

Л.А. БУЛАВІН, Г.М. ВЕРБІНСЬКА, А.В. БРИТАН, Я.О. СТЕПОВИЙ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Глушкова 4-б, Київ 03022; e-mail: a_britan@ukr.net)

МОДЕЛЬ ВИПАРОВУВАННЯ КРАПЕЛЬ ІДЕАЛЬНИХ БІНАРНИХ СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ У ДИФУЗІЙНОМУ ТА ПЕРЕХІДНОМУ РЕЖИМАХ

УДК 536.423.1

Створення моделей процесу випаровування крапель розчинів, зокрема розчинів спиртів, у загальному випадку є складною задачею, для дослідження якої потрібно розв'язати систему рівнянь масо- та теплопереносу. Альтернативним підходом може бути підхід, який полягає у створенні спрощеної моделі та подальшому врахуванні тих фізичних механізмів, які є суттєвими для конкретних умов, в яких відбувається випаровування. В статті за використанням даного підходу на основі теорії випаровування Максвелла-Фукса запропоновано модель опису процесу випаровування ідеальних бінарних розчинів у дифузійному та перехідному режимах випаровування. З метою перевірки даної моделі було проведено експериментальні дослідження випаровування краплин бінарних спиртових розчинів пропанол-октанол та бутанол-октанол в атмосфері сухого азоту за температури газу 293 К в дифузійному та перехідному режимах для значень початкових концентрацій октанолу 0,25, 0,5 та 0,75 мольних часток. Запропонована модель була використана для розрахунку залежностей площі поверхні краплини від часу для даних бінарних спиртових розчинів. Проведено порівняння одержаних модельних кривих з експериментальними даними. Показано, що, в межах справедливості наближень моделі, вона може бути використана для опису процесу випаровування як в дифузійному, так і в перехідному режимах випаровування.

Ключові слова: спирт, розчин, режим випаровування.

1. Вступ

На сьогоднішній день дослідження процесів випаровування крапель рідин, рідинних систем, а також процесів випаровування, що відбуваються під час сушки твердих тіл, незважаючи на більш ніж столітню історію, продовжує лишатися задачею, яка зберігає свою актуальність. Цей факт пов'язаний, як з великим діапазоном об'єктів таких досліджень [1–3] так і з не меншим переліком галузей техніки і промисловості, де одержані під час подібних досліджень результати та моделі можуть знайти своє практичне використання. Одним із напрямків, практичне значення яких є надзвичайно важливим, є дослідження випаровування спиртів та спиртових розчинів [4]. Це пов'язано з тим, що спирти та їх розчини на сьогодні відіграють значну роль в багатьох технічних процесах. До сфер використання спиртів належить їх застосування

в ролі розчинників для фарб, лаків, натуральних та синтетичних смол, в галузях по виробництву шкіри, текстилю, парфумів та фотоплівок. Однак безперечно особливо актуальним є використання спиртів, як основи для виробництва нових видів палива [5].

Саме тому дослідження кінетики випаровування спиртових розчинів у різних середовищах за різних значень температури і тиску газового середовища, з'ясування відповідних фізичних механізмів і створенні моделей, на сьогодні є актуальною задачею.

2. Модель процесу випаровування бінарних спиртових розчинів в дифузійному та перехідному режимах

Розробка моделей процесу випаровування крапель розчинів, а зокрема і розчинів спиртів в загальному випадку, є складною задачею, для розв'язку якої потрібно розв'язати зв'язану систему рівнянь

© Л.А. БУЛАВІН, Г.М. ВЕРБІНСЬКА, А.В. БРИТАН,
Я.О. СТЕПОВИЙ, 2022

масо- та теплопереносу. В загальному випадку аналітичне розв'язання системи таких рівнянь викликає досить складні математичні труднощі, що зумовлено необхідністю врахування великої кількості параметрів. Іншим способом розв'язку даної задачі є чисельні розрахунки, недоліком яких є чутливість до точності визначення граничних та початкових умов. Альтернативним підходом до опису процесу випаровування може слугувати підхід, що полягає в записі частково спрощеної моделі процесу випаровування та подальшому врахуванні тих фізичних механізмів, які є суттєвими для конкретних умов проведення експерименту [6].

Найпростішою моделлю для опису процесу випаровування є запропонована Максвеллом, яка містить такі наближення: краплина рідини і парогазова суміш навколо неї нерухомі, відсутній градієнт температури, масопереніс пари від поверхні краплини в газовому середовищі відбувається шляхом дифузії (дифузійний режим випаровування). Швидкість випаровування в такому випадку визначається за формулою Максвелла [7]:

$$I_m = -\frac{dm}{dt} = 4\pi D r (C_0 - C_\infty), \quad (1)$$

яку зручно представити у вигляді

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{8\pi D (C_0 - C_\infty)}{\rho}, \quad (2)$$

де D – коефіцієнт бінарної дифузії, C_0 – концентрація пари біля поверхні краплини, C_∞ – концентрація пари на нескінченно великій відстані від краплини, r – радіус краплини.

