

УДК 621.1.016.7.001.57

DOI: 10.24160/1993-6982-2017-5-40-47

Методика расчета поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода – смесь водяного пара и фторуглеродного газа

Е.В. Ежов, В.С. Охотин, П.В. Тарасов, В.Н. Кузнецов

Представлена методика расчета поверхностного натяжения на межфазной границе вода – смесь водяного пара и фторуглеродного газа, базирующейся на ранее опубликованных аналитических методах расчета поверхностного натяжения для простых однокомпонентных систем жидкость – пар.

Рассмотрена задача, связанная с межмолекулярным взаимодействием поверхностных молекул жидкости, пара той же физической природы и молекул поверхностно-активных веществ. Полученное аналитическое соотношение для расчета поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода – смесь водяного и фторуглеродного паров является функцией температуры и концентрации фторуглеродного газа в смеси, и это верно для любых размеров молекул.

Используя принципы минимума потенциальной энергии на межфазной поверхности, максимума межмолекулярного взаимодействия для веществ разной физической природы и рассчитав число степеней свободы молекул компонентов смеси, предложен способ определения взаимной ориентации молекул жидкости и поверхностно-активного вещества вблизи межфазной поверхности. Создан программный модуль расчета поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Получены прогнозируемые расчетные значения поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода – смесь водяного пара и фторуглеродного газа.

Численно установлено, что ориентация молекул в поверхностном слое воды и мономолекулярном слое смеси может значительно менять поверхностное натяжение смеси во всем диапазоне исследуемых температур и концентраций поверхностно-активных веществ. Так, симметричные молекулы SF_6 мало влияют на поверхностное натяжение смеси, а длинные молекулы C_3F_8 , C_4F_{10} ориентируются перпендикулярно к межфазной поверхности, и поверхностное натяжение может при этом меняться в несколько раз. Численный эксперимент показал, что это происходит также из-за значительной адсорбции молекул C_3F_8 , C_4F_{10} на межфазной поверхности. Например, при объемной концентрации C_3F_8 вдали от межфазной поверхности, равной 0,05, возникает объемная концентрация C_3F_8 на межфазной поверхности $\approx 0,4$.

Отмечено, что созданная методика расчета требует проверки, а результаты расчета являются предварительными и должны быть согласованы с имеющимися и новыми экспериментальными данными.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, межфазная поверхность, объемная концентрация, скомпенсированная связь, межмолекулярное взаимодействие.

Для цитирования: Ежов Е.В., Охотин В.С., Тарасов П.В., Кузнецов В.Н. Методика расчета поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода – смесь водяного пара и фторуглеродного газа // Вестник МЭИ. 2017. № 5. С. 40—47. DOI: 10.24160/1993-6982-2017-5-40-47.

A Procedure for Calculating the Surface Tension at the Water to Steam-and-Fluorocarbon Gas Interface

E.V. Ezhov, V.S. Okhotin, P.V. Tarasov, V.N. Kuznetsov

The article presents a procedure for calculating the surface tension at the water to a steam-and-fluorocarbon gas mixture interface. The proposed procedure is based on the previously published analytical methods for calculating the surface tension for simple one-component liquid–vapor systems.

A problem concerned with intermolecular interaction between the surface molecules of liquid and vapor of the same physical nature and the molecules of surfactants is considered.

The obtained analytical correlation for calculating the surface tension at the interface between water and a mixture of water and fluorocarbon vapors is a function of temperature and concentration of fluorocarbon gas in the mixture, which remains valid for molecules of any size.

A method for determining the mutual orientation of the liquid and surfactant molecules near the interface is proposed proceeding from the principles of the minimum potential energy at the interface and of the maximum intermolecular interaction for substances of different physical nature, and after calculating the number of the degrees of freedom for the molecules of mixture components.

A software module for calculating the surface tension on the phase interface boundary has been developed. The predicted calculated values of surface tension at the interface between water and a steam-and-fluorocarbon gas mixture are obtained.

It has been found from a numerical analysis that the orientation of molecules in the surface layer of water and in a monomolecular layer of the mixture can significantly alter the mixture surface tension in the entire range of studied temperatures and concentrations of surfactants. Thus, symmetrical molecules of SF_6 gas have little effect on the mixture surface tension, whereas the long molecules of C_3F_8 and C_4F_{10} are oriented perpendicular to the interface surface, causing the surface tension to change by several times.

A numerical experiment has shown that this phenomenon is also due to significant adsorption of the C_3F_8 and C_4F_{10} molecules at the interface

surface. For example, with the C_3F_8 volume concentration equal to 0.05 away from the interface, the C_3F_8 volume concentration equal to about 0.4 takes place at the interface surface.

The authors point out that the developed calculation procedure requires verification, and the calculation results are preliminary in nature and should be put in consistency with the available and new experimental data.

Key words: surface tension, interface surface, volume concentration, compensated bond, intermolecular interaction.

For citation: Ezhov E.V., Okhotin V.S., Tarasov P.V., Kuznetsov V.N. A Procedure for Calculating the Surface Tension at the Water to Steam-and-Fluorocarbon Gas Interface. MPEI Vestnik. 2017; 5:40—47. (in Russian). DOI: 10.24160/1993-6982-2017-5-40-47.

