

УДК 543.5+ 544

Г. В. Базаянц, д-р техн. наук, проф., В. Д. Доненко, О. Б. Калашникова
Автомобильно-дорожный институт ГВУЗ «Донецкий национальный
технический университет», г. Горловка

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ ЖИДКОСТЕЙ В СФЕРОИДАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

Предложена методика, согласно которой измеряют габариты жидкого сфероида в его исходном и конечном состоянии и время жизни капли, по которым определяют период полупревращения, константу скорости и молярную скорость испарения жидкости в моль/с. Период полупревращения капли, возможно также определить экспериментально по времени, когда радиус капли уменьшается в 1,26 раз на любой стадии ее испарения. Методика позволяет рассчитать количество капель жидкости, которое испаряется на любой стадии процесса, а также определить энергию активации и выявить соотношение, которое по физическому содержанию аналогично уравнению Аррениуса.

Актуальность проблемы

Испарение капель жидкости в режиме ее пленочного кипения происходит при инъекции топлива в цилиндры двигателей внутреннего сгорания, при охлаждении режущего инструмента в процессах металлообработки, при закалке металлических изделий, в паровых котлах, при эксплуатации химической аппаратуры и бытовой техники и в других случаях контакта жидких сред с поверхностью твердого тела, нагретого выше температуры кипения в пузырьковом режиме. Регулирование скорости испарения жидких сред в этих условиях позволяет оптимизировать технологические показатели и качество продукции соответствующих отраслей техники и технологий.

Состояние проблемы

Термин «сфероидальное состояние» отражает не какое-то особое агрегатное состояние вещества, отличающееся от традиционных, а геометрическую форму, приобретаемую каплей жидкости на поверхности твердого тела, нагретого до температуры, существенно превышающей температуру ее кипения в пузырьковом режиме при заданном давлении. В этих условиях жидкий сфероид оказывается окруженным тонкой пленкой пара, отделяющей его от поверхности подложки и окружающей среды, а температура испаряемой жидкости на 5–10 градусов не достигает температуры кипения [1]. По мере испарения капли эта температура на 2–3 градуса возрастает, что особенно характерно для жидкостей органического происхождения – бензола, ксилола, нитробензола и других быстро испаряющихся однокомпонентных систем [2]. Подобный режим кипения называется пленочным.

Основами кинетики испарения жидких сфероидов считают [3] следующие фундаментальные положения, изложенные еще в XIX веке петербургским физиком Срезневским:

- скорость испарения жидкости с единицы площади поверхности капли обратно пропорциональна радиусу капли;
- скорость уменьшения площади поверхности капли постоянна в процессе испарения;
- время полного испарения капли (так называемое «время жизни $\tau_{жс}$ ») пропорционально квадрату диаметра сферы.

© Базаянц Г. В., Доненко В. Д., Калашникова О. Б., 2013

Эти положения несколько позже были подтверждены Максвеллом, который для расчета массовой скорости испарения предложил [3] соотношение

$$\frac{dm}{d\tau} = 4\pi r \cdot D(C_k - C_0) \cdot \frac{r+h}{h}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии;

C_k и C_0 – концентрация пара на поверхности капли и в пространстве соответственно;

r – радиус капли;

h – толщина паровой пленки;

m – масса капли;

τ – текущее время, с момента начала процесса испарения.

Для определения объемной скорости испарения капель горючих жидкостей в спокойном воздухе, а также в его потоках при различных скоростях авторы [4] использовали формулу

$$v = -\frac{K}{4\sqrt{\pi}} \sqrt{S_0 - K \cdot \tau}, \quad (2)$$

где K – константа скорости испарения;

τ – текущее время;

S_0 – площадь поверхности капли в исходном состоянии.

При этом константа скорости испарения K равна тангенсу угла наклона прямой на графике зависимости квадрата диаметра капли от времени $d^2 = f(\tau)$.

