

Г. В. Базаянц, д-р техн. наук профессор, В. Д. Доненко, О. Б. Калашникова

Автомобильно-дорожный институт ГВУЗ

«Донецкий национальный технический университет», г. Горловка

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ ВОДЫ В СФЕРОИДАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

*При анализе литературных экспериментальных данных по испарению капель воды при температурах ее перехода в сфероидальное состояние обнаружено, что молярная скорость испарения жидкости пропорциональна площади поверхности капли и описывается кинетическим уравнением, по форме аналогичным уравнению для простых химических реакций первого порядка. Предложены формулы для расчета всех кинетических характеристик этого процесса в температурном интервале 548–773 К. Определены численные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя в классическом уравнении Аррениуса применительно к испарению воды в исследованных условиях.*

**Ключевые слова:** испарение, вода, сфероидальное состояние, кинетика, молярная скорость, уравнение Аррениуса

### Введение

Известно [1–3], что если жидкость хорошо смачивает твердое тело, то ее капля тем лучше растекается по его поверхности и тем быстрее испаряется, чем выше нагрето тело. Таким образом, с повышением температуры подложки время жизни капли уменьшается, а скорость ее испарения возрастает. Однако, при нагревании поверхности твердого тела до некоторой температуры  $T_S$ , характерной для каждой жидкости и превышающей температуру ее кипения при данном давлении, указанная закономерность нарушается: капля приобретает сферическую форму, время ее жизни резко возрастает, а скорость испарения многократно снижается. Дальнейшее повышение температуры подложки сопровождается некоторым сокращением времени пребывания жидкости в так называемом сфероидальном состоянии.

Термин «сфероидальное состояние» отражает не агрегатное состояние вещества, а геометрическую форму, приобретаемую каплей на перегретой поверхности твердого тела. При этом жидкость оказывается окруженной тонкой пленкой пара, отделяющей ее от подложки, а температура жидкости всегда ниже температуры ее кипения. Такое состояние реализуется в процессах механической и термической обработки металлов, при эксплуатации химической аппаратуры либо бытовой техники, в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания, в котлах парогенераторов и в других случаях контакта жидких сред с перегретыми поверхностями твердых тел.

### Состояние проблемы

В выполненном исследовании использованы экспериментальные результаты, изложенные в [4]. В качестве подложки авторы применяли пластину из нержавеющей стали, помещаемую в воздушную баню с электрическим подогревом. Температуру поверхности пластины измеряли медь-константановой термопарой. На нагретую поверхность в ее сферическое углубление наносили каплю воды определенного объема и секундомером определяли время ее полного испарения  $\tau_{ж}$  (время жизни капли). Опыты проводили в интервале температур от 400 до 773 К. Было отмечено, что для капель воды объемом 0,028; 0,040; 0,086 и 0,100 см<sup>3</sup> сфероидальное состояние наступало в интервале температур 498–523 К. При 473 К капли растекались по поверхности подложки и быстро испарялись, а при температуре 523 К и выше, полностью переходили в сфероидальное состояние. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

© Базаянц Г. В., Доненко В. Д., Калашникова О. Б., 2012

Таблица 1 – Результаты экспериментов, опубликованные в работе [4], при начальных радиусах капель воды  $r_0$ , времени их жизни  $\tau_{жс}$  и температурах подложки  $T$

Температура $T, K$	Радиус капли $r_0, см$							
	0,188		0,212		0,274		0,288	
	$\tau_{жс}$	$\tau_{жс} / r_0$	$\tau_{жс}$	$\tau_{жс} / r_0$	$\tau_{жс}$	$\tau_{жс} / r_0$	$\tau_{жс}$	$\tau_{жс} / r_0$
548	95	504	107	504	136	497	146	507
573	92	488	108	509	133	486	144	500
623	86	457	102	481	124	453	135	469
673	80	425	95	448	116	424	126	438
773	66	350	80	377	100	365	109	378