Введение

Экспериментальные и численные исследования процессов пленочной конденсации пара на твердой поверхности, конденсации пара на турбулентной струе жидкости той же физической природы, реализуемых в энергетическом оборудовании, показали, что величина коэффициента поверхностного натяжения заметно влияет на уровень нерегулярных возмущений межфазной поверхности, а в результате и на интенсивность процесса контактной конденсации [1, 2]. В этой связи сформировалось убеждение, что воздействие на поверхностное натяжение (понижение его) является способом повышения интенсивности конденсации пара той же физической природы, что и истекающая из сопла жидкость.

При изучении задачи конденсации водяного пара из парогазовой смеси есть основания полагать, что конденсация водяного пара в присутствии паров фторуглеродов (поверхностное натяжение существенно меньше, чем у воды) будет более интенсивной вследствие особого характера взаимодействия молекул на межфазной поверхности. Наличие этого эффекта подтверждается работой [3] где отмечается, что наличие паров фторуглерода, например в паре воды, ведет к уменьшению поверхностного натяжения вода – пар. При этом концентрация порядка 1 % (по объему) паров фторуглерода в водяном паре снижает поверхностное натяжение на межфазной поверхности на 30..40 %.

Представлена методика расчета поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода – смесь водяного и фторуглеродного паров σ_{A-AB} , базирующаяся на ранее созданных аналитических методах расчета поверхностного натяжения для простых однокомпонентных систем жидкость – пар σ_{A-A} , σ_{B-B} [4, 5].

Постановка задачи

Рассмотрим фиксированный объем $V_{см}$ с постоянным значением площади на границе раздела фаз F_{Σ} , заполненный насыщенным паром вещества A с плотностью ρ_A^* (рис. 1) при температуре T_s . В объем $V_{см}$ добавлено газообразное вещество B , не растворимое в жидкости A и являющееся поверхностно-активным веществом (ПАВ) заданной плотности ρ_B при той же температуре T_s , но имеющее более низкое поверхностное натяжение, чем у вещества A , т. е. $\sigma_{B-B} < \sigma_{A-A}$. Примерами веществ A и B являются вода

и октафторпропан C_3F_8 . Последний практически не растворим в воде и обладает значительно более низким поверхностным натяжением, чем вода (примерно 0,02 против 0,07).

Из-за добавления в фиксированный объем $V_{см}$ газа B давление смеси увеличивается и в соответствии с условием фазового равновесия двухфазного двухкомпонентного состояния $A-AB$, плотность паровой фазы вещества A в объеме $V_{см}$ меняется в соответствии с уравнением Пойнтинга [6, 7]. Расчет поверхностного натяжения σ_{A-AB} проводили без учета данного эффекта, так как его учет привел бы к снижению поверхностного натяжения в парогазовой смеси (ПГС).

На рис. 1 показаны две возможности представления $V_{см}$ из ячеек объемом $V_A = \mu_A / (N_A \rho_A^*)$ и из ячеек объемом $V_B = \mu_B / (N_A \rho_B^*)$, μ — молекулярная масса вещества,

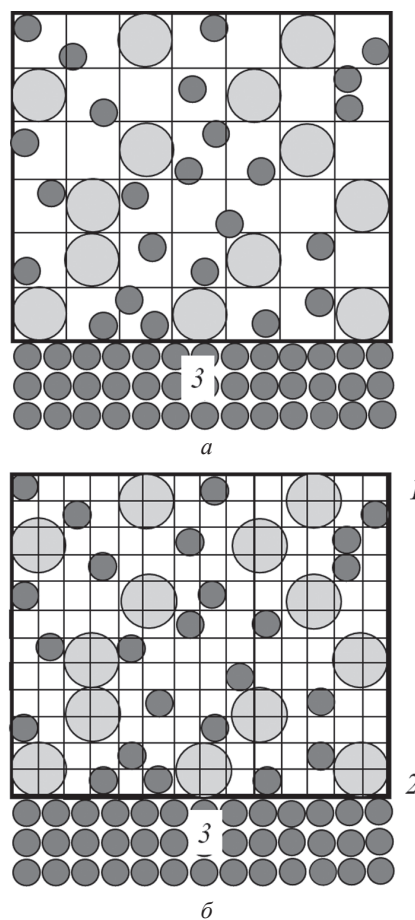


Рис. 1. Структура двухкомпонентной смеси. Расчетная модель: 1 — парогазовая смесь; 2 — мономолекулярный слой; 3 — жидкость

кг/кмоль; N_A — число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹. В первом случае (рис. 1, а) расчетная область $V_{см}$ имеет $V_{см}/V_A$ ячеек объемом V_A . Во втором случае (рис. 1, б), та же расчетная область разбивается на $V_{см}/V_B$ ячеек объемом V_B . Площади основания ячеек, обращенных к межфазной поверхности (рис. 2) равны соответственно $X_A Z_A$, $X_B Z_B$. Для обоих случаев значения Y_A , Y_B записываются как $Y_A = V_A/(X_A Z_A)$, $Y_B = V_B/(X_B Z_B)$.

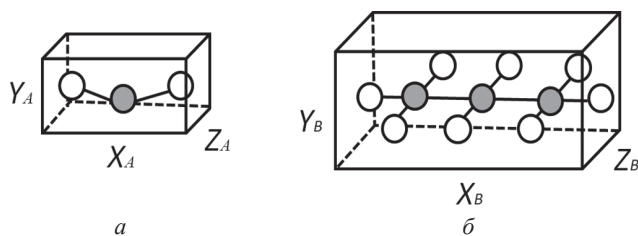


Рис. 2. Ориентация молекул:

а — H₂O; б — C₃F₈

Размеры ячеек, занимаемых веществами A и B : X_A , X_B , Z_A , Z_B (для симметричных молекул) равны соответственно $X_A = Z_A = 2R_A = (V_A)^{1/3}$ и $X_B = Z_B = 2R_B = (V_B)^{1/3}$ (см. рис. 2).

