

液滴真空闪蒸/冻结过程的热动力学研究

赵凯璇^{1,2} 赵建福¹ 陈淑玲² 杜王芳¹

1(中国科学院力学研究所 微重力重点实验室 北京 100190)

2(北京交通大学机械与电子控制工程学院 北京 100044)

摘要 建立了低压真空环境单液滴闪蒸/冻结过程的热、质传递模型,探索液滴在真空闪蒸/冻结过程中的热动力学规律和机理.对液滴真空闪蒸/冻结过程中的温度、尺寸变化进行了计算,分析了环境压力、环境温度、液滴初始半径与初始温度等因素对液滴闪蒸预冷时间、快速凝固后继续冻结时间和升华再冷最低温度的影响.结果表明,模型能够很好地描述液滴真空闪蒸/冻结过程的基本特征;环境压力控制着闪蒸/冻结过程的主要特征及终态温度,是主要控制因素;液滴初始温度主要影响闪蒸速率,而初始尺寸则主要影响预冷时间;环境温度的影响可以忽略.

关键词 闪蒸, 冻结, 液滴

中图分类号 V 524, TB 61+1, TQ 025.3

Thermodynamics of Flashing/Freezing Process of a Droplet in Vacuum

ZHAO Kaixuan^{1,2} ZHAO Jianfu¹ CHEN Shuling² DU Wangfang¹

1(Key Laboratory of Microgravity, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

2(School of Mechanical, Electronic and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044)

Abstract To reveal the mechanism of the flashing/freezing process of a liquid droplet in vacuum, a new model of heat and mass transfer in the flashing/freezing process was established using a quasi-equilibrium process of mass and heat transfer. Based on the numerical results of the variation of droplet's size and temperature, influences of four factors, namely ambient pressure, ambient temperature, initial radius and temperature of the droplet, on the variation of pre-cooling time in the flashing sub-process, freezing time in the fast freezing sub-process and the final temperature of the process were analyzed in detail. Compared with the experimental data, the present model can predict the basic features of the process with a good reliability. The ambient pressure is the dominating factor determining the major features and the final temperature of the process. The initial temperature affects the flashing rate, while initial radius influences the pre-cooling time. The influence of the ambient temperature is too slight that can be neglectable.

Key words Flashing, Freezing, Droplet

1 引言

载人飞船、液体火箭等空间飞行器在太空飞行过程中, 会向太空高真空环境排放生活废水、液态推进剂等液态物质. 排放过程中, 液体压力迅速下降, 导致液体饱和温度随之下降, 以至于远低于液体温度使液体处于过热状态, 进而导致发生快速、剧烈的蒸发即闪蒸. 闪蒸过程中, 液体快速、剧烈的蒸发需要吸收大量的热, 但太空应用系统往往难以及时供给, 这部分热量只能从未蒸发的液相介质中获得, 导致液体温度急剧下降, 甚至远低于冻结温度而发生冻结现象^[1]. 闪蒸过程中, 大量蒸气的快速生成, 往往会撕裂液相介质, 形成大量液滴. 而排放到太空中的液滴, 一旦接触飞行器固体表面会即刻冻结, 或在太空高真空环境中的继续闪蒸过程中冻结甚至爆裂破碎, 其对飞行器安全及任务实施等存在致命危害. 因此, 高真空环境中的液滴闪蒸现象研究在航天技术应用中具有重要意义.

目前已有许多工作研究了液滴在真空环境下闪蒸、冻结及破碎等过程及其机理. Shin 等^[2]和 Kim 等^[3]用扩散蒸发控制模型分析了液滴闪蒸过程中的热、质交换, 并通过实验进行了检验, 认为液滴结冰需要三个条件: 足够小的尺寸、足够长的真空停留时间、远低于三相点压力的环境压力. 不过, 扩散蒸发控制模型无法刻画液滴闪蒸过程中液-固相变引起的尺寸和温度变化等过程. 张绍志等^[4]认为减小水滴颗粒尺寸可以提高水滴的结冰率. Feuillebois 等^[5]的研究将闪蒸分为两个阶段, 并将冻结方向分为三种情况: 液滴内冰晶均匀分布(均匀冻结)、中心冻结向外扩展、外壳冻结向内扩展. 这些研究考虑了液滴结冰过程中液滴和外界的整体换热, 仅从能量平衡的角度计算初始与最终换热量, 而未考虑液滴过冷凝结和冻结过程中温度的回升等.