Анализ зависимости времени жизни  $\tau_{жс}$  капель жидкости радиуса  $r_0$  от температуры  $T$  нагретой поверхности металла позволил авторам [4] сделать вывод, что соотношение  $\tau_{жс} / r_0$  является константой, зависящей от природы жидкости и температуры подложки в одних и тех же условиях испытаний для достаточно малых размеров капель при  $T > T_s$ . Этим обусловлено постоянство объемной скорости испарения  $dV / d\tau$  на единицу площади  $S$  поверхности испаряющейся капли, что отражает уравнение

$$\frac{r_0}{\tau_{жс}} = - \frac{dV}{d\tau} \cdot \frac{1}{S}. \quad (1)$$

На протяжении последних 130 лет исследованию кинетики процесса испарения жидкостей в сфероидальном состоянии было посвящено много работ как экспериментального (например, [1]), так и теоретического характера ([2, 3] и др.). Из современных публикаций заслуживает внимания работа [5], в которой показано, что при определенных температурах испытаний время жизни капли любой жидкости прямо пропорционально квадрату диаметра капли, а для расчета объемной скорости ее испарения в относительно спокойной газовой среде справедлива формула

$$v = \frac{K_{исп}}{4\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{S_0 - K_{исп} \cdot \tau_{жс}},$$

где  $K_{исп}$  – константа процесса испарения данной жидкости;

$S_0$  – начальная поверхность капли;

$\tau_{жс}$  – время жизни капли.

Как видно из приведенных примеров, в качестве кинетической характеристики процесса испарения жидкости в сфероидальном состоянии предлагается единственная величина – объемная скорость ее испарения в  $см^3/с$ . Основным недостатком такого подхода является невозможность корректного сравнения степени испаряемости разных жидкостей из-за различий в их плотности и молярной массе. Кроме того, информации только о скорости испарения явно недостаточно для расчета состояния системы на любой стадии этого процесса.

### Цель работы

Целью исследования является разработка методик расчета всех кинетических характеристик процесса испарения различных чистых жидкостей для последующего корректного сопоставления их испаряющей способности.

### Результаты исследований

Выведем кинетическое уравнение молярной скорости испарения капли жидкости в сфероидальном состоянии. Для этого выражение (1) представим в виде

$$\frac{dV}{d\tau} = -\frac{r_0}{\tau_{жс}} \cdot S, \text{ см}^3/\text{с}, \quad (2)$$

где  $\frac{dV}{d\tau}$  – объемная скорость испарения,  $\text{см}^3/\text{с}$ ;

$r_0$  – начальный радиус капли,  $\text{см}$ ;

$\tau_{жс}$  – время жизни капли при данной температуре подложки,  $\text{с}$ ;

$S$  – площадь поверхности сфероидальной капли жидкости,  $\text{см}^2$ , в момент времени  $\tau$ .

По мере испарения капли площадь ее сферической поверхности непрерывно уменьшается от максимальной в исходном состоянии до нуля после ее полного испарения. Поэтому формулу (2) можно использовать для расчета объемной скорости испарения жидкости:

$$v' = K' \cdot S, \text{ см}^3/\text{с},$$

где  $K' = \frac{r_0}{\tau_{жс}}$  – константа объемной скорости испарения жидкости с единицы площади поверхности капли,  $\text{см}/\text{с}$ .

Умножив  $K'$  на плотность и разделив на молярную массу жидкости, получаем константу скорости

$$K'' = \frac{r_0}{\tau_{жс}} \cdot \frac{\rho}{M}, \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) \quad (3)$$

и кинетическое уравнение молярной скорости испарения капли

$$v = K'' \cdot S, \text{ моль}/\text{с}, \quad (4)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости,  $\text{г}/\text{см}^3$ , при температуре, на 5–10 градусов ниже температуры кипения [8];

$M$  – молярная масса жидкости,  $\text{г}/\text{моль}$ .

В итоге кинетическое уравнение (4) скорости испарения жидкости по форме оказывается идентичным кинетическому уравнению скорости протекания простых химических реакций 1-го порядка:

$$v = K \cdot C, \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}), \quad (5)$$

где  $C$  – молярная концентрация вещества в растворе,  $\text{моль}/\text{л}$ .