Количество ячеек размером с молекулу A $n_{A+я}^\infty$ в одном слое высотой Y_A (см. рис. 1, а) и B в одном слое высотой Y_B (см. рис. 1, б) $n_{B+я}^\infty$ находят из соотношений

$$n_{A+я}^\infty = \frac{F_\Sigma Y_A}{V_A}; \quad n_{B+я}^\infty = \frac{F_\Sigma Y_B}{V_B},$$

где ∞ — индекс для величин на удалении от межфазной поверхности.

Количество молекул A $n_{A+я}^\infty$ в слое высотой Y_A и B $n_{B+я}^\infty$ в слое высотой Y_B равно

$$n_A^\infty = \frac{F_\Sigma Y_A \rho_A}{m_{0A}}; \quad n_B^\infty = \frac{F_\Sigma Y_B \rho_B}{m_{0B}},$$

где m_0 — масса одной молекулы μ/N_A , кг.

Объемные доли, приходящиеся на молекулы веществ A , B и пустые ячейки в удаленных от межфазной поверхности слоях и мономолекулярном слое составляют

$$\beta_A^\infty = \frac{n_A^\infty}{n_{A+я}^\infty} = \frac{\rho_A}{\rho_A^ж}; \quad \beta_B^\infty = \frac{n_B^\infty}{n_{B+я}^\infty} = \frac{\rho_B}{\rho_B^ж}; \quad \beta_{я}^\infty = 1 - \beta_A^\infty - \beta_B^\infty; \quad (1)$$

$$\beta_A^{пов} = \frac{n_A^{пов}}{n_{A+я}^{пов}}; \quad \beta_B^{пов} = \frac{n_B^{пов}}{n_{B+я}^{пов}}; \quad \beta_{я}^{пов} = 1 - \beta_A^{пов} - \beta_B^{пов},$$

где «пов» — индекс для величин в мономолекулярном слое.

Значения долей межфазной поверхности, занятых молекулами A , B и пустыми ячейками в мономолекулярном слое следующие:

$$\varphi_A^{пов} = \frac{F_A^{пов}}{F_\Sigma} = \frac{n_A^{пов}}{n_{A+я}^{пов}} = \beta_A^{пов}; \quad \varphi_B^{пов} = \frac{F_B^{пов}}{F_\Sigma} = \frac{n_B^{пов}}{n_{B+я}^{пов}} = \beta_B^{пов}; \quad (2)$$

$$\varphi_{я}^{пов} = 1 - \varphi_A^{пов} - \varphi_B^{пов}.$$

Межмолекулярное взаимодействие

Использована элементарная модель взаимодействия молекул, когда рассматриваемая молекула жидкости A взаимодействует только с соседними молекулами. На расстоянии, большем $2R_A$ (взаимодействие $A-A$), или на расстоянии, большем $R_B + R_A$ (взаимодействие $A-B$), считается, что притяжения молекул нет.

Для поверхностного слоя жидкости A одна связь (со стороны парогазовой смеси) может оставаться не скомпенсированной, т. е. нет ни A ни B молекул в близлежащем контрольном объеме парогазовой области, вследствие чего возникает потенциальное поле притяжения. При взаимодействии молекул жидкости A с молекулой газа B связь будет частично скомпенсирована.

Для молекул жидкости A на каждую связь с соседней молекулой приходится часть внутренней энергии u (при симметричном поле сил — $1/6$ часть), а в поверхностном слое такая же часть внутренней энергии равна потенциальной энергии нескомпенсированной связи (поверхностной энергии межфазной поверхности). Аналогичная ситуация относится и к молекуле B . Величины σ_{0A} , σ_{0B} определяются по соотношениям работ [4, 5], основанным на результатах [8]. Значения σ_{0A}^* , σ_{0B}^* корректируются с учетом особенностей взаимодействия молекул A с молекулами B [6].

Энергии связи молекул A и B при одинаковой температуре насыщения:

$$A_A = V_A^{2/3} \sigma_{0A} = \frac{1}{6k_A^2} u_A m_{0A};$$

$$A_B = V_B^{2/3} \sigma_{0B} = \frac{1}{6k_B^2} u_B m_{0B},$$

где k — постоянная Больцмана, $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Рассматривая структуру мономолекулярного слоя и учитывая положительный опыт при моделировании межмолекулярного взаимодействия чистых веществ [1, 2], используем следующие положения:

- молекула жидкости A взаимодействует с молекулой пара A , расположенной в мономолекулярном слое, тогда связи обеих молекул будут скомпенсированы, т. е. $A_A - A_A = 0$;

- молекула жидкости A взаимодействует с молекулой пара B , расположенной в мономолекулярном слое, тогда связь молекулы A будет частично скомпенсирована, т. е. $A_{AB} - (A_{AB} A_B)^{1/2} > 0$ (альтернативный вариант: $A_{AB} - A_B > 0$);

- молекула жидкости A взаимодействует с пустой ячейкой, расположенной в мономолекулярном слое, тогда связь молекулы A не будет скомпенсирована, т. е. $A_A - 0 > 0$.