Hindmarsh 等^[6]采用冷气流实验观测了液滴闪蒸过程中水滴冻结的 4 个阶段: 预冷阶段、温升阶段、冻结阶段、再冷阶段, 并对水滴的冻结过程进行了数值分析. 数值模型针对 4 个阶段, 使用等温方法和热传导过程法描述了液滴和颗粒的冷却过程. 不过, Hindmarsh 模型针对的是冷气流中液滴的冷却过程, 与真空闪蒸过程不尽相同. Strub 等^[7]采用蒸气扩散方法计算水滴质量减少率, 进而确定液滴尺寸变化, 但计算步骤较多, 过程复杂. 刘伟民^[8]采用热电

偶悬挂法对液滴闪蒸过程进行了实验研究, 观察了液滴冻结/破碎的几种形态, 分析了稳态闪蒸和稳态冻结过程中环境压力、初始温度、初始半径等对液滴冻结起始温度及其回升幅度、体系最低温度等的影响, 但在其构建的数值模型中, 需要实验观察到的液滴半径随时间变化曲线, 增加了模型使用难度, 同时精确性也将强烈受制于实验观察精度.

本文针对太空高真空环境液体闪蒸/冻结过程特点, 构建了真空环境单液滴闪蒸过程中的热、质传递模型, 并据以计算液滴真空闪蒸过程中的尺寸、温度变化, 以揭示相关因素对液滴闪蒸过程的影响.

2 液滴真空闪蒸模型

假设闪蒸开始前液滴等效半径为 r_0 , 初始温度为 T_0 . 闪蒸开始后, 强烈的蒸发发生在液滴表面, 并导致残余液滴尺寸不断减小; 闪蒸所需要的热量来自残余液滴显热, 因此残余液滴温度随之下降; 残留液滴温度低于某临界数值后, 会自外向内快速冻结, 释放一定热量使液/固体系升温; 随后, 冰层表面发生升华, 而内侧持续冻结以提供表面升华所需热量, 直至整个液滴完全结冰; 持续升华使得颗粒温度进一步下降.

为简化计算过程, 凸显液滴真空闪蒸/冻结过程的基本特征, 本文采用准平衡过程假设, 对上述过程进行如下简化.

① 闪蒸过程中颗粒保持为球形.

② 介质为单组份即纯物质.

③ 液滴及冻结后的液/固体系内温度处处相同, 即忽略颗粒内部热阻.

④ 蒸发与升华只发生在外表面, 内部液/固相变引起的应力不影响冰壳稳定性 (即不考虑冰壳破裂现象).

⑤ 忽略热辐射对闪蒸过程的影响.

按相变特征, 可以将液滴真空闪蒸过程划分为预冷、温升、冻结和再冷 4 个阶段.

在预冷阶段, 液滴表面处快速蒸发, 相应热量和质量随蒸气进入环境, 导致液滴温度和尺寸不断减小. 在此阶段, 基于液滴的能量平衡关系可以导出液滴温度方程, 即

$$\rho_l c_l \frac{dT}{dt} = -\frac{3}{r_d} \Delta h_{lg} \dot{m}_{lg}. \quad (1)$$

其中, ρ_l 和 c_l 分别为液相密度和比热, r_d 为液滴半径, Δh_{lg} 为蒸发潜热, 而液滴蒸发速率 \dot{m}_{lg} 由 Hertz-Knudsen-Schrage 模型^[9] 确定, 有

$$\dot{m}_{lg} = \frac{1}{\sqrt{2\pi R_g}} \frac{2\sigma_{lg}}{2 - \sigma_{lg}} \left(\frac{P_{sat}(T_l)}{\sqrt{T_l}} - \frac{P_e}{\sqrt{T_e}} \right). \quad (2)$$

其中, R_g 为气体常数, P_{sat} 为液滴温度对应的饱和压力, P_e 为环境压力, T_l 和 T_e 分别为液滴和环境温度, σ_{lg} 为蒸发/凝结过程中的伴随系数.

液滴体积 V_d 的变化为

$$dV_d/dt = -4\pi r_d^2 \dot{m}_{lg} / \rho_l,$$

由 $V_d = \frac{4\pi r_d^3}{3}$ 可得

$$dr_d/dt = -\dot{m}_{lg} / \rho_l. \quad (3)$$

液滴因闪蒸而降温, 当其温度远低于冻结温度, 将发生快速凝固, 由表面处先出现冰层, 并向内部扩展. 因为凝固过程会释放热量, 导致液/固体系温度回升, 因此称为温升阶段. 鉴于快速凝固之初固、液、气三相共存, 因此这里假设凝固发生后体系温度回升至三相点温度 (对水而言即 273.16°C). 该过程很短, 可以作为等焓间断来处理.