Такого типа реакциями являются, как известно [6], процессы термического разложения некоторых веществ, радиоактивного распада и некоторые другие.

Уравнение (4) можно использовать для расчета молярной скорости испарения жидкости на любой стадии процесса, если известна площадь поверхности капли на этой стадии.

Например, для воды при радиусе капли в исходном состоянии  $r_0 = 0,288$   $\text{см}$ , плотности жидкости  $\rho = 0,96$   $\text{г}/\text{см}^3$  [7] и молярной массе  $M = 18$   $\text{г}/\text{моль}$  получаем результаты, представленные в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты расчета константы скорости испарения  $K''$  и скорости испарения  $v$  капли воды при начальном радиусе сферы  $r_0 = 0,288$  см и температурах подложки  $T$

$T, K$	$\tau_{жс}, c$	$K'' \cdot 10^4,$ моль/(см <sup>2</sup> ·с)	$v \cdot 10^5,$ моль/с, при $S, cm^2$				
			1,04	0,52	0,26	0,13	0,065
548	146	1,05	10,92	5,46	2,73	1,36	0,68
573	144	1,07	11,09	5,56	2,78	1,39	0,70
623	135	1,14	11,86	5,93	2,96	1,48	0,74
673	126	1,22	12,69	6,34	3,17	1,58	0,79
773	109	1,41	14,66	7,33	3,66	1,83	0,92

Для исследования процесса испарения жидкостей в сфероидальном состоянии и определения всех его кинетических характеристик удобнее пользоваться кинетическим уравнением в виде (5), принимая вместо концентрации  $C$  количество веществ испаряемой жидкости  $v$ , что приводит это уравнение к виду

$$V = K \cdot v, \text{ моль/с.} \quad (6)$$

Для определения значения константы скорости  $K$  этого процесса нами разработана и применена следующая методика.

Вначале рассчитывают величину периода полупревращения  $\tau_{1/2}$ , под которым понимают время, в течение которого число молей испаряемой жидкости понижается в 2 раза. Для этого строят так называемую шкалу полупревращения, исходной точкой которой является количество вещества жидкости  $v_{кр}$ , соответствующее критическому радиусу капли  $r_{кр} = 0,050$  см. Его величина установлена экспериментально. При достижении капель этого размера ее масса, вероятно становится настолько малой, что интенсивности теплового потока оказывается достаточно для нагрева жидкости до температуры, при которой возникает пузырьковое кипение, вследствие чего сфероид взрывается. Этому моменту соответствует время жизни капли  $\tau_{ж}$ .

Радиус сфероида связан с числом молей образующей его жидкости соотношением:

$$v = \frac{4\pi r^3 \rho}{3M}, \text{ моль.}$$

Например, для воды шкала полупревращения имеет вид, показанный на рисунке 1. Ее левая точка соответствует радиусу  $r_{кр}$  и соответствующему ему числу молей воды  $v_{кр}$  в конце испарения капли ( $\tau = \tau_{жс}$ ), а вправо шкала может быть продлена до бесконечности.

Если начальный радиус капли равен  $r_0 = 0,288$  см и количество воды составляет  $v_0 = 5,34 \cdot 10^{-3}$  моль, то длину отрезка  $n_0$ , измеряемого количеством полупериодов  $n$ , определяют методом интерполяции, используя формулу

$$n_0 = n_M + \frac{r_0 - r_M}{r_B - r_M} (n_B - n_M) \quad (7)$$

или

$$n_0 = n_M + \frac{v_0 - v_M}{v_B - v_M} (n_B - n_M), \quad (8)$$

где  $r_M$  и  $r_B$  – меньший (по сравнению с  $r_0$ ) и больший радиусы капли на шкале полупревращения жидкости, см;

$n_M$  и  $n_B$  – меньшее (по сравнению с  $n_0$ ) и большее число периодов на шкале;

$v_M$  и  $v_B$  – меньшее (по сравнению с  $v_0$ ) и большее число молей жидкости в исходном состоянии на шкале полупревращений, моль.