В рамках моделі випаровування Максвелла вважається, що пара рідини, що випаровується, описується рівнянням стану ідеального газу, і C_0 можна виразити через парціальний тиск насиченої пари при температурі краплини. Безпосередньо для розрахунку значення тиску насиченої пари за температури краплини використовувалося рівняння Антуана:

$$\ln(P) = A - \frac{B}{T - C}, \quad (3)$$

значення параметрів A , B , C якого для досліджуваних спиртів одержувалися з довідкової літератури [8].

В переважній більшості реальних систем процес випаровування краплини призводить до її охолодження. Температура краплини знижується до моменту встановлення квазістаціонарного режиму випаровування [9]. Існування градієнта температури навколо краплини змушує взяти до уваги залежність коефіцієнта дифузії від температури для великих значень $(T_\infty - T_0)$, де T_∞ – температура фонового газу на великій відстані від краплини, T_0 – температура поверхні краплини. Коефіцієнт дифузії в (2) в даному випадку розраховується за формулою $D = \sqrt{D_0 D_\infty}$ де D – ефективний коефіцієнт дифузії, D_0 – коефіцієнт дифузії, розрахований для значення температури краплини, D_∞ – коефіцієнт дифузії, розрахований для значення температури газового середовища [9]. Для розрахунків використовувався такий вираз для коефіцієнта дифузії [8, 9]:

$$D = 0,002628 \frac{\sqrt{T^3 \frac{M_1 + M_2}{2M_1 M_2}}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}(T_{12}^*)}, \quad (4)$$

де P – тиск газового середовища, де відбувається дифузія, T – його температура, M_1, M_2 – молярні маси дифундуючих компонент, σ_{12} – середнє арифметичне значення діаметра молекул дифундуючих компонент, $\Omega_{12}(T_{12}^*)$ – інтеграл зіткнень, який є функцією приведенної температури $T_{12}^* = \frac{T}{\varepsilon_{12}/k}$, величина ε_{12} , в якій є середнім геометричним силових сталих міжмолекулярних потенціалів компонент суміші.

Існування градієнта температури навколо краплини, що випаровується, може призвести до виникнення температурно зумовленої вільної конвекції [10], аналітичне врахування якої є досить важкою математичною задачею, тому для її опису використовують методи теорії подібності. Фізичні властивості середовища, де відбувається дифузія, характеризують за допомогою критерія Шмідта: $Sc = \frac{\nu}{D}$, де ν – кінетична в'язкість, а D – коефіцієнт дифузії, та критерія Грасгофа $Gr = \frac{8gr^3}{\nu^2} \frac{\Delta T}{T}$ де g – прискорення вільного падіння, та ΔT – різниця температур, що викликає процес конвекції. Фреслінгом [7] було запропоновано вираз для поправки на вільну конвекцію для випадку тепловіддачі металевій кулі, однак вираз використовується для аналізу експериментальних даних з випаровування:

$$Sh = 2 + 0,6 Sc^{\frac{1}{3}} Gr^{\frac{1}{4}}, \quad (5)$$

Черчіллем [11] було запропоновано модифікований вираз для опису вільної конвекції:

$$\text{Sh} = 2 + \frac{0,59 (\text{Sc} \times \text{Gr})^{1/4}}{\left(1 + \left(\frac{0,47}{\text{Sc}}\right)^{9/16}\right)^{4/9}}, \quad (6)$$

Іншим важливим ефектом є стефанівський потік: поблизу поверхні краплини, що випаровується, повинен існувати гідродинамічний потік фоновому газу, направлений від поверхні [7, 12]. Цю поправку можна записати у вигляді:

$$\text{St} = \left(1 + \frac{P_0 - P_\infty}{2P}\right), \quad (7)$$

де P – повний тиск середовища, P_0 – тиск пари речовини краплини, що випаровується, біля її поверхні, P_∞ – тиск пари речовини краплини на нескінченній відстані від краплини. Дана поправка стає суттєвою у випадку, коли тиск насиченої пари компонент краплини стає порівняним із загальним тиском газового середовища [7].

Відповідно, модифікована з урахуванням вищенаведених поправок формула Максвелла має такий вигляд:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{8\pi\sqrt{D_0 D_\infty} (C_0 - C_\infty)}{\rho} \left(1 + \frac{P_0 - P_\infty}{2P}\right) \text{Sh}, \quad (8)$$

Крім того, для тисків, менших за атмосферний, може виникнути відхилення від формули Максвелла, зумовлене існуванням макроскопічного стрибку концентрації фоновому газу та появою так званого Δ -шару навколо краплини. Фуксом було отримано вираз для поправки до формули Максвелла на стрибок концентрації (поправка Фукса) [7]. Отримана поправка для випадку, коли радіус краплини є значно більшим від розмірів Δ -шару має вигляд:

$$I_m = \frac{I_0}{\frac{D}{ru\alpha} + 1}, \quad (9)$$

де I_0 – масовий потік, розрахований за формулою Максвелла, r – радіус краплини, u – четверта частина середньої теплової швидкості молекул пари, $u = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu}}$, де μ – маса молекули речовини краплини. Критерієм, який використовується для розрізнення режимів випаровування, є число Кнудсена

$\text{Kn} = \frac{\lambda}{r}$. Однак, як показано в [13], значення критерію, при якому виникає відхилення від дифузійного режиму, може суттєво залежати від коефіцієнта випаровування речовини краплини.

