

О.К. КОПІЙКА, В.В. КАЛІНЧАК, О.С. ЧЕРНЕНКО

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65082; e-mail: teplophys@onu.edu.ua)**ВИПАРОВУВАННЯ КРАПЕЛЬ
БІНАРНИХ СУМІШЕЙ НИЖЧИХ
ОДНОАТОМНИХ СПИРТІВ У НАГРІТОМУ ПОВІТРІ**

УДК 536.423

Представлені результати дослідження процесу випаровування одиночних крапель нижчих спиртів – етанолу, бутанолу та їх бінарних сумішей з початковим розміром крапель 1,5–2,5 мм у нагрітому повітрі при атмосферному тиску. Показано, що друга точка перегину на часовій залежності температури і квадрата діаметра дозволяє розділити час випаровування на дві стадії: 1) одночасне випаровування обох спиртів з переважним вмістом більш летючого спирту та 2) стадії випаровування важколетючого спирту. Термопара, що в умовах експерименту нагрівалася в печі, приводила до зменшення часу випаровування краплі і збільшення стаціонарної температури випаровування краплі. При температурах повітря, вищих за температуру кипіння рідинного палива різниця між температурами газового середовища і поверхні краплі, що випаровується, лінійно залежить від температури газового середовища. Запропоновано формулу для розрахунку в нагрітому повітрі температури випаровування краплі бінарного розчину, що дозволяє оцінити температуру, при якій починається квазістаціонарне випаровування краплі з малою швидкістю збільшення температури. При розрахунках використовувалася температурна залежність питомої теплоти пароутворення та відмінність числа Льюїса від одиниці. Наголошується на необхідності врахування теплової Стефана в фізико-математичному моделюванні.

Ключові слова: випаровування, спирти, розчин, крапля, термопара.

1. Вступ

Швидкість випаровування краплі бінарного розчину, яка складається з двох різних рідких компонентів, не є сталою і буде змінюватися в часі. Кожний з компонентів випаровується з різною швидкістю. Це явище називається “вибірковим випаровуванням” [1], при якому більш летючий компо-

нент випаровується швидше, оскільки має вищий тиск насиченої пари біля поверхні краплі. В процесі випаровування такої краплі відбувається зміна її складу. В останні десятиліття для визначення концентрації компонентів при випаровуванні крапель використовують зміну геометрії краплі, яка лежить на деякій поверхні [1–3]. Однією із характерних величин є контактний кут – кут границі краплі і поверхні, який визначається поверхневими натягами на межах поділу контактуючих фаз. Однак, в таких дослідженнях важливим фактором є стан поверхні, на якій розміщується крапля. Так, в [4] показано, що випаровування сидячих крапель на сухій і змащеній змазкою поверхнях якісно відрізняються, що проявляється в різних швидко-

Цитування: Копійка О.К., Калінчак В.В., Черненко О.С. Випаровування крапель бінарних сумішей нижчих одноатомних спиртів у нагрітому повітрі. *Укр. фіз. журн.* **68**, № 10, 662 (2023).

Citation: Kopyyka O.K., Kalinchak V.V., Chernenko A.S. Evaporation of droplets of binary mixtures of lower monohydric alcohols in heated air. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 10, 660 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpe68.10.660>.

стях зміни геометричних параметрів краплі (гребня змочування і висоти).

В ролі бінарних розчинів, як об'єктів таких досліджень, часто використовуються розчини води та спиртів (етанолу, метанолу, бутанолу) [5–8], різних спиртів (ізопропанолу та бутанолу) [9].

Так, у випадку бінарних сумішей води та етанолу [3] ідентифіковано три стадії з різними характеристиками змочування. Більш летючий компонент повністю випаровується на першій стадії, тоді як менш летючий компонент випаровується переважно на останній стадії.

Актуальність таких досліджень пов'язано з різними технологічними процесами та ситуаціями в реальному житті, де застосовується змочування краплями та висихання поверхні. Наприклад, струменевий друк [10], розпилення пестицидів з додаванням спирту на листі [11], медичній діагностиці [12].

Однак, переважна кількість досліджень випаровування крапель різних рідин та їх сумішей проводиться при кімнатній температурі [13–17]. Це дозволяє дуже ретельно дослідити внесок різних чинників (конвекції, складу суміші, домішок, підкладки чи підвісу, лазерного випромінювання, тощо) на цей процес, адже, зазвичай, швидкості випаровування при невисоких температурах невисокі і немає необхідності в ускладненні лабораторного обладнання для термостатування.

Випаровування крапель при підвищених температурах цікаве з огляду, в першу чергу, на прямий зв'язок з процесами займання та горіння [18–20]. В процесах горіння крапель однокомпонентного рідинного палива зазвичай приймається, що температура краплі практично дорівнює температурі його кипіння.

Дослідження випаровування крапель моно- та багатоконпонентних палив залишається актуальною задачею. Найбільш повно представлені основні існуючі теоретичні моделі випаровування крапель в огляді Сажина [17]. Вони базуються на аналітичному розв'язку рівняння дифузії ззовні та всередині краплі рідини. При описі теплообміну і випаровування крапель, наприклад, додекану [17, С. 133–137] з діаметрами до 10 мкм в нагрітому середовищі (при 30 атм) показано, що краплі випаровувалися до моменту виходу температури на стаціонарне значення. Для більш великих, наприклад, міліметрових, крапель розрахунки не наво-

дилися. Також при визначенні масової частки парів рідини не враховується залежність молярної маси газової суміші від її температури і складу.

При дослідженні випаровування крапель води діаметром 1–3 мм в повітрі з температурою 500–1000 К [21] показано, що температури поверхні і в середині краплі суттєво нижчі за температуру кипіння. Відмічається вплив термопари (спай в 10 разів менший за характерний розмір краплі) на зменшення часу випаровування на 3,5%. Дослідження випаровування крапель води на термопарі показали, що температурне поле краплі в основному формується на початковій ділянці нагріву, коли температура в центрі та на її поверхні виходять на деяке постійне значення.

В роботі [22] на прикладі випаровування краплі бінарного розчину *n*-гептану та *n*-декану показано зміну нахилу часової залежності квадрата її діаметра, що пов'язано з випаровуванням з краплі *n*-гептану. Автори [23] розраховували вплив діаметра термопари (до 100 мкм) на часову залежність температури краплі *n*-додекану, що випаровується в нагрітому повітрі. Швидкість нагрівання краплі і стаціонарна температура випаровування зменшується зі збільшенням діаметра термопари, оскільки відтік тепла за рахунок теплопровідності через термопару збільшується зі збільшенням діаметра термопари. Для порівняння з чисельними розрахунками використовувалася модель випаровування Абрамзона і Сірігнано [17]. Показано, що на початку випаровування температури на поверхні і в центрі відрізняються на 90 К. Завдяки циркуляції всередині краплі при прогріванні краплі до стаціонарної температури випаровування температурний градієнт зникає. Саме в цей час починає діяти d^2 закон (закон Срезневського).