Авторами работы проведено наиболее обширное исследование закономерностей испарения мелких сфероидов некоторых жидкостей [5]. Анализ зависимости времени жизни $\tau_{жс}$ каплей начального радиуса r_0 от температуры перегретой поверхности нержавеющей стали привел их к выводу, что соотношение $r_0 / \tau_{жс}$ является константой, зависящей от природы жидкости и температуры подложки в одних и тех же условиях испытаний. Этим обусловлено постоянство объемной скорости испарения $dV/d\tau$ с единицы площади S поверхности капли, что отражает уравнение

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{r_0}{\tau_{жс}} \cdot S, \quad (3)$$

где V – объем капли.

Таким образом, интенсивность процесса испарения сфероидальной капли жидкости оценивается массовой скоростью в г/с по (1) либо объемной скоростью в см³/с по (2) или по (3). Во всех случаях скорость процесса представляется в виде произведения константы K и переменного параметра. В формуле (1) в качестве константы использован коэффициент диффузии D , а в (3) – отношение $\frac{r_0}{\tau_{жс}}$. В качестве переменного параметра фигурируют разные характеристики: радиус капли r (1), текущее время τ (2) либо площадь поверхности капли (3).

Анализ существующего уровня исследований

Как видно из приведенных примеров, всем перечисленным и не упомянутым здесь работам присущи по крайней мере два недостатка.

Первый из них заключается в том, что интенсивность испарения характеризуют массовой либо объемной скоростью процесса. С позиций физической химии такой прием недостаточно корректен прежде всего при сравнении испаряемости жидкостей. Например, при равной величине этой характеристики для двух разных жидких однокомпонентных систем можно прийти к ошибочному выводу об их одинаковой летучести. Однако следует учитывать, что испаряются не объемы и не массы веществ, а их структурные единицы,

каковыми у жидкостей являются молекулы. И, если при переходе от объемов разных испаряемых жидкостей к их массам различие в численных значениях будет не слишком велико из-за сравнительно небольшого отличия в их плотности, то пересчет на число молей веществ может привести к значительным отклонениям из-за существенных различий их молярных масс. Поэтому более корректной характеристикой анализируемых процессов является их молярная скорость, измеряемая количеством молей испаряемой жидкости за единицу времени (моль/с).

Вторым недостатком является ограниченное число кинетических параметров процесса испарения. В физической химии, к примеру, в этом качестве, кроме скорости реакции v и константы скорости K , широко используют [6, 7] характеристику, называемую периодом полупревращения $\tau_{1/2}$ – время, в течение которого молярная концентрация C реагирующего либо разлагающегося вещества уменьшается в два раза. Кроме того, открывается возможность определения концентрации реагирующего вещества в любой момент времени τ от начала процесса, а также количества прореагировавшего вещества к этому моменту. Численные соотношения всех кинетических характеристик обоснованы теоретически и зависят от так называемого порядка реакции. Например, для формально простых химических реакций первого порядка соотношение кинетических характеристик процесса определяется следующими уравнениями:

$$v = K \cdot C ; \quad (4)$$

$$K \cdot \tau = \ln(C_0/C); \quad (5)$$

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot \tau ; \quad (6)$$

$$\tau_{1/2} \cdot K = \ln 2. \quad (7)$$

К реакциям первого порядка, например, относят [7] многие процессы разложения сложных веществ на более простые, радиоактивный распад и некоторые химические превращения. Для всех реакций первого порядка зависимость концентрации вещества от времени выражается прямой линией в координатах $\ln C - \tau$, что видно из [6]. Для такого типа реакций зависимость концентрации вещества от времени экспоненциальная, а логарифма концентрации от времени – линейная. При этом период полупревращения не зависит от начальной концентрации C_0 вещества.

Цель работы

Цель настоящего исследования – разработка методики оценки молярной скорости процесса испарения капель жидкости в сфероидальном состоянии, определения периода их полупревращения, константы скорости и количества вещества испаряемой и испарившейся жидкости на любой стадии изучаемого процесса.