Випаровування крапель розчинів рідин є процесом, в якому відбувається одночасне випаровування усіх компонент. Це призводить до того, що рівноважний тиск пари над поверхнею краплини стає функцією часу. При проведенні моделювання процесу випаровування розчинів є необхідним обґрунтування того, чи можливо вважати розчин ідеальним, що потребує додаткового дослідження.

Ідеальний розчин – це такий розчин, який зокрема підкорюється І закону Рауля [14], що формулюється таким чином: парціальний тиск насиченої пари компоненти розчину дорівнює добутку мольної частки розчину та тиску насиченої пари на чистим компонентом:

$$P_i = P_i^0 n_i. \quad (10)$$

Зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином не залежить від природи розчиненої речовини, а зумовлюється лише її концентрацією. Якщо дві або більше компоненти, що утворюють розчин – подібні, та їх утворення не відбувається шляхом об'ємного, теплового чи іншого ефекту, то такий розчин можна вважати ідеальним при довірливих концентраціях, його змішування зумовлене виключно ентропійними факторами. Ідеальними при будь-яких концентраціях є розчини, компоненти яких дуже близькі за фізичними і хімічними властивостями, і утворення яких не супроводжується зміною об'єму і виділенням або поглинанням теплоти. Формула (10) описує зміну тиску насиченого пару над поверхнею лише для розчинів, що мають однакові параметри міжмолекулярної взаємодії. В усіх інших випадках її можна застосовувати лише при малих концентраціях домішок.

Відносна мольна частка n_i i -го компонента ($i = 1, 2$) краплини визначається як $n_i = \frac{\nu_i}{\nu_1 + \nu_2}$, де ν_i – число молекул i -ї речовини в краплині. Оскільки справедлива рівність $n_1 + n_2 = 1$, достатньо розглядати лише одну із відносних часток, далі це буде n_1 , хоча за потреби надалі використовуватимемо обидва значення. Використовується наближення одорідності густини розчину в краплині.

Радіус краплини r в наближенні ідеального розчину пов'язаний з відносними мольними частками n_i компонент, що входять до її складу, рівністю:

$$r = \left[\frac{3\nu}{4\pi} \rho_\nu \right]^{1/3} = \left[\frac{3\nu}{4\pi} \frac{1}{(n_1 v_1 + n_2 v_2)} \right]^{1/3}, \quad (11)$$

де v_i – питомий об'єм одного молю i -го компонента в розчині, а саме величина, на яку збільшиться об'єм розчину при додаванні до нього однієї молекули i -го компонента.

У випадку, коли розчин є ідеальним, утворення розчину не супроводжується об'ємними чи тепловими ефектами, а тиск насиченої пари компонентів розчину над його поверхнею підкоряється першому закону Рауля, таким чином випаровування компонент ідеального розчину, можна розглядати як таке, що є незалежним:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm_1}{dt} + \frac{dm_2}{dt}. \quad (12)$$

Таким чином, загальна зміна маси краплини, що випаровується, є адитивною і складається із змін мас компонент. Для кожної з компонент може бути записаний вираз для її зміни на основі даних по випаровуванню краплин індивідуальних речовин. Додатковим припущенням є припущення встановлення рівноважної концентрації компонент розчину в краплині.

При створенні моделі процесу випаровування крапель бінарних розчинів, як правило, використовуються гідродинамічні рівняння тепло- та масопереносу, що відповідає припущенню про те, що процес випаровування іде в дифузійному режимі.

Для дифузійного режиму випаровування зміна маси i -го компоненту може бути представлена у вигляді:

$$I_m = -\frac{dm}{dt} = 4\pi D_{i-gas} r (C_i - C_\infty) Sh_i, \quad (13)$$

де $i = 1, 2$ – компоненти бінарного розчину.

Вирази (12) та (13) можуть бути використані для проведення чисельних розрахунків часових залежностей маси краплини досліджуваного розчину та площі її поверхні в тому випадку, коли існуванням стефанівського потоку можна знехтувати.

Алгоритм розрахунку має такий вигляд.

За використання виразу (13) розраховується значення зміни маси кожного компоненту розчину за вибраний крок Δt .

Розраховується нове значення маси краплини та маси компонент розчину в ній.

Розраховуються відносні масові та молярні частки компонент розчину в краплині та на основі одержаних величин з урахуванням наближення ідеальності розчину розраховувалися значення тиску пари компонент розчину над поверхнею краплини, та значення густини рідини краплини. За використання розрахованих значень маси краплини та її густини визначається радіус та площа поверхні.

Одержані величини використовуються для розрахунку зміни маси краплини на наступному часовому кроці. Значення температури краплини, яке використовується для розрахунку теплофізичних параметрів в рамках даної моделі, одержується з даних експерименту.