В роботі [24] наведено результати порівняння експериментальних даних та значень швидкості випаровування крапель води, обчислених за допомогою класичних дифузійних та кінетичних моделей випаровування, а також традиційного підходу, заснованого на емпіричних виразах $Nu = f(Pr, Re)$. При помірних значеннях температури (менше 600 К) швидкості випаровування, що задовільно узгоджуються з експериментальними (відмінність не перевищує 15%). При температурі понад 1000 К значення швидкості випаровування різняться в кілька разів.

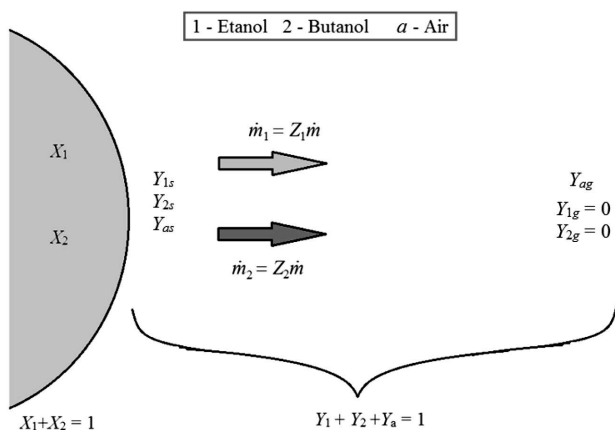


Рис. 1. Схема системи “крапля розчину – повітря”: X – масова частка в краплі, Y – масова частка в повітрі, Z – частка в загальному масовому потоці випаровування

Автори [25] проводять чисельне моделювання нагрівання одиночної краплі (діаметром 10–100 мкм), що складається з трикомпонентного замінника гасу, в нерухомому нагрітому середовищі (500–2000 К) при тиску від 0,3 до 10 атм. Дослідження часових залежностей температури та квадрата діаметра дозволило проаналізувати часи самозаймання та випаровування краплі. Чисте випаровування переважно залежить від температури газу.

Автори [26] на основі моделі Максвелла–Фукса проводять порівняння двох моделей випаровування краплі. Стара модель розглядає теплообмін краплі з довкіллям за класичним законом Ньютона–Ріхмана. У новій моделі коефіцієнт теплообміну враховує нестационарність теплообміну та вплив на нього випаровування. Чисельні результати наведені для декількох первинних еталонних вуглеводнів (н-гептану, н-декану, н-додекану та н-тетрадекану) при температурі газу від 400 до 1500 К і тиск від 1 до 40 МПа. Незважаючи на те, що на думку авторів нова модель забезпечує більш реалістичні характерні часи нагрівання та випаровування крапель, отримані результати містять низку недоліків. Так, оцінка температури краплі проводилася через наближене трансцендентне рівняння, яке справедливе за невисоких температур поверхні краплі і, отже, температурах навколишнього газу. Це призводило до того, що в розрахунках температура поверхні краплі при випаровуванні нагрітому повітрі починає перевищувати температуру кипіння. Також для за-

значених вуглеводнів у нагрітому повітрі можливе виникнення самозаймання, на що автори не звернули увагу.

Спирти знайшли широке використання в двигунах внутрішнього згоряння в ролі домішок до дизельного палива чи бензину [27–28]. Хоча частіше це є нижчі спирти, такі як метанол і етанол, але інші спирти, такі як пропанол, н-бутанол і 1-пентанол, є частиною наступного покоління біопалива. Вважається, що вони забезпечують кращі властивості палива, ніж нижчі спирти.

Метою даного дослідження є визначення особливостей випаровування бінарних розчинів одноатомних спиртів при підвищених температурах, як попередньої стадії займання в нагрітих камерах.

В ролі об’єктів дослідження будемо розглядати краплі етанолу та бутанолу та їх сумішей в нерухомому нагрітому повітрі. Краплі розміщувалися на термопарі і розміщувалася в печі.

2. Масообмін краплі

Розглянемо сферичну краплю бінарного розчину радіусом r_s , який більше довжини вільного пробігу молекул в газовій фазі, що оточує краплю (рис. 1). Приймемо, що випаровування (пароутворення з поверхні краплі) кожного компонента відбувається незалежно один від одного з утворенням насиченого шару. В цьому шарі, крім компонентів бінарної суміші, присутнє і повітря. Тоді $Y_{1s} + Y_{2s} + Y_{as} = 1$, де $Y_i = \rho_i / \rho_g$ – масова частка компонента в газовій фазі. Тут індекси: 1 – етанол, 2 – бутанол, a – повітря, s – поверхня, ρ_i – парціальна густина i -го компонента, ρ_g – середня густина суміші.

Швидкість стефанівської течії u на відстані r від центра краплі в припущенні рівності коефіцієнтів дифузії компонентів у газовій суміші може бути виражена через швидкість випаровування краплі \dot{m} : $4\pi r^2 \rho_g u = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}$.

Масові і теплові потоки в газовій фазі через будь-яку сферичну поверхню радіуса $r > r_s$ з врахуванням стефанівської течії [17, 29] представимо у вигляді:

$$\dot{m}_i = -4\pi r^2 D_{gi} \rho_g \frac{dY_i}{dr} + 4\pi r^2 u \rho_g Y_i, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= -4\pi r^2 \lambda_g \frac{dT}{dr} + 4\pi r^2 u \rho_g c_{pg} T = \\ &= \sum_i \dot{m}_i L_i + 4\pi r_s^2 u_s \rho_{gs} c_{pg} T_s. \end{aligned} \quad (2)$$

Тут і далі індекс i вказує на величини, що відносяться до i -ї компоненти паливної суміші, $\dot{m}_i = -dm_i/dt$ – масовий потік компоненти, тобто швидкість її випаровування, D_{gi} – коефіцієнт дифузії парів у навколишньому середовищі, ρ_g – густина газової суміші, λ_g, c_{pg} – коефіцієнт теплопровідності і питома теплоємність газової суміші при сталому тиску, T, Y_i – температура газової суміші і частка i -го компонента на відстані r від центра краплі, L_i – питома теплота пароутворення i -го компонента.

Масовий потік i -ї компоненти від поверхні краплі пов'язаний з загальною швидкістю випаровування краплі $\dot{m}_i = Z_i \dot{m}$, де Z_i – частка масового потоку i -го компонента в загальному масовому потоці. Тоді після інтегрування (1) з наступними граничними умовами ($r = r_s, Y_i = Y_{is}, r \rightarrow \infty, Y_{ig} = 0$) отримуємо, що масова швидкість випаровування краплі діаметром $d = 2r_s$ дорівнює:

$$\dot{m} = 2\pi d \frac{\text{Sh}}{2} D_{gi} \rho_g \ln(1 + B_i), \quad B_i = \frac{Y_{is}}{Z_i - Y_{is}}, \quad (3)$$

де B_i – число Сполдінга для масообміну, Sh – число Шервуда. В тому числі для i -ї компоненти суміші:

$$\dot{m}_i = 2\pi d \frac{\text{Sh}}{2} D_{gi} \rho_g Z_i \ln(1 + B_i). \quad (4)$$