В данном случае A_{AB} и разность $A_{AB} - A_B$ вычисляются как

$$A_{AB} = k_B^F V_B^{2/3} \sigma_{0A}^*; \quad \sigma_{0A}^* = k_A^\Sigma \frac{u_A m_{0A}}{V_A^{2/3}}; \quad k_A^\Sigma = \frac{1}{6k_A^2 k_A^F};$$

$$A_{AB} - \sqrt{A_{AB} A_B} = k_B^F V_B^{2/3} \left(\sigma_{0A}^* - \sqrt{\sigma_{0A}^* \sigma_{0B}^*} \right);$$

$$\sigma_{0B}^* = k_B^\Sigma \frac{u_B m_{0B}}{V_B^{2/3}}; \quad k_B^\Sigma = \frac{1}{6k_B^2 k_B^F}.$$

Структура формулы для расчета поверхностного натяжения такова, что коэффициенты модели переменнжаются и могут быть заменены одним коэффициентом. Величина этого коэффициента для каждого вещества может быть оценена из разумных соображений и уточнена после проведения экспериментальных исследований по определению поверхностного натяжения на границе жидкость – ПГС.

При изучении чистых веществ: отдельно для *A* и отдельно для *B*» [4, 5] полагаем

$$k_A^F = k_B^F = 1. \quad (3)$$

Тогда для чистых веществ *A* и *B* значения k_A и k_B будут трактоваться так: доля внутренней энергии, приходящаяся на одну грань куба (1/6), и коэффициент несимметричности потенциального поля притяжения молекул пара к молекулам жидкости на межфазной поверхности. Они получаются благодаря анализу количества степеней свободы *A* и *B*. Константы зависят от ориентации молекул *A* и *B* и уточняются только после согласования с экспериментальными данными.

Применение первого и третьего положений проверено и не требует комментариев, а второе может быть уточнено исходя из более реалистичной модели межмолекулярного взаимодействия. Например, из общего принципа Ребиндера [6], где молекулы ориентируются относительно другой молекулы так, чтобы энергия их взаимодействия была максимальна.

В соответствии с этим величина A_B должна быть больше 1/6 от внутренней энергии вещества *B* при данной температуре, или, другими словами, поле молекулы *B* таково, что оно максимально компенсирует связь с молекулой жидкости *A*. Таким образом, молекула *B* взаимодействует так, что большее число степеней свободы этой молекулы приходится на поверхность $X_B Z_B$, обращенную к межфазной поверхности. При этом число степеней свободы определяется так же, как в [8].

Если молекула (*A* или *B*) имеет гидроксильную группу, то ее ориентация будет определяться [6] и расчет компенсации связи окажется еще более сложным.

Допустим, что взаимодействие происходит только с соседними по вертикали к межфазной поверхности молекулами. В качестве примера на рис. 3 показаны две схемы межмолекулярного взаимодействия молекул воды в жидкой и газообразной фазах и воды в жидкой, а C_3F_8 в газообразной фазах. При температуре 20 °C величина ячейки, занятая молекулой C_3F_8 , в 8 раз превышает объем занятой молекулой воды, т. е. одна молеку-

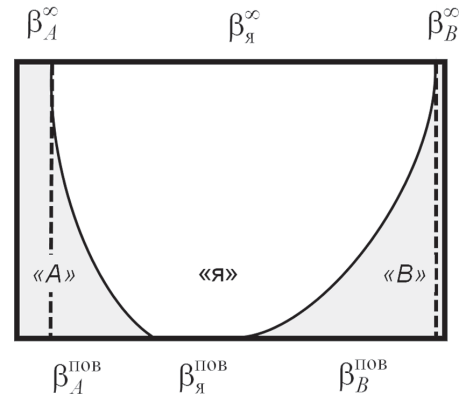


Рис. 3. Количество ячеек, занятых веществами *A*, *B* и пустыми ячейками

ла фторуглеродного газа взаимодействует с четырьмя поверхностными молекулами жидкой фазы.

Второе взаимодействие оказывается очень сильным: C_3F_8 адсорбируется на поверхности воды, поверхностное натяжение на границе раздела вода – ПГС значительно понижается. Данные [6] свидетельствуют об этом. Из-за взаимодействия *A–A* часть молекул *A* не может свободно покинуть поверхность и остается (тормозится). Аналогично ведут себя молекулы *B* — из-за взаимодействия *A–B* часть молекул *B* остается у межфазной поверхности.

Этот эффект понижения поверхностного натяжения особенно сильно проявляется в задачах контактной (струйной, пленочной) конденсации, так как в образующемся диффузионном слое ПГС концентрация неконденсируемой добавки ПАВ на межфазной поверхности будет значительно выше, чем на удалении от нее.

Расчетная формула

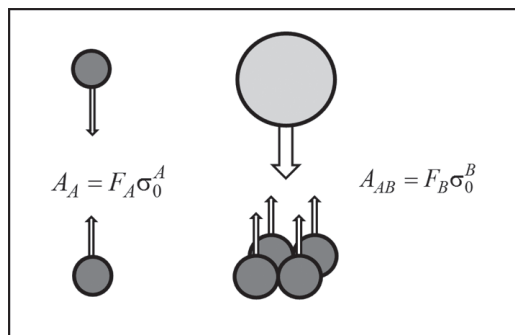
Коэффициент поверхностного натяжения является интегральной величиной, относящейся ко всем молекулам жидкости в поверхностном слое. Количество нескомпенсированных связей и частично нескомпенсированных связей молекул жидкости *A* обуславливает поверхностное натяжение на границе раздела жидкость – ПГС.

