



INŽENÝRSKÁ MECHANIKA 2005

NÁRODNÍ KONFERENCE

s mezinárodní účastí

Svratka, Česká republika, 9. - 12. května 2005

MEASUREMENT OF NUCLEATION RATE IN CORROSSIVE MIXTURES

P. Krejčí*

Summary: *For a complete description of two-phase flow a basic information about liquid phase formation is needed. The information is fulfilled in terms of nucleation rate and its dependency on quantities characteristic for gas-phase flow. One of devices used for measuring of nucleation rate in multi-component systems of vapors and gases is a shock tube. Unique modification of this device designed for measuring in chemically aggressive mixtures has been developed recently in the Laboratory of Phase Transition Kinetics in Institute of Thermomechanics, Academy of Sciences of The Czech Republic. The aim of the paper is to give a basic overview of the method for measurement of the nucleation rate. Special attention is paid to the design of each part of the laboratory setup.*

1. Úvod

Při řešení komplexních problémů, jakými jsou optimalizace koncových stupňů nízkotlakých částí parních turbín (PT), či globální modely atmosféry, je nutné mít k dispozici maximum základních údajů o chování systému.

Podle Moore & Sieverding (1976; 1987) mezi základní data, popisující dvoufázové proudění v koncových stupních nízkotlakých částí PT, patří informace o vzniku kapalně fáze v proudě a její závislost na měřitelných veličinách, charakterizujících plynnou fázi. Obdobně podle Seinfeld & Pandis (1998), pro věrohodný fyzikálně-chemický model chování atmosféry, je nutné kvantifikovat fotochemickou přeměnou vzniklé sekundární aerosoly. Oba tyto údaje získáme měřením tzv. nukleační rychlosti v různých vícesložkových směsích.

Jedním ze zařízení pro měření nukleační rychlosti je rázová trubice (RT). Unikátní modifikace tohoto zařízení (Hrubý et al., 2000), určená pro měření v korozivních směsích, je budována v Laboratoři kinetiky fázových procesů Ústavu termomechaniky AV ČR, dále jen ÚT.

Cílem tohoto příspěvku je poskytnout stručný přehled o metodě měření rychlosti nukleace v binárních, chemicky agresivních směsích, realizované v ÚT s důrazem na specifika návrhu laboratorní sestavy.

* Ing. Petr Krejčí, Ústav termomechaniky AV ČR, Dolejškova 5; 182 00 Praha 8; tel: 2 6605 3359; mail: pkrejci@it.cas.cz

2. Teoretický popis

V této stati budou uvedeny základní veličiny nezbytné pro popis funkce měřicího zařízení. Podrobnější teoretický popis je možno nalézt v Seinfeld & Pandis (1998) či Holten (2004).

V teoretické rovině se zabýváme počátkem fázového přechodu z plynné do kapalné fáze - kondenzací. K zárodečné fázi kondenzace - k nukleaci, dochází v metastabilním termodynamickém systému, ve kterém je na počátku jedna či více jeho plynných složek ve formě nenasycené páry. Pokud k nukleaci dochází spontánně, tj. bez přítomnosti cizích částic, hovoříme o nukleaci homogenní. Pro zjednodušení popisu se dále zaměřím na systém o jedné složce ve formě nenasycené páry, např. vlhký vzduch.

Základní veličinou při popisu kondenzujících systémů je přesycení, které v jednosložkových systémech definujeme jako

$$S = P / P^s(T) \quad (1)$$

kde v čitateli je celkový tlak systému a ve jmenovateli tlak syté páry složky při teplotě systému. Pokud k přesycení dochází na základě expanze plynu, pak je jeho velikost úměrná velikosti podchlazení směsi, které je určeno rychlostí expanze

$$\dot{P} = -\frac{1}{p_0} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (2)$$

kde p_0 je počáteční tlak, dp je rozdíl tlaků před a po expanzi a dt je doba trvání expanze. Množství nově vznikající kapalné fáze – rychlost nukleace – je definována jako počet vzniklých kapiček v jednotce objemu za jednotku času

$$J(p, T, x_i) = dN / dt \quad (3)$$

a je obecnou funkcí tlaku, teploty a složení směsi. Zvláště poslední dva parametry jsou u nukleační rychlosti velice výrazné, (Hrubý, 2002). Cílem celého snažení je měřit nukleační rychlost v širokém oboru jejich proměnných, tedy tlaku, teploty a složení.