В результаті розмір краплі зменшується згідно з рівнянням:

$$-\frac{d(d)}{dt} = \frac{4}{d} \frac{\text{Sh}}{2} \frac{D_{gi} \rho_g}{\rho_L} \ln(1 + B_i), \quad (5)$$

$$\dot{m} = -\frac{d(\pi \rho_L d^3 / 6)}{dt}, \quad d(t=0) = d_0.$$

Тут ρ_L – густина краплі. Значення масової швидкості випаровування і швидкість зміни діаметра краплі не повинна залежати від вибору в записі (3) та (5) i -ї компоненти. У припущенні рівності коефіцієнтів дифузії компонентів у газовій фазі ($D_{g1} \approx D_{g2}$) це означає сталість числа Сполдінга $B_1 \approx B_2$. Ця рівність дозволяє отримати, що масові потоки компонент від краплі співвідносяться як їх масові концентрації насичених парів: $\dot{m}_1/\dot{m}_2 = Z_1/Z_2 = Y_{1s}/Y_{2s}$. З урахуванням $Z_1 + Z_2 = 1$ маємо

$$Z_i = \frac{Y_{is}}{Y_{1s} + Y_{2s}}. \quad (6)$$

Згідно з законом Дальтона $p'_1 + p'_2 + p'_a = P_0$, рівняння стану ідеального газу $\rho_i = \frac{\mu_i p'_i}{RT}$ та закону Рауля $p'_{is} = X_{\nu i} p_{is}$ масові частки спиртів в суміші біля поверхні краплі пропорційна мольній частці $X_{\nu i}$ компонента в розчині, парціальному тиску насичених парів чистого компонента p_{is} і відношенню молярних мас компонента μ_i і газової суміші при поверхні краплі $\bar{\mu}_{gs}$:

$$Y_{is} = \frac{\rho_i}{\rho_g} = X_{\nu i} \frac{\mu_i p_{is}}{\bar{\mu}_{gs} P_0} = X_{\nu i} \frac{\mu_i p_{is}}{\mu_1 X_{\nu 1} p_{1s} + \mu_2 X_{\nu 2} p_{2s} + \mu_a (P_0 - p'_1 - p'_2)}. \quad (7)$$

Тут μ_i – молярна маса i -го компонента, $P_0 = 10^5$ Па – атмосферний тиск, p'_i – парціальний тиск i -го компонента над поверхнею розчину, X_i і $X_{\nu i}$ – масова і молярна частка компонента в краплі бінарного розчину:

$$X_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2}, \quad X_1 + X_2 = 1,$$

$$X_{\nu i} = \frac{X_i / \mu_i}{X_1 / \mu_1 + X_2 / \mu_2}.$$

Спільний розв'язок рівнянь (7) для двох компонент дозволяє отримати скоригований вираз для концентрації насиченої пари біля поверхні краплі у вигляді:

$$Y_{is} = X_{\nu i} \frac{\mu_i p_{is}}{\mu_a (1 + k_a) P_0}, \quad (8)$$

$$k_a = X_{\nu 1} \frac{\mu_1 p_{1s}}{\mu_a P_0} \left(1 - \frac{\mu_a}{\mu_1}\right) + X_{\nu 2} \frac{\mu_2 p_{2s}}{\mu_a P_0} \left(1 - \frac{\mu_a}{\mu_2}\right).$$

Тут поправка k_a збільшується (зменшується) пропорційно різниці молярних мас компонент і повітря. Так, для випадку випаровування індивідуальної рідини ($X_{\nu 1} = 0$ чи $X_{\nu 2} = 0$) при низьких температурах повітря ($p_{1s} \ll P_0$) маємо $k_a \approx 0$ і молярна маса суміші дорівнює молярній масі повітря, що видно з порівняння (7) та (8). При високих температурах ($p_{1s} \approx P_0$) маємо $1 + k_a \approx \mu_1 / \mu_a$ і молярна маса суміші близька до молярної маси парів.

При знаходженні краплі в нагрітому газовому середовищі необхідно враховувати температурну залежність теплоти пароутворення. З похибкою до 2% цю залежність можна визначити згідно з формулою Ватсона [30], яку в температурному інтер-

валі від 0 °С до температури кипіння рідини можна лінійно апроксимувати [29]:

$$L_T = L_{T_0} \left(\frac{T_{cr} - T}{T_{cr} - T_0} \right)^{0,38} \approx L_{T_0} - A(T - T_0), \quad A = \frac{0,38L_{T_0}}{T_{cr} - T_0}, \quad (9)$$

де T_{cr} – критична температура рідини, К, T_0 – деяка характерна температура.

Для етанолу $L_{273} = 951$ кДж/кг, $T_{cr} = 514$ К. Для бутанол-1 $L_{273} = 736$ кДж/кг, $T_{cr} = 563$ К. На необхідність врахування цієї температурної залежності вказує відмінність на 13% і 30 % теплоти випаровування при 273 К і температурі кипіння, відповідно, етанолу і бутанолу.

Використовуючи (9) в законі Клаузіуса–Клапейрона в диференціальній формі температурна залежність тиску насиченої пари p_{is} над поверхнею чистої рідини приймає вигляд [29]:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(L_{T_0} - A(T - T_0))\mu}{RT^2} p, \\ p_{is} = P_0 \exp \left[\frac{L_{T_0} \mu_i}{R} \left(\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_s} \right) \right] \left(\frac{T_s}{T_{bi}} \right)^{-\frac{A_i \mu_i}{R}} \times \\ \times \exp \left[\frac{A_i \mu_i T_0}{R} \left(\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_s} \right) \right]. \quad (10)$$

де T_{bi} – температура кипіння i -го компонента, T_s – температура поверхні краплі.

Таким чином, в (10) на відміну від звичайної експоненціальної температурної залежності (отримується при сталій теплоті пароутворення)

$$p_{is} = P_0 \exp \left[\frac{L \mu_i}{R} \left(\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_s} \right) \right] \quad (11)$$

маємо поправочний множник, що враховує наявну температурну залежність питомої теплоти пароутворення. Можна прийняти, що $L_T(T)$ слабка температурна функція. А це дозволить не звертати на неї увагу при інтегруванні, і підставити її в (11). Таким чином, і формула (11) з врахуванням $L_T(T)$, і формула (10) доволі точно (з похибкою менше 10%) узгоджується з емпіричними залежностями [31]

$$\lg p_s = 7,81 - 1919/(T - 21)$$

і

$$\lg p_s = 8,72 - 2265/(T + 7)$$

для етанолу і бутанолу-1, відповідно, де p_s визначається в кПа.