С учетом этого поверхностное натяжение может быть записано следующим образом:

$$\sigma_{A-AB} = \varphi_я^пов \sigma_{0A} + \varphi_B^пов \left(\sigma_{0A}^* - \sqrt{\sigma_{0A}^* \sigma_{0B}^*} \right). \quad (4)$$

В данном соотношении искомыми величинами являются доли межфазной поверхности $\varphi_я^пов$, $\varphi_B^пов$, приходящиеся на пустые ячейки и молекулы газа *B*.

Значения $\varphi_A^пов$, $\varphi_B^пов$, $\varphi_я^пов$ находятся после определения числа молекул пара *A* и газа *B* в мономолекулярном слое. На рис. 4 представлен характер изменения количества веществ *A*, *B*, пустых ячеек в мономолекулярном и удаленном от межфазной поверхности слое. Экспоненциальные кривые приведены схематично.

Рис. 4. Межмолекулярные взаимодействия $A-A$, $A-B$

Так изменялось бы число молекул кислорода в атмосфере по высоте h от поверхности Земли, если бы можно было бы обеспечить постоянную концентрацию этого газа на высоте много большей h . При изучении насыщенного пара A такая концентрация обеспечивается. При этом в модели расчета n (число молекул A , B и пустых ячеек) фигурируют только граничные величины n на удалении от межфазной поверхности и в мономолекулярном слое.

Для поиска числа молекул $n_A^{\text{пов}}$, $n_B^{\text{пов}}$ предложены реалистичная модель изменения концентраций компонентов A и B в мономолекулярном слое (по сравнению с удаленными слоями) и механизм взаимодействий молекул жидкости вещества A с молекулами пара вещества A и молекул жидкости вещества A с молекулами газа вещества B .

Используя соотношения Больцмана для числа молекул $n_A^{\text{пов}}$, $n_B^{\text{пов}}$, получим

$$n_A^{\text{пов}} = n_A^\infty + n_A^\infty \exp\left(-\frac{A_A}{\frac{3}{2}kT}\right); \quad (5)$$

$$n_B^{\text{пов}} = n_B^\infty + n_B^\infty \exp\left(-\frac{\sqrt{A_{AB}A_B}}{\frac{3}{2}kT}\right).$$

С учетом (1), (2) выражение (3) запишем как

$$\Phi_A^{\text{пов}} = \frac{\rho_A}{\rho_A^{\text{ж}}} + \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_A^{\text{ж}}} - \frac{\rho_B}{\rho_B^{\text{ж}}}\right) \exp\left(-\frac{A_A}{\frac{3}{2}kT}\right); \quad (6)$$

$$\Phi_B^{\text{пов}} = \frac{\rho_B}{\rho_B^{\text{ж}}} + \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_A^{\text{ж}}} - \frac{\rho_B}{\rho_B^{\text{ж}}}\right) \exp\left(-\frac{\sqrt{A_{AB}A_B}}{\frac{3}{2}kT}\right).$$

Таким образом, все необходимые для расчета поверхностного натяжения смеси по (3) определены.

Следует остановиться на взаимодействии полей молекул типов A и B . Это касается показателя степени в экспоненте соотношений (4), (5). При тождественности A и B выражение должно переходить

в соотношение типа (6). В то же время, когда поле вещества A никак не влияет на вещество B , числитель в показателе экспоненты (4) обращается в нуль. Приемлемой моделью с этой точки зрения является принятое среднегеометрическое соотношение $(A_A A_{AB})^{1/2}$. Схожие подходы при расчете поверхностного натяжения смесей жидкостей приведены в [6].

В предельном случае $\rho_B = 0$ расчетное соотношение (4) переходит в формулу для однокомпонентной среды

$$\sigma_{A-A} = \sigma_{0A} \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_A^{\text{ж}}}\right) \left[1 - \exp\left(-A_A / \frac{3}{2}kT\right)\right].$$

Результаты расчета

Областью исследования являлась область режимных параметров I по давлению и температуре от тройной точки вещества A до критической точки вещества B (рис. 5).

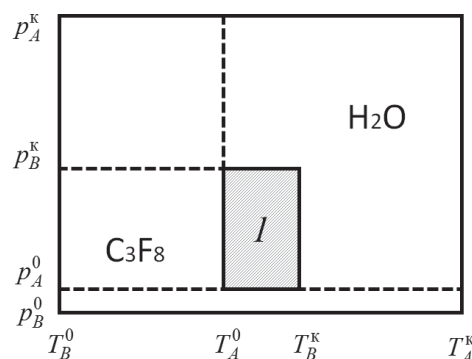


Рис. 5. Область режимных параметров по давлению p и температуре T от тройной точки вещества A до критической точки вещества B (I — исследуемая область)

На рис. 6, 7 приведены экспериментальные значения поверхностного натяжения воды и октафторпропана в диапазоне от температуры тройной точки воды до критической температуры октафторпропана. Здесь же кривыми $1, 6$ показаны расчетные значения этих величин, полученные на основании [4, 5]. Расчетные кривые $2-5$ получены на основании методики, представленной в настоящей работе. Величины поверхностного натяжения смеси не верифицированы, поскольку являются прогнозируемыми и отсутствуют экспериментальные данные для подобных смесей.