定义快速凝固前液滴的温度为 T_b , 快速凝固完成后残余液相质量为 m_l , 固相质量为 m_s , 体系温度为三相点温度 T_c , 则

$$m_l h_l(T_c) + m_s h_s(T_c) = (m_l + m_s) h_l(T_b). \quad (4)$$

其中, $h_l(T)$ 和 $h_s(T)$ 分别表示液相和固相在温度 T 时的比焓.

在快速凝固完成后, 液滴内一般会残存部分液相介质, 固相表面的进一步升华将吸收其热量, 导致冻结持续发生, 固相部分不断向内部扩展. 当残余液相全部变为固体时, 冻结阶段结束.

忽略液相压力变化的影响, 系统能量平衡关系式如下:

$$4\pi r_d^2 \dot{m}_{sg} \Delta h_{sg} = -\frac{dm_l}{dt} \Delta h_{ls}. \quad (5)$$

式中, Δh_{sg} 和 Δh_{ls} 分别为升华和凝固潜热; \dot{m}_{sg} 为升华速率, 其同样由式 (2) 确定, 只是其中伴随系数需改为升华/凝华过程中的伴随系数 σ_{sg} ; 残余液相介质质量 $m_l = \frac{4\pi r_l^3 \rho_l}{3}$, r_l 为残余液相部分的半径; 颗粒半径 r_d 的变化类似于式 (3), 即

$$dr_d/dt = -\dot{m}_{sg} / \rho_s. \quad (6)$$

其中, ρ_s 为固相密度.

液滴完全冻结后, 固相表面有可能继续升华, 导致温度的进一步降低, 此即再冷阶段. 根据再冷过程中的能量平衡关系可以导出颗粒温度方程, 即

$$\rho_s c_s \frac{dT}{dt} = -\frac{3}{r_d} \dot{m}_{sg} \Delta h_{sg}. \quad (7)$$

其中, c_s 为固相热容, 而颗粒半径的变化则同样可以由式 (6) 描述.

3 计算结果

3.1 模型校验

图 1 显示了 3 个不同的环境压力 P_e 为 40, 210, 450 Pa 时模型计算结果与实验结果^[8] 的比较, 其中, 液滴初始半径 $r_0 = 0.0009$ m, 初始温度 $T_0 = 293.15$ K, 环境温度 $T_e = 293.15$ K.

需要说明的是, Hertz-Knudsen-Schrage 模型中的伴随系数尽管可以根据实验或某些理论模型计算得到, 但迄今没有公认的数据表可供选择, 甚至对于水这样常用的简单介质而言, 文献中报道的数据就有 3~4 个数量级的差异^[10]. 因此, 本文依据和实验数据 (尤其是预冷时间和冻结时间) 的比较, 在计算中取 $\sigma_{lg} = 0.0108$, $\sigma_{sg} = 0.0648$. 此外, Hindmarsh 等^[6] 的研究表明, 去离子水的成核温度在 $-18^\circ\text{C} \sim -21^\circ\text{C}$ 之间, 刘伟民^[8] 的实验结果显示去离子水的成核温度在 $-15^\circ\text{C} \sim -25^\circ\text{C}$ 之间. 因此, 本文计算中取快速凝过起始温度

$$T_{l,cr} = \max\{(T_c - 18), [T_{sat}(P_e) + 0.5]\}.$$

前者意味着快速凝固发生在临界过冷度为 18°C 时, 至于后一条件, 将结合图 1 进行讨论.

图 1 所示为热电偶悬挂法实验测量的液滴内部温度随时间的变化情况. 与本文模型相比, 客观上存在如下差异.

① 热电偶在液滴内部实际上占据了相当大的空间, 其自身热容有着一定影响.

② 通过热电偶导线与外界的热量传递难以避免.

③ 热电偶固体表面与过冷液体接触会诱发凝固, 导致快速凝固临界过冷度 ($T_{l,cr} - T_c$) 降低 (此正是前述快速凝过起始温度条件中后一条件的由来).