Результаты исследований

Зная, что $\frac{dV}{d\tau} = v$ и $\frac{r_0}{\tau_{ж}} = K$, преобразуем уравнение (3) к виду

$$v = K \cdot S. \quad (8)$$

Сравнивая (8) с (4) и принимая скорость испарения капли, пропорциональной количеству вещества испаряемой жидкости, приходим к выводу, что по аналогии с кинетикой химических реакций первого порядка физический процесс испарения капли жидкости в сфероидальном состоянии может быть описан следующими соотношениями кинетических параметров:

$$v = K \cdot v; \quad (9)$$

$$K \cdot \tau = \ln(v_0 / v); \quad (10)$$

$$\ln v = \ln v_0 - K \cdot \tau; \quad (11)$$

$$\tau_{1/2} \cdot K = \ln 2, \quad (12)$$

где ν – молярная скорость испарения жидкого сфероида, моль/с;

K – константа скорости этого процесса, с^{-1} ;

ν_0 и V – количество вещества испаряемой жидкости в исходном состоянии (при $\tau = 0$) и в момент времени τ от начала процесса испарения, моль;

$\tau_{1/2}$ – период полупревращения капли, с, в качестве которого понимают время, в течение которого количество вещества испаряющейся жидкости уменьшается в два раза.

Согласно предлагаемой методике, из всех перечисленных параметров сначала определяют количество вещества испаряемой жидкости в исходном состоянии ν_0 , которое рассчитывают по известной массе m_0 либо по известному радиусу r_0 капли в исходном состоянии, используя соотношения

$$\nu_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{V_0 \cdot \rho}{M} = \frac{4\pi r_0^3 \rho}{3M}, \text{ моль}, \quad (13)$$

где ρ – плотность испаряемой жидкости при температуре, на 5–10 градусов ниже температуры ее кипения, г/м^3 ;

r_0 и V_0 – радиус капли и ее объем в исходном состоянии, м;

M – молярная масса жидкости, г/моль.

Затем экспериментально определяют время жизни капли $\tau_{ж}$ при заданной постоянной температуре подложки. При этом особое внимание следует уделить финишной фазе эксперимента, когда непрерывные перемещения жидкого сфероида по поверхности подложки сменяются вертикальными скачками, завершающимися его взрывным разрушением. Это происходит при достижении каплей некоторого критического радиуса r_k . Как показали опыты, размер r_k зависит от природы жидкости, наличия примесей в ней и, возможно, некоторых других факторов, подлежащих специальному изучению. Весьма вероятно, что по мере уменьшения размеров и массы капли в процессе ее испарения в какой-то момент интенсивность теплового потока от перегретой подложки достигает величины, достаточной для перегрева жидкости и ее перехода из режима пленочного в режим пузырькового кипения.

Совершенно очевидно, что режимы кипения жидкости при размерах капли, превышающих r_k и, наоборот, ниже этой величины, существенно различаются. Поэтому критическое количество вещества ν_k испаряемой жидкости, равное

$$\nu_k = \frac{4\pi r_k^3 \rho}{3M}, \text{ моль}, \quad (14)$$

может служить отправной точкой отсчета при определении периода полупревращения $\tau_{1/2}$. Для этого строят шкалу полупревращения, каждый период которой слева направо соответствует половине величины предыдущего количества вещества жидкости вплоть до значения V менее ν_k .

Например, для капли воды начального радиуса $r_0 = 2,90 \cdot 10^{-3}$ м и критического радиуса $r_k = 2,50 \cdot 10^{-4}$ м численные значения количества вещества, определенные по (12) и (13), составляют $\nu_0 = 5,45 \cdot 10^{-3}$ моль и $\nu_k = 3,50 \cdot 10^{-6}$ моль. Тогда шкала полупревращения принимает вид, показанный на рисунке 1.

При расчете числа молей воды ее плотность в условиях эксперимента можно принять равной $\rho = 960200$ г/м^3 , что соответствует плотности воды в температурном интервале

363–368 К [8], то есть при температуре, на 5–10 градусов ниже температуры кипения при нормальном давлении.