666

3. Теплообмін краплі

Крапля бінарного розчину підвищувалася на термомарі. Температура краплі (якщо припустити, що вона не відрізняється від середньої температури краплі) змінюється і досягає стаціонарного значення згідно з диференціальним рівнянням:

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 \rho_L c_L \frac{dT_s}{dt} = \lambda_g 4\pi r^2 \left. \frac{\partial T_g}{\partial r} \right|_{r=r_s} - L_1 \dot{m}_1 - L_2 \dot{m}_2 + N Q_m, \quad T_s(0) = T_b. \quad (12)$$

Перший доданок в правій частині описує тепловий потік, що надходить до поверхні краплі від навколишнього середовища, а другий – тепло, що йде на випаровування краплі, третій – тепло, що надходить по електродах термомарі ($N = 2$). Для визначення градієнта температури газу біля поверхні краплі необхідно розв'язати рівняння теплопровідності в газовій фазі з врахуванням степенівської течії з граничними умовами на поверхні краплі та на границі приведеної плівки:

$$\frac{d}{dr} \left(4\pi r^2 \lambda_g \frac{dT_g}{dr} \right) = \frac{d}{dr} (4\pi r^2 u \rho_g c_{pg} T_g). \quad (13)$$

$$r = r_s, \quad T_g = T_s, \quad r = r_f, \quad T_g = T_{g\infty}.$$

де λ_g – коефіцієнт теплопровідності газу, Вт/(м·К); T_g – температура газу, К, r_f – радіус приведеної плівки.

Для визначення в рамках квазістаціонарної теплової моделі масової швидкості випаровування в першому наближенні приймається умова на поверхні краплі: кількість тепла, що надходить з навколишнього середовища до краплі, йде на випаровування:

$$L_1 \dot{m}_1 + L_2 \dot{m}_2 = \lambda_g 4\pi r^2 \left. \frac{dT_g}{dr} \right|_{r=r_s}. \quad (14)$$

Подвійне інтегрування (13) від r_s до r з урахуванням (14) дає вираз для масової швидкості випаровування:

$$\dot{m} = \frac{4\pi r_s \lambda_g}{c_{pg} (1 - r_s/r_f)} \ln \left(1 + \frac{c_{pg} (T_{g\infty} - T_{gs})}{L_1 Z_1 + L_2 Z_2} \right). \quad (15)$$

Тоді тепловий потік, що надходить з навколишнього середовища на краплю, визначається як

$$\lambda_g 4\pi r^2 \left. \frac{dT_g}{dr} \right|_{r=r_s} = 4\pi r_s^2 \frac{\lambda_g \text{Nu}}{2r_s} \frac{L_1 Z_1 + L_2 Z_2}{c_{pg}} \times$$

$$\times \ln \left(1 + \frac{c_{pg}(T_{g\infty} - T_s)}{L_1 Z_1 + L_2 Z_2} \right),$$

де $Nu = 2/(1 - r_s/r_f)$ – критерій Нуссельта.

Саме в подібному вигляді описують теплообмін краплі при випаровуванні індивідуальної рідини [17]. Тоді зміна температури (12) сферичної краплі бінарного розчину в процесі її випаровування в газовому середовищі відбувається відповідно до рівняння:

$$\rho_L c_L \pi \frac{d^3}{6} \frac{dT_s}{dt} = \pi d^2 \frac{\lambda_g Nu}{d} \frac{L_1 Z_1 + L_2 Z_2}{c_{pg}} \times \ln \left(1 + \frac{c_{pg}(T_{g\infty} - T_s)}{L_1 Z_1 + L_2 Z_2} \right) - \sum_i L_i \dot{m}_i + N Q_m. \quad (16)$$

$$T_s(t=0) = T_{s0}.$$

Для оцінки теплообміну через електроди термопари можна розглянути диференціальне рівняння теплопровідності довгого тонкого циліндра з одночасним конвективним теплообміном:

$$\lambda_m \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{2\alpha}{r_B} (T - T_{g\infty}), \quad \alpha = \frac{\lambda_g Nu_m}{2r_m},$$

$$T(x=0) = T_s, \quad T(x=\infty) = T_{g\infty},$$

де r_m – радіус нитки, x – відстань від даного поперечного перетину нитки до краплі, через λ_m – теплопровідність матеріалу нитки, Nu_m – критерій Нуссельта (прийнято $Nu_m = 0,5$).

Кількість тепла, що надходить до краплі через термоелектрод за одиницю часу, знаходиться як:

$$Q_m = \pi r_B^2 \lambda_m \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = \pi r_B \lambda_B \sqrt{\frac{2\alpha r_B}{\lambda_B}} (T_{g\infty} - T_s).$$

Термопара була К типу: хромель-алюмелева (при 20 °С теплопровідність обох сплавів $\lambda_m = 17,6$ Вт/(м·К)) діаметром 200 мкм.

Всередині приведеної плівки для коефіцієнтів дифузії компонентів, густини і коефіцієнта теплопровідності газової суміші застосовувалися такі температурні залежності (T_g – температура навколишнього середовища):

$$D_{gi} = D_{gi0} \left(\frac{T_s + T_{g\infty}}{2T_0} \right)^{n_i}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_s + T_{g\infty}}{2T_0} \right)^{n_0},$$

$$\rho_g = \rho_{g0} \frac{2T_0}{T_s + T_{g\infty}}.$$

Густина та питома теплоємність краплі визначаються як

$$\rho_L = \left(\frac{X_1}{\rho_1} + \frac{X_2}{\rho_2} \right)^{-1}, \quad c_L = X_1 c_1 + X_2 c_2.$$

Відповідні величини для етанолу і бутанолу, як і питомі теплоти пароутворення, в інтервалі температур 273–473 К можна апроксимувати в залежності від температури краплі як [32]:

$$\rho_1 = 804 - 0,659(T - 273) - 2,66 \cdot 10^{-3}(T - 273)^2 \text{ кг/м}^3,$$

$$\rho_2 = 825 - 0,709(T - 273) - 1,42 \cdot 10^{-3}(T - 273)^2 \text{ кг/м}^3,$$

$$c_1 = 2270 - 5,44(T - 273) + 4,89 \cdot 10^{-2}(T - 273)^2 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)},$$

$$c_2 = 2200 + 7,09(T - 273) + 3,16 \cdot 10^{-2}(T - 273)^2 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}.$$

Система рівнянь (5), (16) розв’язувалася чисельно з використанням методу кінцевих різниць. Інші параметри для розрахунку: $D_{g10} = 10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{g20} = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, $\rho_{g0} = 1,29 \text{ кг/м}^3$, $\lambda_{g0} = 0,0224 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, $T_{b1} = 351 \text{ К}$, $T_{b2} = 391 \text{ К}$, $n_i = 1,75$, $n_0 = 0,75$.

В асимптоті, коли концентрація однієї з компонент суміші бралася рівною нулю, модель дозволяє отримати картину випаровування однокомпонентного палива.

4. Аналіз чисельних результатів

Результати розв’язку системи (5), (16) для випаровування крапель бінарної (50/50%) суміші етанолу і бутанолу (початковий діаметр 1,4 мм) наведені на рис. 2. Температура випаровування краплі бінарного розчину не залишається сталою. Саме на температурній залежності, а не на часовій залежності діаметра, проявляються відмінності випаровування крапель однокомпонентного рідинного палива і бінарних розчинів.

Аналіз проводився з та без врахування впливу термоелектродів. Кінець залежності на кривій 1 позначений пунктиром з огляду на те, що по мірі випаровування мінімальний розмір краплі не може бути меншим за розмір спаю термопари. Видно, що додатковий тепловідвід тепла через термопару впливає на швидкість протікання процесу. Однак, основні особливості не змінюються.