总体而言, 模型预测的预冷时间和实验数据符合甚好, 冻结时间则略有增长, 而且对不同环境压力情

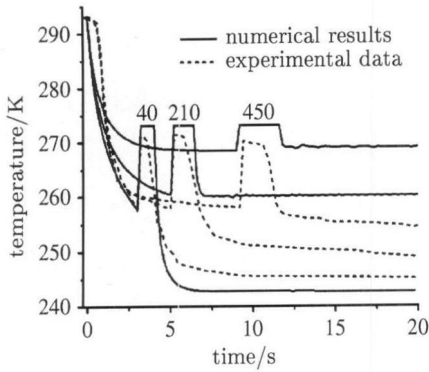


图1 不同环境压力下液滴闪蒸/冻结过程中温度变化的模型计算与实验结果的比较

Fig.1 Comparisons of the predictions and experimental measurements of water drops' temperature in the flashing/freezing processes at different ambient pressures

形均有较好的预言. 因此, 本文模型可以用于进一步的计算与分析.

图1还显示了模型与实验数据间如下明显差异.

①闪蒸开始时实测温度下降远低于模型预测, 这源于实验中环境压力是由常压快速减至设定真空度的, 而模型中没有考虑该过程, 直接以设定真空度计算.

②实验与所测量的快速凝固起始温度基本一致, 并不随环境压力而变化, 在中、高环境压力时, 快速凝固起始温度甚至远低于对应环境压力下的液相或固相表面的饱和蒸气压 (即凝固温度), 这正是本文模型中引入的临界过冷度概念的经验依据. 不过, Hertz-Knudsen-Schrage 模型中相变传质驱动力主要来自液滴温度对应的饱和压力超出环境压力的幅度, 这决定了体系温度下降的终态只能是趋近于环境状态, 即环境压力所对应的饱和温度, 这正是中、高环境压力下预冷与再冷终态温度高于实验测量的原因. 而如何克服这一问题, 依赖于对闪蒸过程的进一步分析及对传质模型的进一步改进.

③实验所测量的冻结温度略低于模型所选取的三相点温度, 这可能源于冰壳一旦形成, 液、气将被冰壳隔离, 实际体系并非严格三相共存, 而且实验测得的实际上是冰壳内部液相的温度. 但这个差异在目前的分析中是可以容许的.

3.2 影响因素分析

(1) 初始温度

图2和图3分别显示了在环境温度 $T_e =$

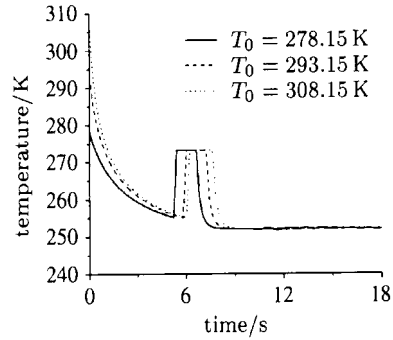


图2 初始温度对液滴温度的影响

Fig.2 Influence of initial temperature on droplet temperature

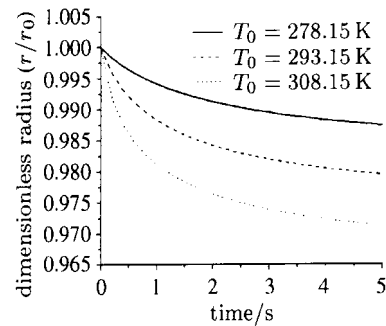


图3 初始温度对液滴尺寸的影响

Fig.3 Influence of initial temperature on droplet radius

293.15 K、环境压力 $P_e = 100$ Pa、液滴半径 $r_0 = 0.001$ m 条件下, 不同初始温度时液滴真空闪蒸/冻结过程中温度与尺寸的变化. 不过, 鉴于颗粒尺寸的变化主要取决于蒸发/升华的速率, 仅为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ mm 量级, 这里只给出了液滴预冷阶段并予以比较和讨论.

图2表明, 初始温度越低, 液滴预冷时间也越短; 预冷终止温度或快速凝固起始温度以及再冷终止温度不随初始温度变化, 这与刘伟民^[8]的实验结果是一致的. 图3则表明, 初始温度越高, 则液滴尺寸随时间变化越快. 这是因为初始温度越高, 对应的饱和压力超出环境压力越大, 导致传质驱动力越大, 因此闪蒸过程中的质量流率越大.

(2) 初始尺寸

图4和图5给出了在液滴初始温度 $T_0 = 293.15$ K、环境温度 $T_e = 293.15$ K、环境压力 $P_e = 100$ Pa 条件下, 不同初始半径时液滴真空闪蒸/冻结过程中温度与尺寸的变化.