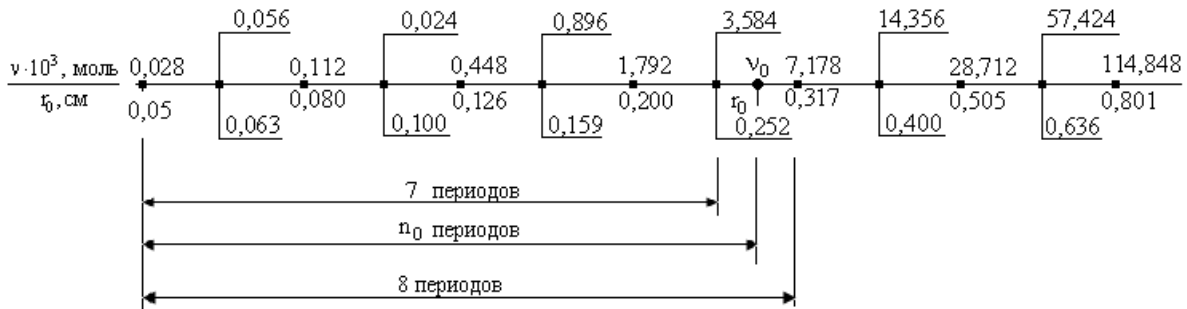


Рисунок 1 – Шкала полупревращения для воды

Используя формулу (7), например, получаем

$$n_0 = 7 + \frac{0,288 - 0,252}{0,317 - 0,252} (8 - 7) = 7,554 \text{ периодов.}$$

Следовательно, обратным счетом по шкале полупревращения получаем  $n_0 = 7,554$  периодов. Тогда, например, период полупревращения капли воды  $r_0 = 0,288$  см в условиях эксперимента (таблица 3), рассчитанный по формуле

$$\tau_{1/2} = \frac{\tau_{жс}}{n_0}, \quad (9)$$

при температуре подложки  $T = 548$  К и времени жизни  $\tau_{жс} = 146$  с, составляет 19,3 с.

Зная величину  $\tau_{1/2}$  и соотношения кинетических параметров процессов, аналогичных реакциям 1-го порядка, рассчитывают константу скорости испарения капли по формуле

$$K = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}, c^{-1}, \quad (10)$$

число молей  $v$  испаряемой воды в момент времени  $\tau$  от начала испарения – по формуле

$$\ln v = \ln v_0 - K \cdot \tau, \text{ моль}, \quad (11)$$

число молей испаренной воды  $K \cdot \tau$  в момент времени  $\tau$  – по формуле

$$K \cdot \tau = \ln \frac{v_0}{v}, \text{ моль}, \quad (12)$$

и определяют скорость испарения капли

$$v = K \cdot v, \text{ моль/л.} \quad (13)$$

Некоторые результаты расчета представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты расчета периода полупревращения  $\tau_{1/2}$ , константы скорости  $K$ , числа молей  $\nu$  воды в моменты времени  $\tau$  и скорости  $\upsilon$  испарения капли начального радиуса  $r_0 = 0,288$  см ( $\nu_0 = 5,34 \cdot 10^{-3}$  моль) при температурах подложки  $T$

$T, K$	$\tau_{жс}, c$	$\tau_{1/2}, c$	$K \cdot 10^2, c^{-1}$	$\nu \cdot 10^3$ , моль, при $\tau$ , с				$\upsilon \cdot 10^4$ , моль/с, при $\tau$ , с			
				20	50	100	$\tau_{жс}$	0	50	100	$\tau_{жс}$
548	146	19,3	3,59	2,60	0,89	0,15	0,03	1,92	0,32	0,05	0,01
573	144	19,1	3,62	2,59	0,87	0,14	0,03	1,93	0,31	0,05	0,01
623	135	17,9	3,87	2,46	0,77	0,11	0,03	2,07	0,30	0,04	0,01
673	126	16,7	4,15	2,33	0,67	0,08	0,03	2,22	0,28	0,03	0,01
773	109	14,4	4,81	2,04	0,48	0,04	0,03	2,57	0,23	0,02	0,01