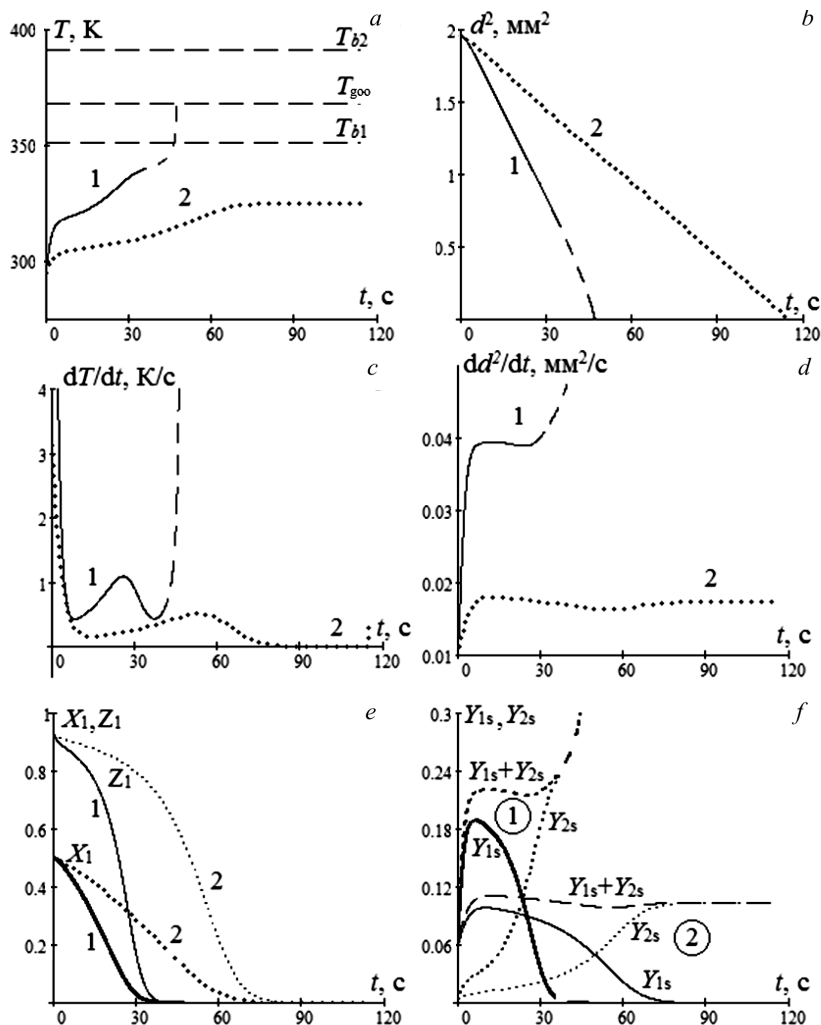


Рис. 2. Кінетика випаровування крапель бінарного розчину етанолу та бутанолу (50/50 мас.%) (крива 1 – крапля на термопарі, крива 2 – вільна крапля) в повітрі з температурою $T_{g\infty} = 368$ К: *a* – температура краплі, *b* – квадрат діаметра краплі, *c* – часова похідна температури краплі, *d* – часова похідна квадрата діаметра краплі, *e* – масова частка етанолу в розчині X_1 і частка масового потоку етанолу в загальному масовому потоці при випаровуванні X_1 ; *f* – поверхневі концентрації насиченого пару етанолу (індекс 1) та бутанолу (індекс 2). Початкова температура краплі 295 К, діаметр 1,4 мм

Так, на часовій залежності температури і квадрата діаметра маємо по дві точки перегину (рис. 2, *a-d*), положення яких в часі відповідають одна одній. Екстремуми на часовій залежності dd^2/dt слабо виражені: константа випаровування залишається практично сталою навіть для бінарного розчину. Для в'яснення причин їх виникнення необхідно розглянути поведінку в часі складу краплі та складу газової суміші (рис. 2, *e-f*).

При початковому рівному вмісті в краплі етанолу та бутанолу (рис. 2, *e*) на початковому етапі

випаровування біля поверхні краплі пара в основному складаються з етанолу (рис. 2, *f*), кількість якої по мірі підвищення температури краплі з часом збільшується. Дія двох протилежних процесів (підвищення температури і зменшення вмісту етанолу в краплі) приводить до досягнення поверхневої концентрації етанолу (Y_{1s}) максимального значення. Саме це і являється причиною виникнення першої точки перегину на $T(t)$.

Друга точка перегину пов'язана з підвищенням концентрації бутанолу в приповерхневому шарі і

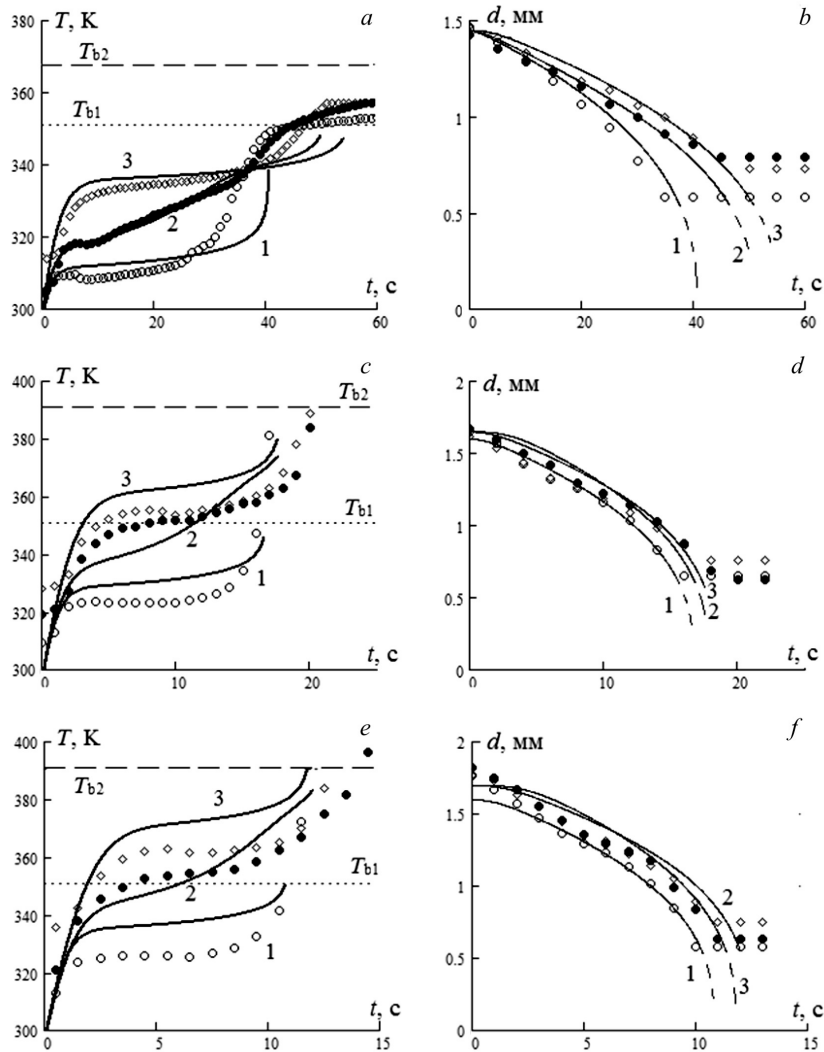


Рис. 3. Кінетика випаровування крапель етанолу (○), бінарного розчину етанолу 50/50 мас.% (●) та бутанолу (◇) у вигляді часових залежностей температури та діаметра в повітрі температури 368 К (а, б), 485 К (с, д) та 565 К (е, ф). Суцільні лінії – чисельний розрахунок з врахуванням тепловтрат через термопару, точки – експеримент

вирівнюванні її з концентрацією етанолу. Після цієї точки в поверхневому шарі пари складаються переважно з парів бутанолу.