图 4 表明,液滴的初始尺寸越大,则预冷时间越长,并导致达到终态温度所需的时间也就越长,不过,所达到的终态温度趋于一致.而图 5 则表明,初始半径越小,则液滴尺寸随时间的相对变化越大,这表明尺寸较小的液滴在闪蒸过程中更容易快速结冰并达到最低温度.

(3) 环境压力

图 6 和图 7 给出了在液滴初始半径 $r_0 = 0.0009\text{ m}$, 初始温度 $T_0 = 293.15\text{ K}$, 环境温度 $T_e =$

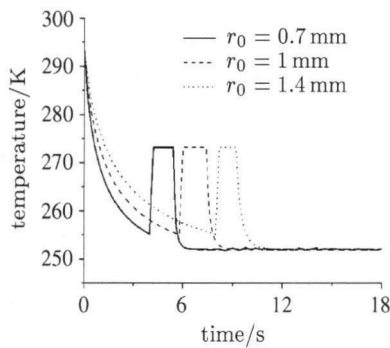


图 4 初始半径对液滴温度的影响

Fig. 4 Influence of initial radius on droplet temperature

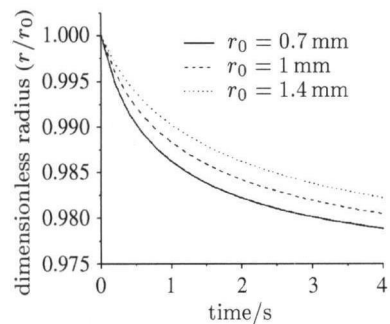


图 5 初始半径对液滴尺寸的影响

Fig. 5 Influence of initial radius on droplet radius

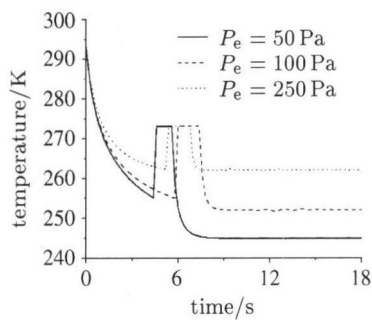


图 6 环境压力对液滴温度的影响

Fig. 6 Influence of pressure on droplet temperature

293.15 K 条件下,不同环境压力时液滴真空闪蒸/冻结过程中温度与尺寸的变化.

图 6 表明,环境压力越低,则预冷时间越短.不过,若环境压力对应的饱和温度高于临界温度,依据本文模型,冻结将在液滴温度达到该饱和温度时发生,此时将破坏该规律性(例如环境压力 250 Pa 时,冻结发生时间处于 50 Pa 和 100 Pa 之间).同时,液滴所能达到的最低温度也越低.这也与实验结果^[10]相一致.而图 7 则表明,环境压力越高,则液滴的蒸发速率越低,尺寸变化率越小.这表明在压力较低的环境中,液体闪蒸更容易导致快速冻结,并达到更低的终态温度.

(4) 环境温度

图 8 和图 9 显示了在液滴初始半径 $r_0 = 0.001\text{ m}$, 初始温度 $T_0 = 293.15\text{ K}$, 环境压力 $P_e = 210\text{ Pa}$ 条件下,不同环境温度时液滴真空闪蒸/冻结过程中温度与尺寸的变化.