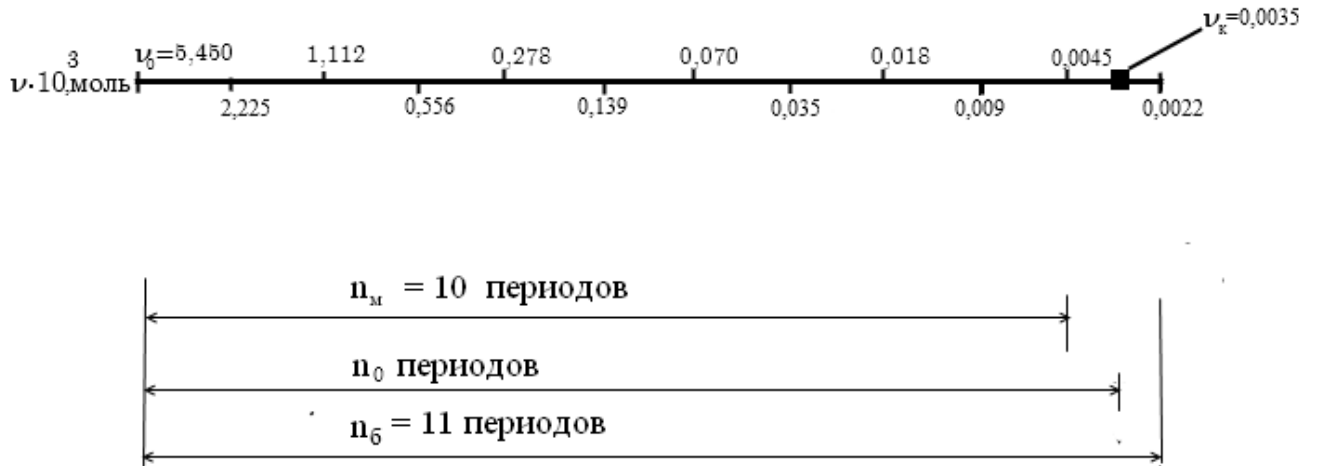


Рисунок 1 – Шкала полупревращения воды при $v_k = 3,50 \cdot 10^{-6}$ моль и $v_0 = 5,45 \cdot 10^{-3}$ моль в условиях испытаний

Длину отрезка n_0 , измеряемого количеством периодов полупревращения в условиях испытаний, определяют методом интерполяции, используя формулу

$$n_0 = n_m + \frac{v_k - v_m}{v_б - v_m} (n_б - n_m), \quad (15)$$

где применительно к анализируемому примеру $n_m = 10$ периодов и $n_б = 11$ периодов – ближайшее меньшее (по сравнению с n_0) и большее число периодов по шкале соответственно; $v_m = 0,0022$ и $v_б = 0,0045$ моль – ближайшее меньшее (по сравнению с $v_k = 0,0035$ моль) и большее число молей воды по шкале соответственно.

Подставляя в (15) значения указанных величин, получают $n_0 = 10,57$ периода. Тогда период полупревращения капли воды исходного радиуса $r_0 = 2,90 \cdot 10^{-3}$ м и начального количества вещества $v_0 = 5,45 \cdot 10^{-3}$ моль в условиях эксперимента, рассчитанный по формуле

$$\tau_{1/2} = \frac{\tau_{жс}}{n_0}, \quad (16)$$

при экспериментально определенном времени жизни капли, равном $\tau_{жс} = 148$ с, например, составляет 14,0 с.

Зная величину $\tau_{1/2}$, по соотношению (12) определяют константу скорости процесса испарения капли воды при данной температуре подложки, которая в рассмотренном примере оказывается равной $K = 4,95 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

После этого, при необходимости, рассчитывают число молей испаряемой и испарившейся воды в любой момент времени τ от начала процесса. Так, количество вещества испаряемой воды в момент времени $\tau = 20$ с, определенное по (11), составляет $v = 2,02 \cdot 10^{-3}$ моль, а число молей испаренной воды ($v_0 - v$) в этот же момент составляет $3,43 \cdot 10^{-3}$ моль. Тогда скорость испарения капли в момент времени $\tau = 20$ с от начала процесса, когда $v = 2,02 \cdot 10^{-3}$ моль, рассчитанное по (9), оценивается величиной $U = 1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/с.