При розгляді процесу випаровування в перехідному режимі згідно з теорією випаровування М.А. Фукса є необхідним врахування існування Δ -шару біля поверхні краплини. Таким чином, для проведення розрахунків зміни мас компонент розчину, вираз (13) має бути модифікований за використанням поправки на стрибок концентрації у формі М.А. Фукса. З врахуванням значної різниці значень концентрацій пари компонент досліджуваних розчинів було зроблено припущення, що незалежність процесів випаровування компонент розчину буде мати місце і для випадку випаровування в перехідному режимі. Відповідно, вираз для розрахунку зміни маси компоненти розчину може бути записаний у вигляді:

$$-\frac{dm_i}{dt} = I_m = \frac{4\pi D_{ig} r (C_0 - C_\infty) Sh_i}{\frac{D_{ig}}{u_i(r\alpha)_i} + 1}. \quad (14)$$

Значення $(r\alpha)_i$, яке використовується для розрахунку, може бути одержано з даних по випаровуванню краплини чистої речовини. Використання добутку коефіцієнта випаровування на радіус краплини зумовлено тим, що згідно з [10] саме даний вираз є сталим в процесі випаровування, тоді як коефіцієнт випаровування залежить від радіуса краплини.

3. Методика проведення експериментальних досліджень кінетики випаровування крапель рідин

Для дослідження швидкості випаровування крапель використовувалась установка, схема якої наведена на рис. 1

Камера (2), в якій проводиться дослідження випаровування підвішених краплин (1) має вигляд горизонтально розташованого циліндра об'ємом 20 л з подвійними стінками, між якими пропускатись термостатуюча рідина. Термостат підтримує температуру в камері з точністю $\pm 0,1$ °С в діапазоні 5–40 °С. Температура в камері контролюється за допомогою температурного датчика. В ролі датчика використовується р-п перехід безкорпусного транзистора. Це дозволило значно зменшити інерційність системи контролю температури. Електронна система дозволяє вимірювати температуру з точністю $\pm 0,03$ °С. Другий подібний датчик контролює температуру краплини. Для кращого контакту з рідиною датчик також використовується в ролі підвісу для краплини. Використання безкорпусного транзистора одночасно в ролі підвісу і датчика температури дозволило значно зменшити теплопровідність через підвіс і максимально наблизитись до умов випаровування вільної краплини. Геометричні розміри безкорпусного транзистора 2Т307А-1, що використовується в ролі датчика, становлять (0,7 × 0,7 × 0,8) мм, радіус краплини під час виміру змінювався в інтервалі від 1,2 до 0,9 мм. Відповідно, таким чином відносний об'єм транзистора по відношенню до об'єму краплини становив від 6 до 15 відсотків.

Для вимірювання випаровування крапель в широкому діапазоні тисків (від нормального до 3–5 мм рт. ст.) до камери підключений вакуумний насос, що дозволяє отримувати в камері низькі

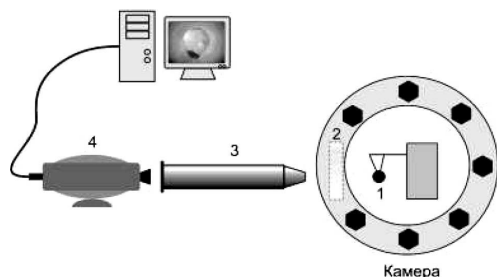


Рис. 1. Схема експериментальної установки для вимірювання швидкості випаровування крапель рідин

тиски. Тиск в камері вимірюється ртутним U-подібним манометром і контролюється електронним приладом. Висока герметичність камери дозволяє проводити вимірювання при сталому тиску протягом великого проміжку часу.

У торцевій поверхні камери герметично вмонтовані скляні вікна, що дозволяють освітлювати камеру і спостерігати за процесом випаровування.

За допомогою відеокамери (4) із спеціально підібраним об'єктивом (3), розташованою за межами вакуумної камери, підвішена краплина фотографується з певним заданим інтервалом часу. Для якісних вимірювань потрібно встановити такий режим освітлювання, щоб мати чіткий темний край краплини на світлому фоні. Поруч із краплиною розташований дріт відомої товщини, що дозволяє контролювати масштаб знімку. Зображення краплини записуються автоматично через вибрані інтервали часу, час реєстрації зображень визначається за часом створення файлу.

Представлена експериментальна установка дозволяє провадити дослідження процесів випаровування крапель рідин при тисках, менших від атмосферного, а отже як в дифузійному, так і перехідному режимах випаровування.

Більш детально методика проведення експериментів наведена в [15].

4. Обговорення експериментальних результатів

З метою визначення значень тисків газової суміші, для яких реалізується дифузійний та перехідний режим випаровування, було проаналізовано експериментальні залежності швидкості випаровування (dS/dt) чистих спиртів (пропанол, бутанол та октанол) від тиску шляхом їх порівняння з розрахованими значеннями (dS/dt) за використанням моделі Максвелла з урахуванням поправки на вільну конвекцію.

На рис. 2 наведені залежності швидкості випаровування, бутанолу від тиску газового середовища в оберненому масштабі за значення температури газового середовища 293 К: 1 – експериментальні (■); 2 – розраховані за формулою Максвелла з урахуванням поправки на вільну конвекцію (▲); 3 – розраховані за формулою Максвелла з урахуванням поправки Фукса на стрибок концентрації (●).