5. Експериментальне дослідження випаровування крапель на термопарі

Крапля підвішувалася на хромель-алюмелевій термопарі з товщиною термоелектродів в 200 мкм. За допомогою спеціального механізму вводилася

через отвір в верхній частині всередину горизонтально розташованої герметичної пічки, в якій підтримувалася стала температура нагрітого повітря. Через прозору бокову стінку піч освітлювалася білим світлом з метою утворення контрастного зображення краплі веб-камерою через іншу бокову сторону печі. Таким чином, крапля виглядала темною на світлому фоні. Цифрова обробка зображень дозволила отримати залежність діаметра краплі в часі. Покази термопарі записувалися за

допомогою мультиметра Picotest300 з частотою 5 значень в секунду.

Досліди проводилися при трьох різних температурах повітря: 368, 485 та 565 К (рис. 3). Температури самозаймання в повітрі для етанолу та бутанолу 677 та 613 К, відповідно. В кожному з випадків температура крапель не перевищує температури кипіння важко летючого компонента (температури кипіння етанолу 351 К, бутанолу 391 К). При наближенні розміру краплі до розміру спаю термопари покази термопари наближаються до температури нагрітого середовища. Крім того, при цьому залишки бутанолу на спаї при меншій температурі повітря випаровуються дуже повільно. Тому діаметри крапель після закінчення випаровування на рис. 2, *b* істотно відрізняються.

На рис. 2 видно, що в рамках даної моделі стаціонарна температура краплі на термопарі більша за таке саме значення, але без термопари. Цей результат є протилежним до результатів роботи [23]. Однак, в роботі [23] крапля підвішувалася на холодний спай термопари і вводилася в піч. Електроди термопари не встигали суттєво нагрітися, тому через термопару тепло відводилося.

В даних дослідженнях краплі певного складу також підвішувалися на термопарі і вводилися в нагріту піч. Однак, відразу після закінчення випаровування першої краплі термопара виводилася з печі і на спай навішувалася наступна крапля. І так відбувалося декілька разів. Таким чином, залежності для першої краплі завжди істотно відрізнялися від наступних, які повторювалися. Це пов'язано з тим, що в першому досліді електроди термопари поблизу краплі поступово нагрівалися майже до температури середовища. В подальших дослідях термоелектроди були вже нагріті і через них на краплю надходило тепло. В модель (5), (16) було закладено саме наявність нагрітих електродів термопари.

Наявність в розчині важко летючого спирту призводить до того, що з підвищенням температури газового середовища температура краплі при випаровуванні наближається до температури кипіння легколетючого спирту і переважає її лише при суттєвому зменшенні його вмісту в розчині.

Температура краплі бінарного розчину етанолу і бутанолу монотонно змінюється від температури випаровування чистого етанолу до температури випаровування чистого бутанолу. Однак можна

виділити окремо стадію нагрівання краплі і наступну стадію з значно меншою швидкістю зміни температури. Ця зміна пов'язана зі зміною складу краплі. Температура випаровування краплі бінарного розчину ближче до температури випаровування важко летючого компонента.

Зміна ж діаметра краплі в межах похибки експерименту практично не відрізняється.

6. Аналітична оцінка температури краплі однокомпонентного палива

Для визначення стаціонарної температури поверхні краплі при випаровуванні достатньо прирівняти праву частину (16) нулю, без врахування теплообміну через електроди термопари. В результаті отримаємо рівняння для її визначення:

$$\ln \left(1 + \frac{c_{pg} (T_{g\infty} - T_s)}{L_1 Z_1 + L_2 Z_2} \right) = \frac{Sh}{Nu} Le \ln \left(\frac{1}{1 - (Y_{1s} + Y_{2s})} \right),$$

$$Z_i = \frac{Y_{is}}{Y_{1s} + Y_{2s}}.$$

Даний вираз також показує рівність масових швидкостей випаровування рідини за тепловою та дифузійною моделлю. Точний аналітичний розв'язок даного рівняння ускладнений експоненціальною температурною залежністю Y_s Ареніусівського типу. Однак це рівняння можна представити у вигляді залежності температури середовища від температури краплі:

$$T_{g\infty} = T_s + \frac{L_1 Z_1 + L_2 Z_2}{c_{pg}} \times \left(\left(\frac{1}{1 - Y_{1s} - Y_{2s}} \right)^{Le \frac{Sh}{Nu}} - 1 \right). \quad (17)$$

Числа Льюїса Le для етанолу і бутанолу, відповідно, 0,578 та 0,418. Відношення чисел Нуссельта та Шервуда залежить від рівня конвекції. Так, при плівковому обтіканні $Nu/Sh \approx 1$, а при невеликих швидкостях обдування $Nu/Sh \approx Le^m$, де $m = 0,33$.

На рис. 4, *a* наведена залежність T_s ($T_{g\infty}$). При підвищенні температури газового середовища температура випаровування краплі монотонно наближається до температури кипіння, але не переви-

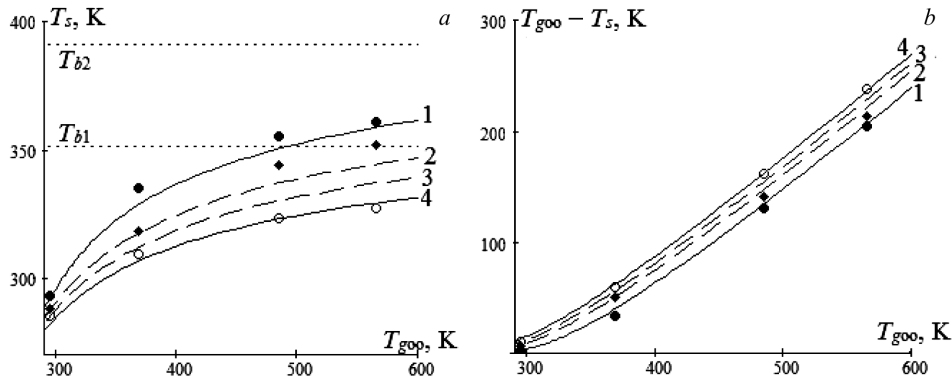


Рис. 4. Залежність стаціонарної температури краплі при випаровуванні від температури повітря. Розрахунок по ((16)): 1 – 100% бутанол; 2 – 75% бутанол + 25% етанол; 3 – 50% бутанол + 50% етанол; 4 – 100% етанол. Експеримент: ● – 100% бутанол, ◆ – 50% бутанол + 50% етанол, ○ – 100% етанол

Значення стаціонарної температури краплі T_s в К при її випаровуванні в нагрітому повітрі

Спирт	T_s , К	Чисельний розрахунок системи (6) і (17)		Розрахунок T_s по			Експеримент на ХА термопарі	
		без підвісу	з підвісом	(18)	(19)	(20)	T_s , К	$T_g - T_s$, К
Етанол	295	278	285	282	282	282	285	10
	368	299	312	307	308	307	309	59
	485	315	328	323	331	325	323	162
	565	321	336	329	343	332	327	238
Бутанол	295	291	293	292	292	292	293	2
	368	325	337	328	328	330	329	33
	485	346	363	351	358	351	355	130
	565	355	372	359	374	362	361	204
50% Етанол + + 50% Бутанол	295	282	287	285	285	285	288	7
	368	304	318	312	314	313	318	50
	485	319	334	330	338	332	339	146
	565	327	342	337	351	340	347	218

щупе її. Саме використання такого підходу дозволяє зробити таке обмеження.