V případě dvousložkových systémů jako jsou např. voda-kyselina sírová, voda-propanol je popis složitější (Viisanen, 1997; Wilemski 1974). S jeho pomocí lze formulovat základní požadavky na aparaturu pro měření nukleační rychlosti v homogenních binárních (dvousložkových) systémech

- dosažení dostatečného přesycení S pro iniciaci homogenní nukleace, tj. při zvoleném typu zařízení dostatečná rychlost expanze \dot{P}
- vzájemně nezávislá kontrola tlaku p , teploty T a složení směsi x_i
- opakovatelnost a dostatečná přesnost měření
- plná funkčnost zařízení při práci s chemicky agresivními látkami

3. Laboratorní sestava

V této kapitole budou stručně popsány hlavní součásti měřicí sestavy, jejichž konstrukce vycházejí z požadavků formulovaných v předchozí kapitole. Schéma aparatury je zobrazeno na obr.1.

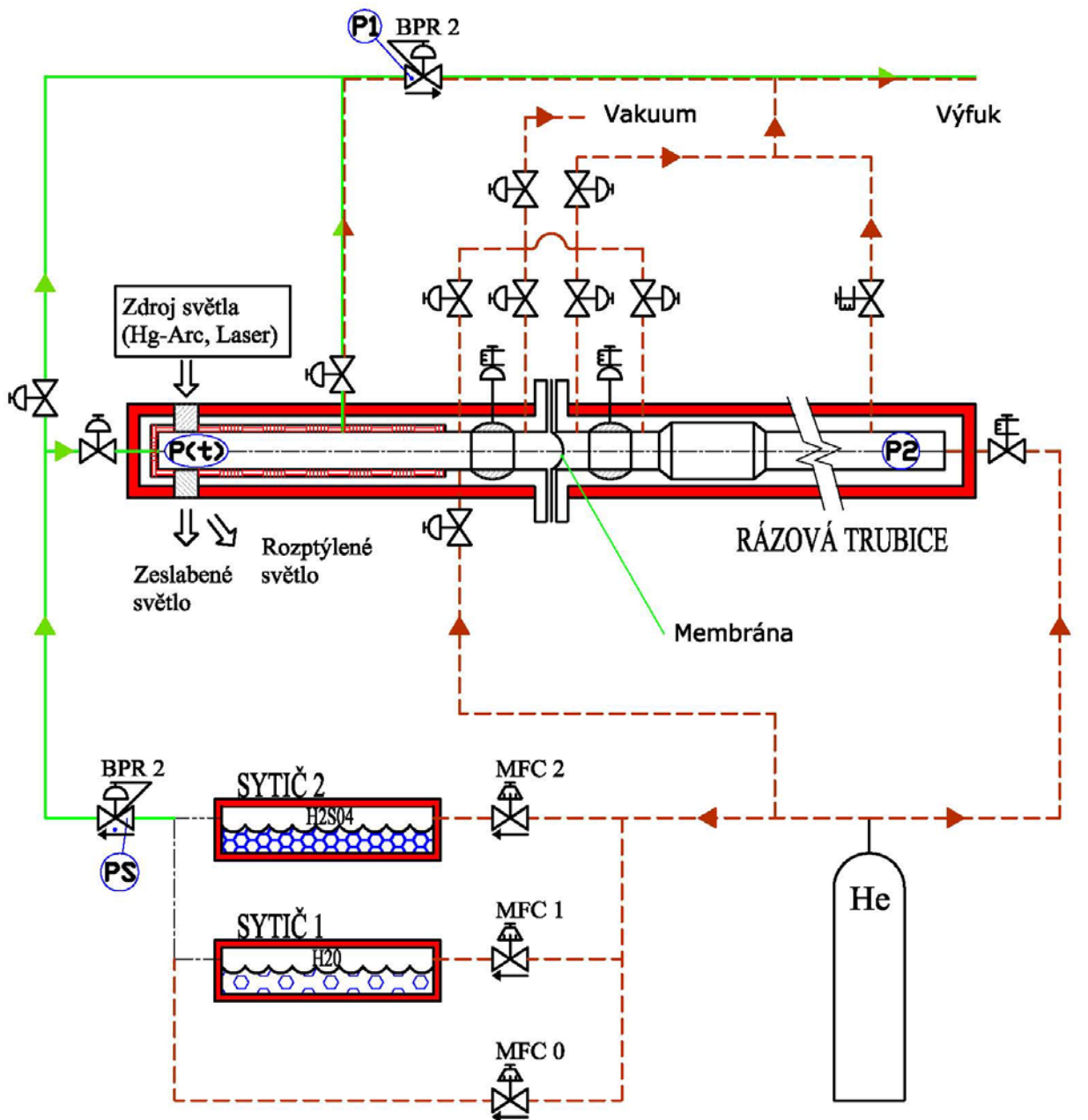
Výsledek experimentu do značné míry závisí na tom, jak čistou a přesně definovanou směs jsme opakovaně schopni připravit (Hrubý, 2002). Zcela vyloučeny musí být mechanické nečistoty a jiná potencionální nukleační jádra, Ždímal (1998). Z tohoto důvodu nelze při sycení suchého plynu volit klasické metody, např. „probublávání“ sloupcem kapaliny, protože si nemůžeme být jisti, zda při hladině v důsledku unikajících bublin nedojde k rozstříku. Rezidua takto vzniklých kapiček by pak znamenala měření nukleace na cizích zárodcích, což je zcela mimo náš záměr. Koncepce zařízení pro přípravu směsi, dále jen sytiče, je postavena na principu sycení suchého plynu nad hladinou kapaliny. K tomuto účelu se používá teplotně a tlakově regulovaná nádoba s antikorozií teflonovou výstelkou, více v (Krejčí et al., 2004).

