjour, J. Verdier, Compt. rend. **251** (7), 924 (1960).
197. Г. А. Аскаръян, ЖЭТФ **41** (4), 1231 (1961).
198. L. Borchioni, E. Bonjour, L. Weil, Probl. Low Temper. Phys and Thermodynamics **2**, 251 (1962).
199. E. Mundru, W. GÜth, Acustica **7** (4), 241 (1957).
200. P. Jarman, Proc. Phys. Soc. **73**, 472, 628 (1959).
201. В. Е. Noltingk, E. A. Neppiras, Proc. Phys. Soc. **B634** (9), 674 (1950); **B64**, 1032 (1951).
202. Т. Hirose, М. Окуяма, J. Acoust. Soc. Japan **13** (1), 14 (1957).
203. В. Ф. Казанцев, ДАН СССР **129** (1), 64 (1959).
204. И. И. Чернобыльский, Ю. Е. Лукач, Изв. Киевск. политехн. ин-та **17**, 45 (1956).
205. Л. Н. Григорьев, А. Г. Усманов, ЖТФ **28** (2), 325 (1958); ИФЖ **2** (11), 114 (1959).
206. В. Т. Фастовский, Р. И. Артым, Теплоэнергетика, № 8 (1958).
207. Р. И. Артым, ИФЖ **2** (8), 103 (1959).
208. Г. И. Бобрович, И. И. Гогонин, С. С. Кутателадзе, В. Н. Москвичева, Ж. прикл. мех. физ., № 4, 108 (1962).
209. И. И. Чернобыльский, М. И. Павлицев, Изв. вузов (Энергетика), № 8, 113 (1962).
210. W. Fritz, Phys. Zs. **36**, 379 (1935).
211. В. Г. Глейм, И. К. Шеломов, ЖПХ **30** (1), 32 (1957).
212. П. Д. Лебедев, А. Ф. Сорокин, Изв. вузов (Энергетика), № 1, 80 (1958).
213. A. K. Jalaluddin, D. V. Sinha, Ind. J. Phys. **36** (6), 312 (1962).
214. Е. И. Несис, ИФЖ **7** (9), 113 (1964).
215. В. П. Скрипов, Тр. Уральского политех. ин-та, сб. 123, 50 (1962).
216. В. К. Завойский, Атом. энергия **10** (5), 521 (1961).
217. И. Я. Ершов, А. М. Куваева, Изв. вузов (Энергетика), № 11, 84 (1962).
218. Д. А. Лабунцов, Теплоэнергетика, № 12, 19 (1959), Изв. АН СССР, Энергетика и транспорт, № 1, 58 (1963).
219. А. И. Рычков, Диссертация (Ин-т хим. машиностр., 1956).
220. В. Т. Фастовский, В. Г. Артым, А. Е. Ровинский, Теплоэнергетика, № 2 (1958).

221. D. C r u d e r, A. F i n a l b o r g o, *Frans. Amer. Inst. Chem. Engrs.* **33**, 346 (1937).
 222. Г. Н. Д а н и л о в а, И. В. М а з ю к е в и ч, *Холодильная техника*, № 2 (1954).
 223. В. М. Б о р и ш а н с к и й, В. М. Б о б р о в и ч, Ф. П. М и н ч е л к о, в сб. «Вопросы теплоотдачи и гидравлики двухфазных сред», М., Гостехэнергоиздат, 1961.
 224. M. M e r t e, J. A. C l a r c, *J. Heat Transfer* **C83**, 233 (1961).
 225. С. М. U s i s k i n, R. T i e g e l, *J. Heat Transfer* **C83**, 243 (1961).
 226. Е. К. А в е р и н, К р у ж и л л и, *Изв. АН СССР, ОТН*, № 10 (1955).
 227. Г. Н. К р у ж и л л и, В. П. С у б б о т и н, *Труды 2-й Межд. конф. по мирному использованию атомной энергии*, т. 2, М., 1959.
 228. С. С. К у т а т е л а д з е, *Труды совещания по тепло- и массообмену, СНХ БССР*, Минск, 1961.
 229. М. И. П а в л и ш е в, *Труды Киевского политех. ин-та* **37**, 173 (1962).
 230. В. В. Ч е к а н о в, Е. Д. П о п о в, *Труды 3-й конф. по молекулярной физике*, Ставрополь, 1962.
 231. Л. Н. Г р и г о р ь е в, *ИФЖ* **6** (8), 66 (1963).
 232. Г. И. Б о б р о в и ч, Ш. И. Г о г о и л и, С. С. К у т а т е л а д з е, *ИМТФ*, № 4, 137 (1964).
 233. В. А. Р о б и н, *Труды Ленингр. ин-та машиностроителей*, вып. 9, 109 (1963).
 234. W. R. V a n - W i j k, S. I. V a n - S t r a l e n, *Nederl. tijdschr. naturkunde* **29** (8), 217 (1963).
 235. H. V. D e a n, *J. Appl. Phys.* **15**, 446 (1944).
 236. D. C. P e a s e, L. P. B l i n k s, *J. Phys. Coll. Chem.* **51**, 556 (1947).
 237. С. C o r t y, A. S. F o u s t, *J. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* **51**, 1 (1955).
 238. H. L. C l a r c, P. S. S t r e n g e, J. W e s t w a t e r, *J. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* **56**, 103 (1959).
 239. P. G r i f f i t h, J. W a l l i s, *J. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* **56**, 49 (1960).
 240. *Вопросы физики кипения*, М., «Мир», 1964.
 241. W. F r i t z, W. E n d e, *Phys. Zs.* **37**, 391 (1936).
 242. Б. Н. К а б а н о в, А. Н. Ф р у м к и н, *Zs. Phys. Chem.* **165A**, 433 (1933).
 243. И. Е. Э л ь и н е р, *Ультразвук*, М., Физматгиз, 1963.
 244. И. Н. М а м о н т о в а, *ИМТФ* **3**, 135 (1963).
 245. Е. И. Н е с и с, Г. А. О з е р е ц к о в с к и й, *Изв. вузов (Физика)*, № 1 (1965).
 246. Е. И. А р е ф ь е в а, И. Т. А л а д ь е в, *ИФЖ* **1**, 7 (1958).
 247. Е. И. Н е с и с, *Доклад на Симпозиуме по жидкому состоянию вещества, МОИИ*, 1965.
 248. F. B a s h f o r t h, J. A d a m s, *Capillary Action*, Cambridge, 1883.
 249. M. J a c o b, W. L i n k e, *Phys. Zs.* **36**, 267 (1935).
-