图 8 表明,环境温度越低,则预冷阶段所用时间越长,液滴所能达到的最低温度越高,但总体而言,环

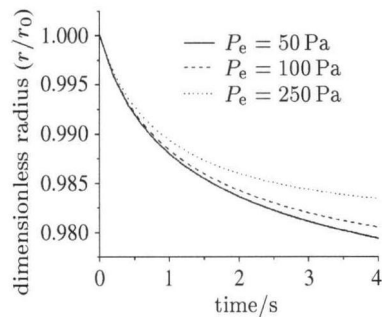


图 7 环境压力对液滴尺寸的影响

Fig. 7 Influence of pressure on droplet radius

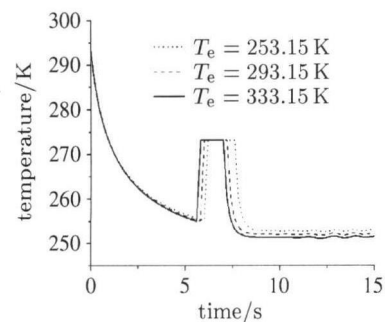


图 8 环境温度对液滴温度的影响

Fig. 8 Influence of ambient temperature on droplet temperature

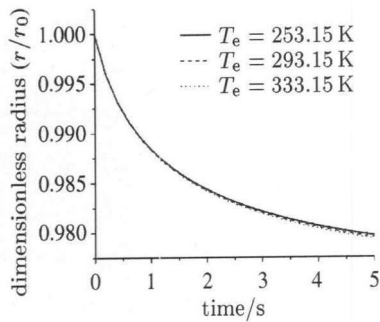


图9 环境温度对液滴尺寸的影响

Fig.9 Influence of ambient temperature on droplet radius

境温度的影响远小于其他因素. 图9则通过液滴尺寸变化进一步表明, 环境温度变化对液滴蒸发的速率影响较小, 可以忽略不计.

综上所述, 环境压力控制着闪蒸过程的主要特征及终态温度, 而环境温度对液滴闪蒸过程的影响可以忽略; 液滴的初始温度影响闪蒸速率, 而初始尺寸则主要影响预冷时间. 另外, 闪蒸/冻结过程中, 液滴尺寸变化很小, 约为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ mm 量级, 因此, 准确观测液滴尺寸变化需要高精度的摄像装置及精心的观测系统设计.

4 结论

本文针对太空高真空环境液滴闪蒸/冻结问题, 构建了单液滴闪蒸/冻结过程的热、质传递模型. 数值计算结果与实验结果比较表明, 该模型能够描述单液滴真空闪蒸/冻结过程的基本特征. 通过对影响液滴真空闪蒸/冻结过程的基本因素分析可以得出如下结论.

①环境压力是闪蒸/冻结过程的主要控制因素. 环境压力越低, 则预冷时间越短, 颗粒终态温度也越低; 而且, 颗粒终态温度只与环境压力及环境温度相关, 与液滴初始温度及初始尺寸无关.

②环境温度对闪蒸/冻结过程的影响较小, 可以忽略.

③液滴初始温度主要影响闪蒸速率. 初始温度越低, 则闪蒸速率越小, 因此尺寸变化也就越缓, 同时预冷时间略有缩短.

④液滴初始尺寸主要影响预冷时间. 初始尺寸越大, 则预冷时间越长, 同时尺寸变化略缓, 液滴不易冻结.

参考文献

- [1] Satoh I, Fushinobu K, Hashimoto Y. Freezing of a water droplet due to evaporation-heat transfer dominating the evaporation-freezing phenomena and the effect of boiling on freezing characteristics [J]. *Int. J. Refrig.*, 2002, **25**:226-234
- [2] Shin H T, Lee Y P, Jurng J. Spherical-shaped ice particle production by spraying water in vacuum chamber [J]. *Appl. Therm. Eng.*, 2000, **20**:439-454
- [3] Kim B S, Shin H T, Lee Y P, Jurng J. Study on ice slurry production by water spray [J]. *Int. J. Refrig.*, 2001, **24**:176-184
- [4] Zhang S, Wang J, Chen G. Theoretical analysis of the flash vaporizer in a refrigeration system using water as refrigerant [J]. *Cryogenics*, 2000, (3):12-15. In Chinese (张绍志, 王剑, 陈光明. 水制冷系统闪蒸器特性的理论分析 [J]. *低温工程*, 2000, (3):12-15)
- [5] Feuillebois F, Lasek A, Creismas P, Pigeonneau F, Szaniawski A. Freezing of a subcooled liquid droplet [J]. *J. Coll. Interf. Sci.*, 1995, **169**:90-102
- [6] Hindmarsh J P, Russell A B, Chen X D. Experimental and numerical analysis of the temperature transition of a suspended freezing water droplet [J]. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2003, **46**:1199-1213
- [7] Strub M, Jabbour O, Strub F, Be'de'carrats J P. Experimental study and modelling of the crystallization of a water droplet [J]. *Int. J. Refrig.*, 2003, **26**:59-68
- [8] Liu W. Study on mechanism of heat transfer and flow during flashing process in vacuum [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2006. In Chinese (刘伟民. 真空闪蒸过程中换热与流动机理的研究 [D]. 西安: 西安交通大学博士学位论文, 2006)
- [9] Schrage R W. A theoretical study of interphase mass transfer [M]. New York: Columbia University Press, 1953
- [10] Marek R, Straub J. Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water [J]. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2001, **44**:39-53