В процессе расчетов содержание газа C_3F_8 в смеси варьировалось в диапазоне от нуля до 200 кг/м^3 . На рис. 6 представлены данные, полученные при плотности октафторпропана, равной 10 кг/м^3 . При этом $k_A^F = 1$, а коэффициент k_B^F варьируется в диапазоне от 1 до 0,2. Как следует из рис. 6, величина поверхностного натяжения смеси заметно падает с уменьшением коэффициента k_B^F , т. е. при перпендикулярной ориентации молекулы фторуглерода к поверхности воды. Косвенно этот результат подтвержден в [4].

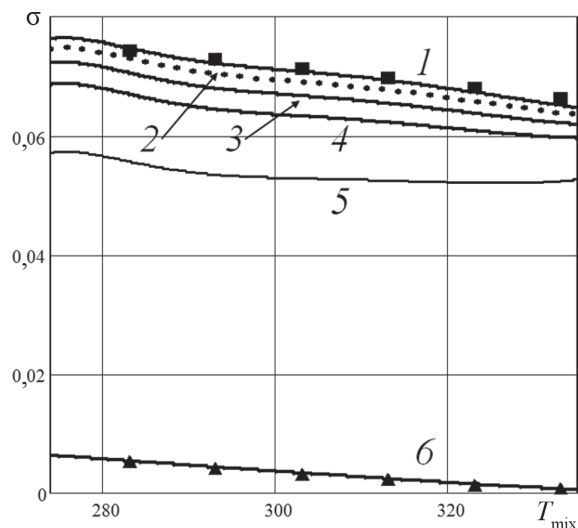


Рис. 6. Зависимость поверхностного натяжения смеси σ от температуры T :

1 — $A-A_B(T_{\text{mix}}, 0, 1, 1)$; 2 — $A-A_B(T_{\text{mix}}, 10, 1, 1)$; 3 — $A-A_B(T_{\text{mix}}, 10, 1, 0,6)$; 4 — $A-A_B(T_{\text{mix}}, 10, 1, 0,4)$; 5 — $A-A_B(T_{\text{mix}}, 10, 1, 0,2)$; 6 — $B_B(T_{\text{mix}}, 0, 1, 1)$; ■ — H_2O ; ▲ — C_3F_8

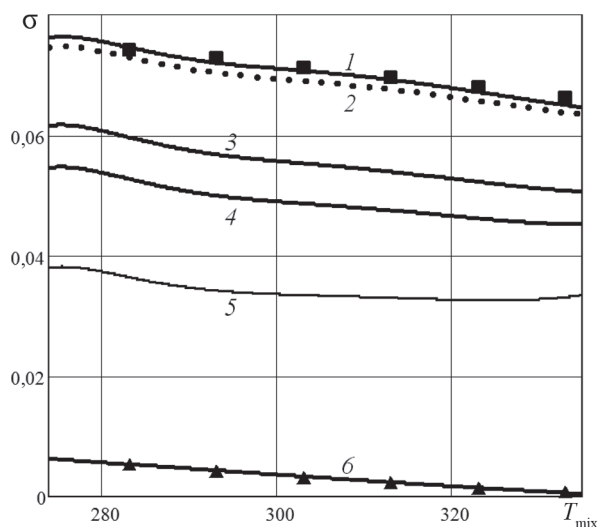


Рис. 7. Зависимость поверхностного натяжения смеси σ от температуры T :

1 — $A-A_B(T_{\text{mix}}, 0, 1, 1)$; 2 — $A-A_B(T_{\text{mix}}, 10, 1, 1)$; 3 — $A-A_B(T_{\text{mix}}, 10, 2, 0,6)$; 4 — $A-A_B(T_{\text{mix}}, 10, 2, 0,4)$; 5 — $A-A_B(T_{\text{mix}}, 10, 2, 0,2)$; 6 — $B_B(T_{\text{mix}}, 0, 1, 1)$; ■ — H_2O ; ▲ — C_3F_8

Еще более значительное падение поверхностного натяжения смеси наблюдается при учете взаимной ориентации молекул воды и октафторпропана (см. рис. 7), т. е. при совместном варьировании коэффициентов k_A^F и k_B^F .

В таблице приведены прогнозируемые значения поверхностного натяжения смеси при выбранных параметрах расчета.

Значения поверхностного натяжения смеси

k_B^F	k_A^F				
	1	2	3	5	8,2
1,0	0,069	0,062	0,056	0,047	0,037
0,8	0,069	0,060	0,053	0,043	0,033
0,6	0,067	0,056	0,048	0,037	0,027
0,4	0,064	0,049	0,040	0,029	0,019
0,2	0,053	0,034	0,024	0,013	0,0044

На рис. 8 изображены варианты расчета (при выбранных разумных значениях констант) величины поверхностного натяжения смеси. Она понижается с ростом плотности фторуглерода в смеси во всем диапазоне исследуемых температур. Это объясняется уменьшением числа пустых ячеек на межфазной поверхности и соответственно числа нескомпенсированных связей (рис. 9) [1, 2]. Данные ячейки занимают молекулы октафторпропана. Из-за сильного взаимодействия молекул воды с фторуглеродом концентрация (число) молекул C_3F_8 на межфазной поверхности в мономолекулярном слое значительно превышает число таких же молекул на удалении от нее (рис. 10). В этой связи можно сделать вывод, что даже незначительная доля фторуглеродного газа в объеме смеси значительно влияет на поверхностное натяжение смеси.