Используя результаты расчета, приведенные в таблице 3, на следующем этапе исследования нами оценены численные значения энергии активации  $E_a$  процесса испарения воды в сфероидальном состоянии и предэкспоненциального множителя  $A$  в классическом уравнении Аррениуса

$$K = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (14)$$

Так, принимая  $K_1 = 3,59 \cdot 10^{-2} c^{-1}$  при  $T_1 = 548 K$  и  $K_2 = 4,81 \cdot 10^{-2} c^{-1}$  при  $T_2 = 773 K$  и используя [6] соотношение

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1},$$

получаем  $E_a = \ln \frac{K_2}{K_1} \cdot R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} = 4579$  Дж/моль.

После этого, приведя формулу (14) к виду

$$A = \frac{K}{e^{\frac{-E_a}{RT}}},$$

определяем величину предэкспоненциального множителя. Например, при  $T = 623 K$  и  $K = 3,87 \cdot 10^{-2} c^{-1}$  (таблица 3) получаем  $A = 9,37 \cdot 10^{-2}$ .

Следовательно, уравнение (14) для процесса испарения воды в сфероидальном состоянии при принятых кинетических характеристиках и использованном материале подложки имеет вид

$$K = 9,37 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\frac{-4579}{RT}}, c^{-1}.$$

Например, при  $T = 773 K$  константа скорости испарения воды, рассчитанная по этой формуле, составляет  $4,60 \cdot 10^{-2} c^{-1}$ , что хорошо согласуется с величиной  $4,81 \cdot 10^{-2} c^{-1}$ , приведенной в таблице 3. Относительная погрешность при этом составляет 4,4 %.

### Выводы

1. Разработанные методики расчетов молярной скорости испарения однокомпонентной жидкой системы в сфероидальном состоянии и кинетических характеристик этого процесса на отдельных его стадиях и при различных температурах подложки (выше  $T_x$ ) позволяют получать информацию, достаточную для корректного сравнения степени испаряемости различных жидкостей в одинаковых условиях.

2. Оценены численные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации воды в классическом уравнении Аррениуса применительно к изученным условиям испарения малых порций воды в сфероидальном состоянии.

### Список литературы

- Срезневский Б. И. Об испарении жидкостей / Б. И. Срезневский // ЖРФХО. – 1882. – Т. 14. – Вып. 8. – С. 420–442.
- Sreznyovskiy B. I. Ob isparenii zhidkostey (Concerning graduation) / B. I. Sreznyovskiy // ZHRFKHO. – 1882. – Т. 14. – Вып. 8. – С. 420–442.
- Maxwell J. C. Collected Scientific Papers Cambridge / J. C. Maxwell. – 1890. – Vol. 11. – 625 p.
- Langmuir I. J. Evaporation of small spheres / I. J. Langmuir // Phys. Rev. – 1918. – Vol. 12. – P. 368–370.
- Плетнева Н. А. Закономерности испарения капель жидкостей в сфероидальном состоянии / Н. А. Плетнева, П. А. Ребиндер // ЖФХ. – 1946. – Т. 20, Вып. 9. – С. 961–972.
- Pletneva N. A. Zakonomernosti ispareniiya kapel zhidkostey v sferoidalnom sostoyanii (Liquid drops evaporation regularities in spheroidal state) / N. A. Pletneva, P. A. Rebinder // ZHFKH. – 1946. – Т. 20. – Вып. 9. – С. 961–972.
- Селиванов С. Е. Кинетика испарения капель жидких топлив / С. Е. Селиванов, М. И. Кулик // Вестник ХНАДУ. – 2011. – Вып. 52. – С. 105–109.
- Selivanov S. Ye. Kinetika ispareniiya kapel zhidkikh topliv (Kinetics of evaporation of liquid fuel drops) / S. Ye. Selivanov, M. I. Kulik // Vestnik KHNADU. – 2011. – Вып. 52. – С. 105–109.
- Кругляков П. М. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие / П. М. Кругляков, Т. Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.
- Kruglyakov P. M. Fizicheskaya i kolloidnaya khimiya: uchebnoye posobiye (Physical and colloid chemistry: coursebook) / P. M. Kruglyakov, T. N. Khaskova. – М.: Vyssh. shk., 2005. – 319 s.
- Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – Изд. 8-е, перераб. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
- Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin (Quick reference book on physical and chemical value) / pod red. A. A. Ravdelya i A. M. Ponomarevoy. – Izd. 8-ye, pererab. – L.: Khimiya, 1983. – 232 s.
- О пленочном кипении жидкости в сфероидальном состоянии при свободном растекании по поверхности / В. М. Боришанский, К. М. Арефьев, И. И. Палеев, Р. Т. Тектилов // Теплообмен и гидродинамика в парогенераторах (двухфазный поток). – Труды ЦКТИ. – Л., 1965. – Вып. 62. – с. 78–83.
- O plenochnom kipenii zhidkosti v sferoidalnom sostoyanii pri svobodnom rastekanii po poverkhnosti (Concerning the sheet boiling in spheroidal condition under free spreading on surface) / V. M. Borishanskiy, K. M. Arefyev, I. I. Paleyev, R. T. Tekhtilov // Teploobmen i gidrodinamika v parogeneratorakh (dvukhfaznyy potok) // Trudy TSKTI. – L., 1965. – Вып. 62. – с. 78–83.