Графическая зависимость количества испаряемой воды v от времени τ в координатах $\ln v - \tau$ дает прямую линию (рисунок 2). Это подтверждает справедливость выбранного

соотношения кинетических параметров, поскольку именно такая закономерность характерна для химических реакций первого порядка [7].

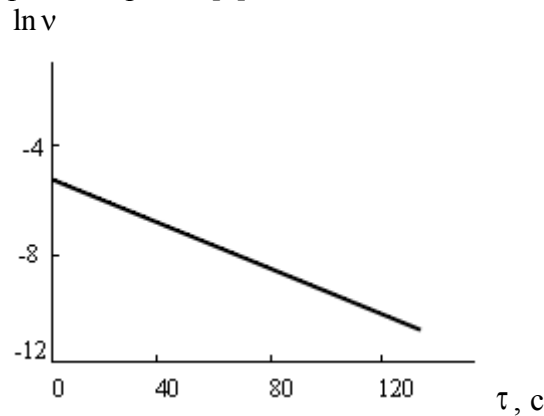


Рисунок 2 – Зависимость количества вещества испаряемой воды от продолжительности процесса
Из формулы

$$v_i = \frac{4\pi r_i^3 \rho}{3M} \quad (17)$$

следует, что при испарении капли жидкости в пределах одного периода полупревращения, когда радиус сферы изменяется от r_1 до r_2 , соотношение количеств вещества v_1 и v_2 составляет

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{2}{1}, \quad (18)$$

что приводит к соотношению

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt[3]{2} = 1,26. \quad (19)$$

Это значит, что время, в течение которого на любой стадии процесса испарения капли ее радиус уменьшается в 1,26 раз, соответствует величине периода полупревращения капли $\tau_{1/2}$. Это позволяет экспериментально оценивать величину $\tau_{1/2}$ другим способом, который отличается от ранее описанного.

Если экспериментально определить продолжительность жизни капли жидкости одной и той же массы при температурах подложки T_1 и T_2 и рассчитать по изложенной методике значения констант скорости их испарения K_1 и K_2 , то по формуле

$$E_a = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (20)$$

можно оценить [6] величину энергии активации исследуемого процесса, после чего по соотношению

$$A = \frac{K}{e^{\frac{-E_a}{RT}}} \quad (21)$$

можно определить предэкспоненциальный множитель классического уравнения Аррениуса

$$K = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}. \quad (22)$$

Использование (22) позволяет прогнозировать скорость процесса испарения капли при любой температуре нагревания T поверхности исследуемого материала в интервале $T_1 - T_2$. Это позволяет существенно сократить объем экспериментальных работ, ограничившись результатами определения K_1 и K_2 на границах этого температурного интервала.

Выводы

1. Используя аналогию с формально простыми химическими реакциями первого порядка, процесс испарения жидких сфероидов на перегретых поверхностях твердых тел можно описать кинетическими параметрами, включающими молярную скорость этого процесса, константу скорости, период полупревращения капли, а также число молей испаряемых и испарившихся капель жидкости в любой момент времени от его начала.

2. Для реализации этого подхода экспериментально определяют массу либо размер капли жидкости в исходном состоянии и время ее жизни на перегретой поверхности твердого тела, а также критический размер сфероида в момент смены режима пленочного кипения жидкости на пузырьковое кипение на финальной стадии процесса испарения капли, после чего строят шкалу полупревращения исследуемой жидкости в условиях эксперимента, по которой рассчитывают период полупревращения, а затем и все остальные кинетические характеристики изучаемого процесса.

3. Возможен и другой способ проведения эксперимента. Он сводится к определению времени, в течение которого радиус жидкого сфероида на любой стадии процесса его испарения уменьшается в 1,26 раза. Это время считают периодом полупревращения капли, по которому рассчитывают все остальные кинетические характеристики процесса.