Směs připravená v sytičích je poté zavedena do zařízení, ve kterém dochází k jejímu přesycení, nukleaci a růstu kapiček. Způsobů, jak v laboratorních podmínkách dosáhnout přesycení je více, Ždímal (1998). U rázové trubice se přesycení dosahuje adiabatickou expanzí stlačeného nosného plynu. K expanzi dojde po protržení membrány mezi vysokotlakou částí s pozorovací komorou a nízkotlakou expanzní částí RT. Vzhledem k absenci pohyblivých částí a principu zařízení, je splněna podmínka opakovatelnosti měření. RT umožňuje měřit vícesložkové směsi plynů a par a současně oddělit fázi nukleace od fáze růstu kapiček (Hrubý et al., 2000; 2001). Rychlost expanze v RT se podle Moore & Sieverding (1976) pohybuje ve stejném rozmezí jako v koncových stupních PT, $\dot{P} = 1000$ až 5000 s^{-1} . Při splnění určitých podmínek, např. stejné chemické složení směsi či speciální vzorkovací trať, je možné porovnat hodnoty nukleačních rychlostí v PT a RT, resp. je konfrontovat s měřenou strukturou kapalně fáze, Petr & Kolovratník (2003).

Poslední částí laboratorní sestavy pro měření nukleační rychlosti je pozorovací zařízení. Jelikož není možné pozorovat přímo nukleační jádra tvořená shluky řádově desítek molekul, pozorujeme rostoucí kapičky v jejich rané fázi. Děje se tak pomocí optického zařízení (Hošek et al., 2002; 2003), které snímá intenzitu prošlého a rozptýleného světla. Hodnoty intenzit jsou zaznamenány a následně programově vyhodnoceny na základě Mie teorie rozptylu světla na kulových částicích, podle které lze z těchto hodnot přímo usuzovat na velikost částic.

4. Závěr

Cílem příspěvku bylo podat zprávu o činnosti vyvíjené v Laboratoři kinetiky fázových procesů Ústavu termomechaniky AV ČR. Vzhledem k rané fázi vývoje, není bohužel možné prezentovat konkrétní hodnoty z měření nukleační rychlosti v binárních směsích agresivních par ani je porovnat s numerickým modelem pro dvousložkové směsi, Němec (2003). Ačkoliv bude měření orientováno především na atmosféricky relevantní procesy, funkční aparatura bude využita též k získání hodnot pro studium chování metastabilní vody a vodní páry s návazností na výzkum reálné struktury heterogenních kondenzačních jader u parních turbín.