Аналіз представлених на рис. 2 експериментальної та теоретично розрахованої залежностей швид-

костей випаровування дозволяє зробити висновок про те, що в інтервалі тисків 740–200 мм рт. ст. використання формули Максвелла у формі (13) без поправки Фукса дозволяє ефективно одержати значення швидкості випаровування, яке у межах похибки експерименту співпадає з експериментально одержаним значенням (dS/dt). Зокрема, для значення тиску газового середовища 740 мм рт. ст. експериментальне значення (dS/dt) становить $(6,37 \pm 0,07) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, розрахункове значення (dS/dt) становить $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Величина коефіцієнта дифузії, розрахованого за використанням (4) становила $0,083 \text{ см}^2/\text{с}$, густина бутанолу дорівнювала $0,810 \text{ г}/\text{см}^3$.

Додаткові оцінки показують, що для бутанолу в усьому діапазоні тисків розмір поправки Стефана на існування гідродинамічного потоку становить 1–2 відсотка. Отже в діапазоні тисків 740–200 мм рт. ст. при випаровуванні бутанолу має місце дифузійний режим, для опису якого можливо знехтувати впливом стефанівського потоку. Аналогічна ситуація має місце для інших досліджених спиртів.

Таким чином, для подальшого дослідження кінетики випаровування бінарних спиртових розчинів в дифузійному режимі було вибрано значення тиску газового середовища 740 мм рт. ст.

Розбіжність між експериментально одержаними та розрахованими значеннями (dS/dt) для значень тиску газового середовища 100 мм рт. ст. та менше свідчить про перехід від дифузійного до перехідного режиму випаровування згідно з теорією М.О. Фукса та виникнення Δ -шару [4].

Оскільки для всіх розглянутих спиртів за значення тиску газового середовища 100 мм рт. ст. відхилення від дифузійного режиму випаровування є значним, дане значення тиску газового середовища було вибрано для дослідження кінетики випаровування бінарних спиртових розчинів в перехідному режимі випаровування.

Залежності площі поверхні краплини від часу $S(t)$ для індивідуальних спиртів є лінійними, що дозволяє за кутом нахилу визначити швидкість випаровування даних речовин. Залежності $S(t)$ для розчинів носять нелінійний характер, оскільки швидкості випаровування компонент суміші суттєво відрізняються.

На рис. 3 та 4 наведені одержані під час експерименту часові залежності площі поверхні та

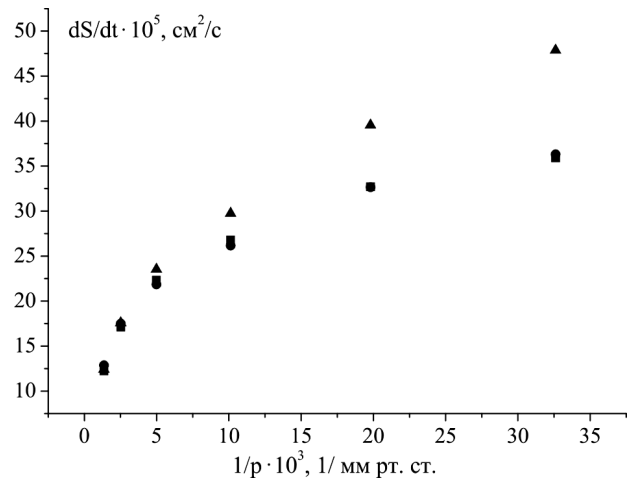


Рис. 2. Залежність швидкості випаровування краплини бутанолу від тиску газового середовища в оберненому масштабі за температури газового середовища 293 К: ■ – експериментальні; ▲ – розраховані за формулою Максвелла (13); ● – розраховані за формулою Максвелла з урахуванням поправки на стрибок концентрації (14)

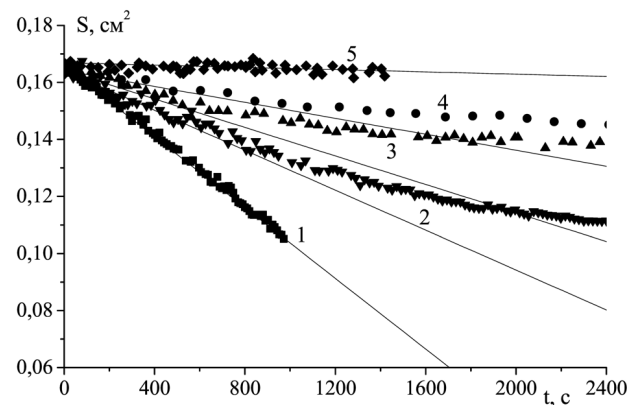


Рис. 3. Залежності площі поверхні крапель бутанолу (1), октанолу (5) та розчинів бутанол–октанол з початковими мольними концентраціями октанолу в краплині: 0,25 (2), 0,5 (3), та 0,75 (4) мольних часток за значення тиску 740 мм рт. ст. за значення температури газового середовища 293 К

температури крапель бутанолу (1), октанолу (5) та розчинів октанол–бутанол (2–4) з початковими концентраціями октанолу в краплині: 0,25 (2), 0,5 (3), 0,75 (4) мольних часток, при випаровуванні в атмосфері азоту за значення тиску 740 мм рт. ст. та температури газового середовища 293 К.