Так, при низьких температурах навколишнього середовища $T_{g\infty} < T_b$ температура краплі мало відрізняється від температури навколишнього середовища $T_{g\infty} - T_s \ll T_{g\infty}$, а, отже, величина $c_{pg}(T_{g\infty} - T_s) \ll L_1Z_1 + L_2Z_2$ та $Y_{1s} + Y_{2s} \ll 1$. В цьому випадку вираз для визначення температури випаровування

$$\frac{c_{pg}(T_{g\infty} - T_s)}{L_1Z_1 + L_2Z_2} = \frac{Sh}{Nu} Le (Y_{1s} + Y_{2s}),$$

$$T_{g\infty} = T_s + \frac{L_1Z_1 + L_2Z_2}{c_{pg}} \frac{Sh}{Nu} Le (Y_{1s} + Y_{2s}). \tag{18}$$

Однак, вже при температурах середовища вище 500 К її використання приводить до значних похибок (див. таблицю). Адже при підвищенні температури сума $Y_{1s} + Y_{2s}$ наближається до 1 і вплив течії Стефана, що не враховано в (18), від поверхні краплі стає суттєвим. Загальна швидкість випаровування зростає, що і повинно приводити до зниження температури краплі.

Більш класичним є використання закону Ньютона-Ріхмана без врахування стефанівської течії. Тоді маємо рівняння для температури випаровування у вигляді:

$$\frac{c_{pg}(T_{g\infty} - T_s)}{L_1Z_1 + L_2Z_2} = \frac{Sh}{Nu} Le \ln \left(\frac{1}{1 - (Y_{1s} + Y_{2s})} \right).$$

$$T_{g\infty} = T_s + \frac{L_1 Z_1 + L_2 Z_2}{c_{pg}} \frac{Sh}{Nu} Le \times \ln \left(\frac{1}{1 - (Y_{1s} + Y_{2s})} \right). \quad (19)$$

Формула (17) дозволяє зробити оцінки температури випаровування і краплі бінарного розчину. Однак, як це показано на рис. 2–3, температура краплі не має явно вираженого плато. З даних на рис. 3 можна виділити температуру, при якій суттєво зменшується швидкість зміни температури: умовно перша точка перегину на залежності температури краплі від часу (точки \blacklozenge , рис. 3). Видно, що експериментальні значення цієї температури для суміші 50% етанолу та 50% бутанолу суттєво вище за розрахункові значення. Це пояснюється зміною складу краплі. Так, частка спирту при досягненні цієї точки перегину суттєво зменшується. Крива 2, що розрахована для 25% мольної частки етанолу, дає краще узгодження.

В роботі [33] на прикладі випаровування води показано, що різниця температур краплі і середовища лінійно залежить від температури середовища. На рис. 4, *b* наведені результати чисельного розв'язку рівняння (17) в такому ж вигляді. Так, лінійність залежності $T_{g\infty} - T_s$ від $T_{g\infty}$ спостерігається при температурах середовища, більших за температуру кипіння рідини $T_g > T_b$ (рис. 4, *b*).

В таблиці представлені розраховані значення температур випаровування крапель етанолу, бутанолу та їх розчину, які отримані з чисельного розв'язку системи (5), (16), розрахунку по формулах (17)–(19) та експериментально отримані значення. В цілому спостерігається добре узгодження для крапель монопалива. Для випадку випаровування крапель бінарних розчинів температури, при яких починається їх квазістаціонарне випаровування з малою швидкістю підвищення температури, на 5–10 К більше за розраховані.

В розглянутій моделі вплив теплопідводу через теропару підвищує стаціонарну температуру випаровування краплі на 5%. Експериментальне значення, як виявилось, лежить між двома значеннями, отриманих з чисельного розв'язку.

7. Висновки

Чисельне моделювання процесу випаровування краплі бікомпонентного палива в нагрітому (вище

температури кипіння найбільш леткого компонента) повітрі дозволило виявити деякі особливості в еволюції температури та квадрата діаметра краплі. Показано, що на них спостерігаються дві точки перегину, які пов'язані з конкурентними процесами змінами складу і підвищення температури краплі. Як і при випаровуванні краплі в повітрі кімнатної температури, весь етап випаровування краплі бінарного палива можна розділити на два етапи по другій точці перегину на часовій залежності температури краплі: 1) сумісне випаровування обох рідин з переважним внеском більш легкої речовини та 2) випаровування найменш легкої речовини.

Запропонована формула для аналітичного визначення температури краплі однокомпонентного рідинного палива та краплі бінарного розчину в нагрітому повітрі з врахуванням температурної залежності теплоти пароутворення та числа Льюїса.

Отримані результати будуть корисними при подальших дослідженнях випаровування та займання мультикомпонентних палив на основі дизельного палива, спирту (в тому числі біоспиртів) та біомастил. Варіюючи склад паливної суміші, можна впливати на основні характеристики процесів займання та горіння рідинних мультикомпонентних біопалив, і, як наслідок цього, мінімізувати витрату палива та покращувати екологічні показники продуктів згорання в двигунах внутрішнього згорання без внесення до них будь-яких конструктивних змін.

1. Chan Ho Jeong, Hyung Ju Lee, Chang Kyoung Choi, Seong Hyuk Lee. Review of the binary mixture droplet evaporation studies, *J. Mech. Sci. Technol.* **35**, 12 (2021).
2. D. Brutin, V. Starov. Recent advances in droplet wetting and evaporation. *Chem. Soc. Rev.*, **47** (2), 558 (2018).
3. P. Gurrula, S. Balusamy, S. Banerjee, K.C. Sahu. A review on the evaporation dynamics of sessile drops of binary mixtures: Challenges and opportunities. *Fluid Dynamics & Materials Processing*, **17** (2), 253 (2021).
4. M. Sharma, S.S. Mondal, P.K. Roy, K. Khare. Evaporation dynamics of pure and binary mixture, drops on dry and lubricant coated slippery surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.*, **569**, 244 (2020).
5. P. Chen, M. Toubal, J. Carlier, S. Harmand, B. Nongailard, M. Bigerelle. Binary sessile drops evaporation: IR and acoustic methods for alcohol concentration tracking at the interface and the surface. *Langmuir* **32** (38), 9836 (2016).