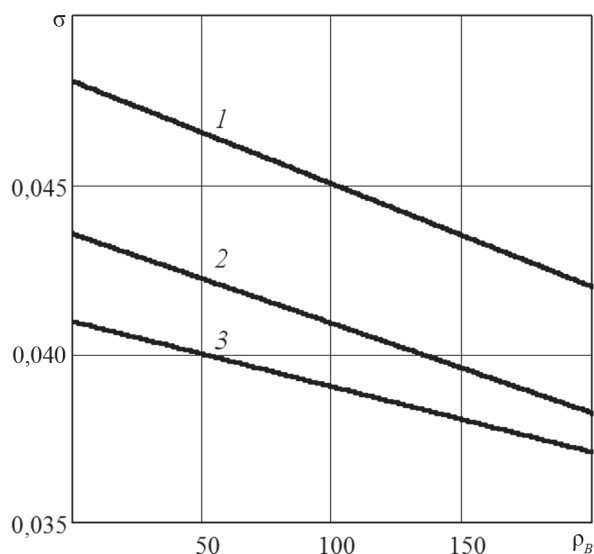


Рис. 8. Зависимость поверхностного натяжения смеси σ от плотности фторуглеродного газа ρ :

1 — $A-A_B(280, \rho_B, 2,0, 0,3)$; 2 — $A-A_B(300, \rho_B, 2,0, 0,3)$; 3 — $A-A_B(335, \rho_B, 2,0, 0,3)$

Отметим, что созданная методика расчета требует верификации, а результаты расчета являются предварительными. С этой целью ведутся работы по созданию экспериментальной установки для исследования влияния концентрации и температуры на поверхностное натяжение на границе жидкость – ПГС.

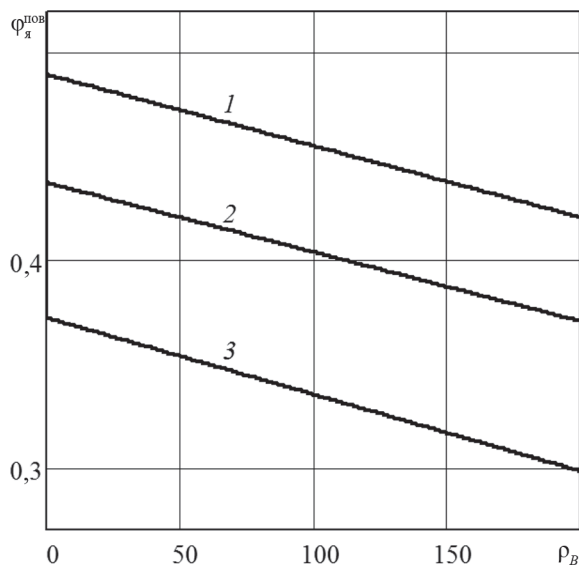


Рис. 9. Зависимость доли пустых ячеек на межфазной поверхности:

1 — $\varphi_{\text{я}}^{\text{пов}}(280, \rho_{\text{в}}, 2,0, 0,3)$; 2 — $\varphi_{\text{я}}^{\text{пов}}(300, \rho_{\text{в}}, 2,0, 0,3)$; 3 — $\varphi_{\text{я}}^{\text{пов}}(335, \rho_{\text{в}}, 2,0, 0,3)$

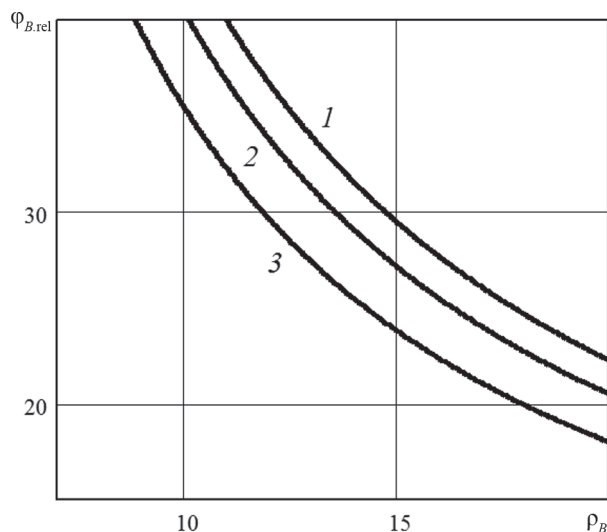


Рис. 10. Отношение числа молекул октафторпропана в мономолекулярном слое и числа молекул в слое на удалении от межфазной поверхности:

1 — $\varphi_{\text{в,rel}}(280, \rho_{\text{в}}, 2, 0,3)$; 2 — $\varphi_{\text{в,rel}}(320, \rho_{\text{в}}, 2, 0,3)$; 3 — $\varphi_{\text{в,rel}}(335, \rho_{\text{в}}, 2, 0,3)$

Заключение

Таким образом, созданы основы методики расчета поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода – смесь водяного пара и фторуглеродного газа.

Рассмотрена задача, связанная с межмолекулярным взаимодействием поверхностных молекул жидкости, пара той же физической природы и молекул ПАВ.

Создан программный модуль расчета и получены прогнозируемые расчетные значения поверхностного натяжения на границе раздела фаз.