4. Дополнительно к перечисленным кинетическим параметрам, по результатам экспериментального определения времени жизни капли при разных температурах перегретой поверхности подложки рассчитывают энергию активации исследуемого процесса и предэкспоненциальный множитель в классическом уравнении Аррениуса, что позволяет оценивать значения констант скорости испарения капли во всем интервале температур перегрева поверхности твердого тела.

Список литературы

1. 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. – 1965. – Вып. 62. – С. 78–83.
O plenochnom kipeanii zhidkosti v sferoidalnom sostoyanii pri svobodnom rastekanii po poverkhnosti (Concerning the Film Boiling in Spheroidal State During Free Liquid 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.
2. Полищук Д. И. Испарение и горение капель некоторых органических жидкостей / Д. И. Полищук // Труды ОГУ. – 1960. – Вып. 7. – Т. 150. – 1960. – С. 33–37. – (Серия «Физические науки»)
Polishchuk D. I. Ispareniiye i goreniiye kapel nekotorykh organicheskikh zhidkostey (Evaporation and Combustion of Droplets of Some Organic Liquids) / D. I. Polishchuk // Trudy OGU. – 1960. – Вып. 7. – Т. 150. – 1960. – С. 33–37. – (Seriya "Fizicheskiiye nauki")
3. Федосеев В. А. Кинетика испарения капель жидкости / В. А. Федосеев // Труды ОГУ. – 1960. – Вып. 7. – Т. 150. – 1960. – С. 27–31. – (Серия «Физические науки»)
Fedoseyev V. A. Kinetika ispareniiya kapel zhidkosti (Kinetics of Liquid Droplets Evaporation) / V. A. Fedoseyev // Trudy OGU. – 1960. – Вып. 7. – Т. 150. – 1960. – С. 27–31. – (Seriya "Fizicheskiiye nauki").
4. 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 Liquid Fuel Droplets Evaporation) / S. Ye. Selivanov, M. I. Kulik // Vestnik KHNADU. – 2011. – Вып. 52. – С. 105–109.
5. Плетнева Н. А. Закономерности испарения капель жидкостей в сфероидальном состоянии / Н. А. Плетнева, П. А. Ребиндер // ЖФХ. – 1946. – Вып. 9. – Т. 20. – 1946. – С. 961–972.
Pletneva N. A. Zakonomernosti ispareniiya kapel zhidkostey v sferoidalnom sostoyanii (The Mechanism of Liquid Droplets Evaporation in Spheroidal State) / N. A. Pletneva, P. A. Rebinder // ZHFKH. – 1946. – Вып. 9. – Т. 20. – 1946. – С. 961–972.
6. Кругляков П. М. Физическая и коллоидная химия: уч. пособ. / П. М. Кругляков, Т. Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.
Kruglyakov P. M. Fizicheskaya i kolloidnaya khimiya: uch. posob. (Physical and Colloid Chemistry: Study Guide) / P. M. Kruglyakov, T. N. Khaskova. – M.: Vyssh. shk., 2005. – 319 s.

7. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов / В. В. Ерёмин, С. И. Картов, И. А. Успенская. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с. – (Серия «Классический университетский учебник»).

Osnovy fizicheskoy khimii. Teoriya i zadachi: ucheb. posobiye dlya vuzov (Fundamentals of Physical Chemistry. Theory and Problems: College Textbook) / V. V. Yeremin, S. I. Kartov, I. A. Uspenskaya. – М.: Ekzamen, 2005. – 480 s. – (Seriya "Klassicheskiy universitetskiy uchebnik").

8. Краткий справочник физико-химических величин / под. ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – Изд. 8-е, перераб. – Химия, 1983. – 232 с.

Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin (Quick Reference Book on Physical and Chemical Values) / pod red. A. A. Ravdelya i A. M. Ponomarevoy. – Izd. 8, pererab. – Khimiya, 1983. – 232 s.

Рецензент: канд. хім. наук, доц. А. П. Карпинець, АДІ ДонНТУ

Стаття надійшла до редакції: 01.10.2013