6. T. Ozturk, H.Y. Erbil. Simple model for diffusion-limited drop evaporation of binary liquids from physical properties of the components: Ethanol-water example. *Langmuir* **36**, 1357 (2020).
7. K. Sefiane, S. David, M.E.R. Shanahan. Wetting and evaporation of binary mixture drops. *J. Phys. Chem. B* **112**, 11317 (2008).
8. P. Gurralla, P. Katre, S. Balusamy, S. Banerjee, K.C. Sahu. Evaporation of ethanol-water sessile droplet of different compositions at an elevated substrate temperature. *Int. J. Heat Mass Tran.*, **145**, 118770 (2019).
9. A.A. Pahlavan, L. Yang, C.D. Bain, H.A. Stone. Evaporation of binary-mixture liquid droplets: The formation of picoliter pancakelike shapes. *Phys. Rev. Lett.* **127**, 024501 (2021).
10. E.L. Talbot, H.N. Yow, L. Yang, A. Berson, S.R. Biggs, C.D. Bain. Printing small dots from large drops. *ACS Appl. Mater. Inter.* **7** (6), 3782. (2015).
11. L. Urruty, M. Montury. Extraction in aqueous solutions by solid-phase microextraction. *J. Agric. Food Chem.* **44** (12), 3871 (1996).
12. L. Bahmani, M. Neysari, M. Maleki. The study of drying and pattern formation of whole human blood drops and the effect of thalassaemia and neonatal jaundice on the patterns. *Colloid Surface A*, **513**, 66 (2017).
13. G. Strotos, I. Malgarinos, N. Nikolopoulos, M. Gavaises. Predicting the evaporation rate of stationary droplets with the VOF methodology for a wide range of ambient temperature conditions. *Int. J. Therm Sci.* **109**, 253 (2016).
14. L.A. Bulavin, G.M. Verbinska, A.V. Brytan, Ya.O. Stepowyi. Model for evaporation of droplets of ideal alcohol solutions in diffusive and transient regimes. *Ukr. J. Phys.* **67** (8), 592 (2022).
15. O.V. Korobko, A.M. Brytan, G.M. Verbinska, D.A. Gavyushenko. Effect of ultraviolet radiation on evaporation of suspended alcohol droplets. *Ukr. J. Phys.* **60** (4), 318 (2019).
16. V.S. Savenko, G.M. Verbinska, L.A. Bulavin. Computer simulation of evaporation process of NaCl aqueous solution. *Ukr. J. Phys.* **61** (9), 812 (2019).
17. S. Sazhin. *Droplets and Sprays* (Springer Verlag, 2014).
18. A.K. Agarwal. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Prog. Energy Combust.* **33** (3), 233 (2007).
19. Q.S. Khan, S.W. Baek. Effects of high ambient pressure and temperature on the autoignition of blended fuel droplets. *Intern. Conf. on Energy and Environment (ICEE, 2006)*.
20. D. Segawa, T. Kadota, R. Kohama, H. Enomoto. Ignition of binary mixture droplets by a propagating laminar flame. *P Combust Inst.* **28**, 961 (2000).
21. R.S. Volkov, G.V. Kuznetsov, V.E. Nakoryakov, P.A. Strizhak. Experimental estimation of evaporation rates of water droplets in high-temperature gases. *J. Appl. Mech. Tech. Phy.* **58**, 889 (2017).
22. T. Kitano, J. Nishio, R. Kurose, S. Komori. Evaporation and combustion of multicomponent fuel droplets. *Fuel* **136**, 219 (2014).
23. T. Harada, H. Watanabe, Y. Suzuki, H. Kamata, Y. Matsushita, H. Aoki, T. Miura. A numerical investigation of evaporation characteristics of a fuel droplet suspended from a thermocouple. *Int. J. Heat Mass. Tran.*, **54** (1–3), 649 (2011).
24. O.V. Vysokomornaya, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak. Evaporation of water droplets in a high-temperature gaseous medium. *J. Engng. Phys. Thermophys.* **89**, 141 (2016).
25. D. Fredrich, A. Giusti. Numerical investigation of multi-component droplet evaporation and autoignition for aero-engine applications. *Combust. Flame* **241**, 112023 (2022).
26. S.M. Frolov, F.S. Frolov, B. Basara. Simple model of transient drop vaporization. *J. Russ. Laser Res.* **27** (6), 562 (2006).
27. I. Veza, M.F.M. Said, Z.A. Latiff. Progress of acetone-butanol-ethanol (ABE) as biofuel in gasoline and diesel engine: A review. *Fuel Processing Technology* **196**, 106179 (2019).
28. N. Yilmaz, E. Peri, A. Atmanli. Performance of biodiesel/higher alcohols blends in a diesel engine. *Int. J. Energy Res.* **40** (8), 1134. (2016).
29. О.С. Черненко, В.В. Калінчак, Д.С. Дараків, О.К. Копійка. Вплив підвісу на кінетику випаровування краплі рідкого палива. *Фізика аеродисперсних систем* **52**, 47 (2015).
30. K.M. Watson. Thermodynamics of the Liquid State. *Ind. Eng. Chem.* **35** (4), 398 (1943).
31. А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко, Г.Н. Кравчук. *Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средств их тушения* (Химия, 1990).
32. D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, 2004).
33. A. Vinogradov, O. Yakhno. Effect of droplets convective heating and their evaporation on the shielding properties of fire-fighting water curtain. *Вісник НТУУ "КПІ". Серія машинобудування* **2** (77), 55 (2016).

Одержано 07.07.23

О.К. Копійка,
В.В. Калінчак, А.С. ЧерненкоEVAPORATION OF DROPLETS
OF BINARY MIXTURES OF LOWER
MONOHYDRIC ALCOHOLS IN HEATED AIR

The results obtained while studying the evaporation process of single droplets of lower alcohols – ethanol, butanol, and their binary mixtures – with initial droplet sizes of 1.5–2.5 mm in heated air at the atmospheric pressure are reported. It is shown

that the second inflection points in the time dependences of the temperature and the squared droplet diameter allow the evaporation time interval to be divided into two stages: 1) the simultaneous evaporation of both alcohols with a higher content of the more volatile alcohol and 2) the evaporation of the less volatile alcohol. The application of a thermocouple, which was heated in the oven under experimental conditions, diminished the droplet evaporation time and increased the stationary temperature of the droplet evaporation. At air temperatures higher than the boiling point of the liquid fuel, the temperature difference between the gaseous medium and the evaporating droplet surface depended linearly on the gaseous environment temper-

ature. We propose a formula for calculating the evaporation temperature for a droplet of a binary solution in heated air, which allows estimating the temperature at which the quasi-stationary evaporation of the droplet begins provided a low rate of temperature growth. In the calculations, temperature dependence of the specific vaporization heats and the difference of the Lewis number from unit. The emphasis is made on the necessity of taking the Stefan flow into account when performing the physical and mathematical simulations.

Keywords: evaporation, alcohols, solution, droplet, thermocouple.