Заложены основы методики расчета поверхностного натяжения на границе раздела двух разнородных жидкостей, альтернативной методикам работ [6, 8, 9].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-08-08746-а).

Литература

1. Исаченко В.П. Теплообмен при конденсации. М.: Энергия, 1977.
2. Солодов А.П., Ежов Е.В. Модель струйной конденсации // Теплоэнергетика. 1984. № 3. С. 32—35.
3. Стойлов Ю.Ю. Колебания жидкостей при испарении и парадоксы испарителей // УФН. 2000. Т. 170. № 1. С. 41—56.
4. Ежов Е.В. Коэффициент поверхностного натяжения для веществ фторуглеродного состава // Повышение эффективности энергетического оборудования — 2013: Сб. материалов VIII Междунар. науч.-практ. конф. М.: Изд-во МЭИ, 2013. Т. 2. С. 450—459.
5. Ежов Е.В. Расчетная модель поверхностного натяжения веществ фторуглеродного состава // Вестник МЭИ. 2014. № 4. С. 11—15.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
7. Сычев В.В. Сложные термодинамические системы. М.: Изд. дом МЭИ, 2009.
8. Хайдаров Г.Г., Хайдаров А.Г., Машек А.Ч. Физическая природа поверхностного натяжения жидкости // Вестник Санкт-Петербургского ун-та. 2011. Сер. 4. Вып. 1. С. 3—8.
9. Лозовский Т.Л., Семенюк Ю.В., Железный В.П. Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагент – масло. Эксперимент и методы прогнозирования. Ч. 2. Методика прогнозирования поверхностного натяжения галоидопроизводных хладагентов // Холодильная техника и технология. 2009. № 2 (118). С. 27—36.

References

1. Isachenko V.P. Teploobmen pri Kondensatsii. M.: Energiya, 1977. (in Russian).
2. Solodov A.P., Ezhov E.V. Model' Struynoy Kondensatsii. Teploenergetika. 1984;3:32—35. (in Russian).
3. Stoylov Yu.Yu. Kolebaniya Zhidkostey pri Isparenii i paradoksy ispalyatorov // UFN. 2000. T. 170. № 1. S. 41—56. (in Russian).
4. Ezhov E.V. Koeffitsient Poverhnostnogo Natyazheniya dlya Veshchestv Ftoruglerodnogo Sostava. Povyshenie Effektivnosti Energeticheskogo Oborudovaniya — 2013: Sb. Materialov VIII Mezhdunar. Nauch.-prakt. Konf. M.: Izd-vo MPEI, 2013;2:450—459. (in Russian).
5. Ezhov E.V. Raschetnaya Model' Poverhnostnogo Natyazheniya Veshchestv Ftoruglerodnogo Sostava. Vestnik MPEI. 2014;4:11—15. (in Russian).

6. **Adamson A.** Fizicheskaya Himiya Poverhnostey. M.: Mir, 1979. (in Russian).

7. **Sychev V.V.** Slozhnye Termodinamicheskie Sistemy. M.: Izd. Dom MPEI, 2009. (in Russian).

8. **Haydarov G.G., Haydarov A.G., Mashek A.Ch.** Fizicheskaya Priroda Poverhnostnogo Natyazheniya Zhidkosti. Vestnik Sankt-Peterburgskogo Un-ta. 2011;4;1:3—8. (in Russian).

9. **Lozovskiy T.L., Semenyuk Yu.V., Zheleznyy V.P.** Poverhnostnoe Natyazhenie Smesevyyh Hladagentov i Rastvorov Hladagent-Maslo. Eksperiment i Metody Prognozirovaniya. Ch. 2. Metodika Prognozirovaniya Poverhnostnogo Natyazheniya Galoidoproizvodnyh Hladagentov. Holodil'naya Tekhnika i Tekhnologiya. 2009;2(118):27—36. (in Russian).

Сведения об авторах

Ежов Евгений Вячеславович — кандидат технических наук, доцент кафедры теоретических основ теплотехники им. М.П. Вукаловича НИУ «МЭИ», e-mail: ejov54m@mail.ru

Охотин Виталий Сергеевич — доктор технических наук, профессор кафедры теоретических основ теплотехники им. М.П. Вукаловича НИУ «МЭИ», e-mail: vs.okhotin@mail.ru

Тарасов Павел Владимирович — ведущий инженер группы компаний «НЕОЛАНТ», e-mail: pvt@yandex.ru

Кузнецов Василий Николаевич — кандидат технических наук, доцент кафедры теоретических основ теплотехники им. М.П. Вукаловича НИУ «МЭИ», e-mail: kuzbasnc@mail.ru

Information about authors

Ezhov Evgeniy V. — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of Theoretical Bases of Heat Engineering named after M.P. Vukalovich Dept., NRU MPEI, e-mail: ejov54m@mail.ru

Okhotin Vitaliy S. — Dr.Sci. (Techn.), Professor of Theoretical Bases of Heat Engineering named after M.P. Vukalovich Dept., NRU MPEI, e-mail: vs.okhotin@mail.ru

Tarasov Pavel V. — leading Engineer of Group Companies «NEOLANT», e-mail: pvt@yandex.ru

Kuznetsov Vasiliy N. — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of Theoretical Bases of Heat Engineering named after M.P. Vukalovich Dept., NRU MPEI, e-mail: kuzbasnc@mail.ru

Статья поступила в редакцию 09.12.2016