Експериментальні значення температури краплини використовувалися для проведення модельних розрахунків.

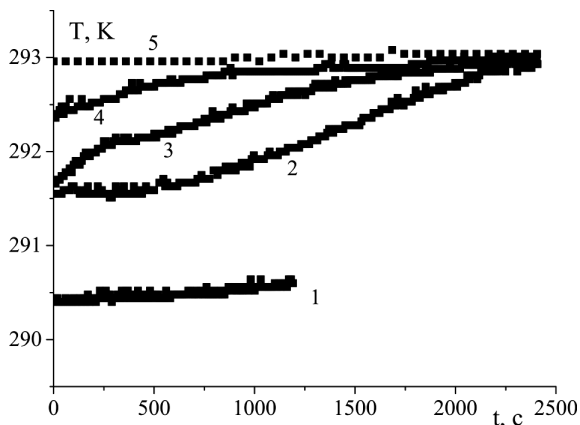


Рис. 4. Залежності температури крапель бутанолу (1), октанолу (5) та розчинів бутанол-октанол з початковими мольними концентраціями октанолу в краплині: 0,25 (2), 0,5 (3), та 0,75 (4) мольних часток за значення тиску 740 мм рт. ст. за значення температури газового середовища 293 К

Аналіз експериментальних значень швидкостей випаровування крапель бутанолу та октанолу свідчить про те, що для всього інтервалу тисків швидкість випаровування октанолу є на два порядки меншою за швидкість випаровування пропанолу та бутанолу. Зокрема швидкість випаровування краплини октанолу для випадку випаровування в атмосфері азоту за значення тиску газового середовища 740 мм рт. ст. та температури 293 К становить $(0,065 \pm 0,004) \cdot 10^{-5}$ см²/с, швидкість випаровування краплини бутанолу – $(6,37 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$ см²/с, швидкість випаровування краплини пропанолу – $(12,89 \pm 0,54) \cdot 10^{-5}$ см²/с. Таким чином, доцільно зробити припущення, що на початку процесу випаровування загальна швидкість випаровування та, відповідно, температура краплини визначається випаровуванням більш легкої компоненти, спирту, який має більше значення швидкості випаровування та нижче значення квазістаціонарної температури краплини. Відповідно, в рамках запропонованої моделі незалежності випаровування компонент розчину, процес випаровування може бути розділений на два етапи. Перший етап має місце, коли зміна маси краплини відбувається переважно за рахунок випаровування більш легкої компоненти. На другому етапі загальна швидкість випаровування та температура краплини починає визначатися характеристиками компоненти, яка випаровується повільніше

октанолу. Даний висновок підтверджується аналізом наведених на рис. 3 та 4 залежностей. З рис. 3 видно, що під час випаровування краплин розчинів бутанол-октанол за великих значень часу залежності $S(t)$ поступово стають паралельними залежності $S(t)$ краплини октанолу. Їх кут нахилу стає однаковим, що означає, що в краплині залишається лише одна компонента розчину, а саме октанол. З рис. 4 видно, що температури краплин даних розчинів наближаються до квазістаціонарної температури краплини октанолу.

Оскільки на початковому етапі випаровування кількість другого компоненту розчину в краплині залишається майже сталою, а швидкість зміни площі поверхні зумовлюється випаровуванням більш легкої компоненти, то можна зробити висновки, що за умови ідеальності розчину, це призводить до того, що асимптота, проведена до графіка залежності площі поверхні краплини від часу, на початковому етапі випаровування має кут нахилу, пропорційний початковій мольній частці більш легкої компоненти розчину. Даний метод перевірки припущення про ідеальність розчину був використаний для аналізу процесу випаровування крапель розчину пропанол-октанол в дифузійному режимі випаровування [16]. Було показано, що розчин пропанол-октанол може розглядатися як ідеальний для всіх досліджених в [16] початкових концентрацій.

З метою перевірки можливості застосування наближення ідеальності розчину для розчину бутанол-октанол були визначені асимптотичні значення кутів нахилу залежностей площі поверхні краплин розчинів різної початкової концентрації на початку процесу випаровування. За використання одержаних даних була побудована залежність асимптотичних значень швидкості випаровування краплин розчинів бутанол-октанол від початкової мольної частки бутанолу, представлена на рис. 5. З рис. 5 видно, що швидкість випаровування розчину бутанол-октанол на початковому етапі дійсно може бути апроксимована лінійною функцією, що свідчить про те, що даний розчин є ідеальним.