Рецензент: д-р техн. наук, проф. А. П. Карпинець, АДІ ДонНТУ.

Стаття надійшла до редакції 07.12.12

*Г. В. Базаянц, В. Д. Доненко, О. Б. Калашнікова*  
*Автомобільно-дорожній інститут ДВНЗ*  
*«Донецький національний технічний університет», м. Горлівка*

### **Кінетичні характеристики процесу випаровування крапель води в сфероїдальному стані**

На основі експериментальних даних по випаровуванню крапель води в сфероїдальному перебуванні на сталевій поверхні показано, що молярна швидкість процесу пропорційна площі поверхні краплі й описується кінетичним рівнянням, що є аналогічним кінетичному рівнянню швидкості простої хімічної реакції першого порядку.

Наведено формули для розрахунку всіх кінетичних характеристик цього процесу. Виявлено, що класичне рівняння Ареніуса відповідно до випаровування води в досліджених умовах має вигляд:  $K = 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot \exp \cdot [-4618/(R \cdot T)]$ .

ВИПАРОВУВАННЯ, ВОДА, СФЕРОЇДАЛЬНИЙ СТАН, КІНЕТИКА, МОЛЯРНА ШВИДКІСТЬ, РІВНЯННЯ АРЕНІУСА

*G. V. Bazayants, V. D. Donenko, O. B. Kalashnikova*  
*Automobile Transport and Highway Engineering Institute of*  
*Donetsk National Technical University, City of Gorlovka*

### **Kinetic Characteristics of Water Drops Evaporation Process in Spheroidal State**

On the basis of experimental data on small amounts of water evaporation on steel surface at temperatures of drops transition into spheroidal state it is shown that water evaporation molar velocity is proportional to the drop surface area and is described by the kinetic equation of the form which is analogous to the first order chemical reactions velocity equation.

A new kinetic characteristic called the molar surface of sphere is sphere area of one mole of vaporizing liquid in the initial state. The use of kinetic characteristic has allowed combining all the kinetic parameters at any stage of the process of drop evaporation in spheroidal state: the velocity constant, the drop area in the initial state and its area at any point of time from the beginning of the evaporation as well as time of evaporating spheroid area half reaction.

The mathematical treatment of obtained kinematic characteristics has allowed determining the energy of the water evaporation process activation and the preexponential factor value in the classical Arrhenius equation which takes the form of  $K = 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot \exp \cdot [-4618/(R \cdot T)]$  with respect to the studied conditions.

EVAPORATION, WATER, SPHEROIDAL STATE, KINETICS, MOLE VELOCITY, ARRHENIUS EQUATION