- | | | | | | | | |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------|--|--------------------------|--|--------------------------------|
| ---- | Kyselina sírová | PS | Tlak v sytičích | | Regulátor zpětného tlaku | | Otápěné plochy |
| ---- | Vodní pára | P(t) | Časově závislý tlakový signál | | Regulátor průtoku | | PTFE - teflonové obložení stěn |
| — | Směs H ₂ SO ₄ + H ₂ O a suchého plynu (He nebo Ne) | P2 | Tlak v nízkotlaké části | | Elektroventily | | |
| - - - | Inertní suchý plyn | P1 | Tlak ve vysokotlaké části | | Pneumatické ventily | | |

Obr. 1 – Schéma měřicí sestavy pro systém voda-kyselina sírová

5. Poděkování

Tento příspěvek vychází za podpory pilotního projektu PP 05-280 řešeného v ÚT AV ČR.

6. Literatura

- Holten, V. (2004) Homogeneous nucleation of water: *diploma work*, TU Eindhoven, The Netherlands.
- Hošek, J., Hrubý, J., Studenovský, K. (2002) Optical setup for condensation measurement with a shock tube, in: *Czech - Finnish aerosol symposium*. (Ed.: Smolík, J. - Hämeri, K.), Helsinki, pp. 54-58.
- Hošek, J., Studenovský, K., Hrubý, J. (2003) Formation of atmospheric aerosol from gaseous products of fossil fuel combustion: Nucleation of acid - water droplets, in: *CTU reports proceedings of workshop 2003*. (Ed.: Říha, B.), Praha, CTU Publishing house.
- Hošek, J., Studenovský, K., Hrubý, J. (2003) Konstrukce optické aparatury pro měření kondenzace v rázové trubici, in: *Jemná mechanika a optika* 48, 8-9, pp. 249-253.
- Hrubý, J. (2001) Does the forest echo the same you shout at it (an application of a controlled wave reflection to nucleation research)?, in: *Inženýrská mechanika 2001*. (Ed.: Poživilová, A. - Masák, J.), Praha, Ústav termomechaniky AV ČR.
- Hrubý, J. (2002) Nucleation experiments based on adiabatic expansion, in: *Czech-finnish aerosol symposium*. (Ed.: Smolík, J.- Hämeri, K.-), Helsinki, pp. 62-67.
- Krejčí, P., Hrubý, J., Haartsen, J. (2004) New mixture preparation device used in measurement of the nucleation rate in a mixture of aggressive vapors in a shock tube, in: *Proceedings of Annual Czech Aerosol Society Conference in 2004*, Praha, Česká aerosolová společnost.
- Moore, M.J. & Sieverding, C.H. (1976) *Two-Phase Steam Flow in Turbines and Separators*, Hemisphere publishing corporation, London.
- Moore, M.J. & Sieverding, C.H. (1987) *Aerothermodynamics of Low Pressure Steam Turbines and Condensers*, Springer-Verlag, Berlin.
- Němec, T. (2003) Nucleation of water mixtures and its numerical simulation, in: *Thermodynamics of Binary Homogeneous Nucleation in Superheated Steam, Proceedings of Young Scientist IAPWS Project for the year 2003*, <http://www.volny.cz/nemec.tomas/>
- Petr, V. & Kolovratník, M. (2003) Diagnostic of wet steam in LP steam turbines, in: *Proc. of 5th European Conference on Turbomachinery*, Prague, pp. 687-698.
- Seinfeld, J.H & Pandis, S.N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Viisanen, Y. (1997) Experiments on gas-liquid nucleation of sulfuric acid and water, in: *Journal of Chemical Physics* 107, 3, pp. 920
- Wilemski, G. (1974) Binary nucleation: Theory applied to water-ethanol vapors, in: *Journal of Chemical Physics* 62, 9, pp. 3763-3771.
- Ždímal, V. (1998) Experimentální studium homogenní nukleace v plynných směsích: *doktorandská disertační práce*, VŠCHT Praha, fakulta chemicko-inženýrská.