Запропонований в розділі 2 алгоритм розрахунку кінетики випаровування краплини бінарного розчину був використаний для розрахунку залежностей площі поверхні краплини від часу для досліджених бінарних розчинів пропанол-октанол та бутанол-октанол при випаровуванні в

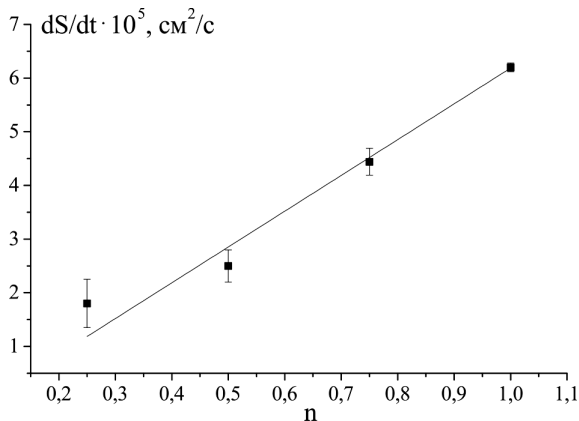


Рис. 5. Залежність швидкості випаровування розчину бутанол–октанол від початкової молярної концентрації бутанолу на початку процесу випаровування

атмосфері азоту з початковими молярними концентраціями октанолу 0,25, 0,5 та 0,75 мольних часток відповідно в дифузійному (740 мм рт. ст.) та перехідному (100 мм рт. ст.) режимах випаровування. Для проведення розрахунків використовувалися експериментальні значення температур краплин. Одержані залежності наведені на рис. 6 та 7.

Аналіз представлених на рис. 6 та 7 експериментальних та чисельно розрахованих часових залежностей $S(t)$ показує їх гарне узгодження протягом всього процесу випаровування, що свідчить про те, що модель незалежності випаровування компонент розчину гарно описує процес випаровування в дифузійному режимі і може бути використана для аналізу експериментальних даних. Гарне узгодження свідчить про те, що в краплинах досліджуваних розчинів протягом їх випаровування в дифузійному режимі встигає встановитися рівноважна концентрація компонент в усьому об'ємі краплини.

При розгляді процесу випаровування в перехідному режимі згідно з теорією для розрахунку залежностей площі поверхні краплини від часу для досліджених бінарних розчинів пропанол–октанол та бутанол–октанол було використано вираз (12).

Одержані залежності наведені на рис. 8 та 9.

Порівняння представлених на рис. 8 експериментально одержаних та модельних залежностей площі поверхні від часу показує, що гарне узгодження між експериментальними та модельними за-

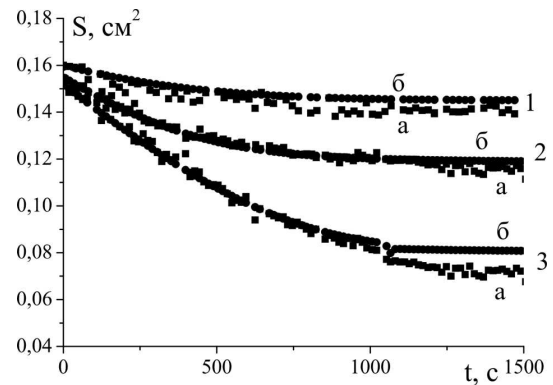


Рис. 6. Залежність площі поверхні краплини розчину пропанол–октанол від часу при випаровуванні в атмосфері азоту з початковими молярними концентраціями октанолу в краплині: 0,25 (1), 0,5 (2) та 0,75 (3) мольних часток за значення тиску 740 мм рт. ст., за значення температури газового середовища 293 К, одержані експериментально (а), та розраховані за використанням запропонованої моделі (б)

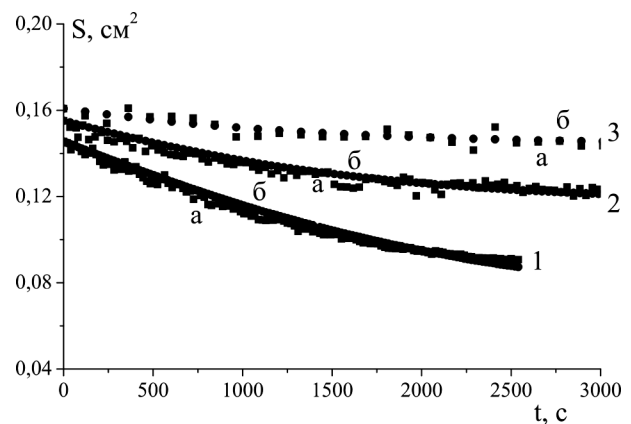


Рис. 7. Залежність площі поверхні краплини розчину бутанол–октанол від часу при випаровуванні в атмосфері азоту з початковими молярними концентраціями октанолу в краплині: 0,25 (1), 0,5 (2) та 0,75 (3) мольних часток за значення тиску 740 мм рт. ст. та значення температури газового середовища 293 К, одержані експериментально (а), та розраховані за використанням запропонованої моделі (б)

лежностями $S(t)$ для випадку розчину пропанол–октанол спостерігається для значення початкової концентрації пропанолу у краплині 0,25 мольних часток, для значення початкової концентрації пропанолу 0,5 мольних часток має місце розбіжність між експериментальною та розрахунковою залежностями $S(t)$. Для значення початкової концентрації 0,75 мольних часток дана розбіжність зростає.

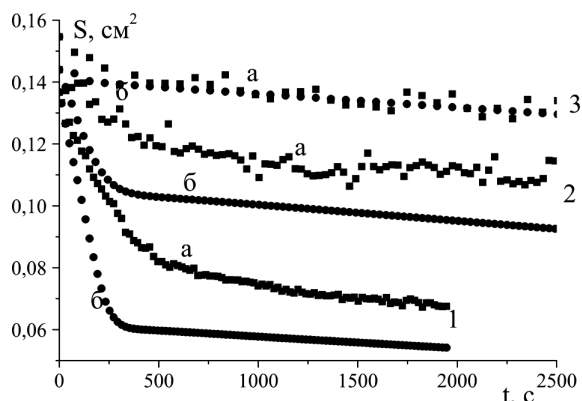


Рис. 8. Залежність площі поверхні краплини розчину пропанол–октанол від часу при випаровуванні в атмосфері азоту з початковими мольними концентраціями октанолу в краплині: 0,25 (1), 0,5 (2) та 0,75 (3) мольних часток за значення тиску 100 мм рт. ст. та значення температури газового середовища 293 К, одержані експериментально (а), та розраховані за використанням запропонованої моделі (б)

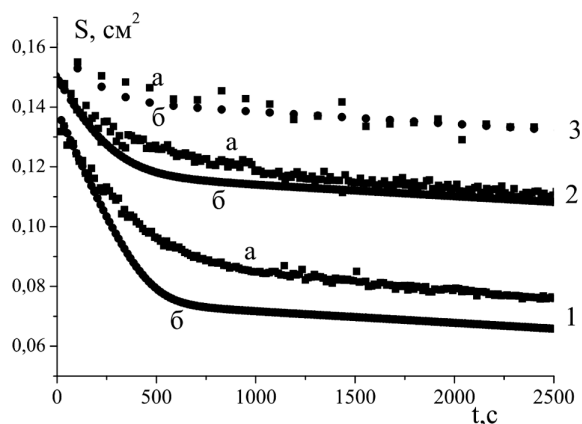


Рис. 9. Залежності площі поверхні краплини розчину бутанол–октанол від часу при випаровуванні в атмосфері азоту з початковими мольними концентраціями октанолу в краплині: 0,25 (1), 0,5 (2) та 0,75 (3) мольних часток за значення тиску 100 мм рт. ст. та температури газового середовища 293 К, одержані експериментально (а), та розраховані за використанням запропонованої моделі (б)

Порівняння наведених на рис. 9 залежностей дозволяє зробити висновок, що для випадку випаровування розчину бутанол–октанол узгодження між експериментальними та розрахунковими залежностями $S(t)$ має місце для початкових концентрацій бутанолу 0,25 та 0,5 мольних часток. Для значення початкової концентрації 0,75 мольних часток має місце розбіжність між експериментальною та розрахунковою залежностями.

У (14), який використовувався для моделювання випаровування в перехідному режимі було застосовано припущення про можливість використання значення добутку радіуса краплини на коефіцієнт випаровування $(r\alpha)_i$, одержаного з даних по випаровуванню краплини чистої речовини. Існування узгодження між експериментальними та модельними залежностями $S(t)$ дозволяє зробити висновок, що для моделювання випаровування крапель ідеальних розчинів у перехідному режимі можливе використання коефіцієнтів випаровування для компонент даних розчинів.

Більш детальний аналіз виявленої розбіжності показує, що розраховані за використанням запропонованої моделі залежності $S(t)$ передбачають більш швидке зменшення площі поверхні порівняно з експериментально одержаними даними. Оскільки крім припущення про незалежність процесу випаровування компонент при розгляді запропонованої в роботі моделі використовувалася модель миттєвого встановлення рівноважної концентрації компонент розчину в краплині, спостережена розбіжність для випадку, коли в краплині переважає концентрація саме більш легкої компоненти розчину свідчить про необхідність врахування масопереносу в краплині.

5. Висновки

За використанням теорії випаровування Максвелла–Фукса, створено модель опису випаровування ідеальних бінарних спиртових розчинів, за використанням припущень незалежності процесу випаровування та однорідності розподілу концентрацій компонент розчину.

Шляхом порівняння експериментальних та розрахункових залежностей площі поверхні краплини від часу для дифузійного та перехідного режимів, показано, що запропонована модель дозволяє ефективно моделювати процес випаровування бінарних спиртових розчинів за умов виконання наближень, використаних при її створенні.

Показано, що за моделювання випаровування крапель ідеальних бінарних розчинів в перехідному режимі можливе використання коефіцієнтів випаровування, одержаних з даних по випаровуванню крапель компонент даних розчинів.

1. *Droplet Wetting and Evaporation. From Pure to Complex Liquids*. Edited by D. Brutin (Elsevier, 2015) [ISBN: 9780128007228].

2. *Heat and Mass Transfer in Drying of Porous Media*. Edited by Peng Xu Agus P. Sasmito, Arun S. Mujumdar (CRC Press Taylor Francis Group, 2020) [ISBN: 978036779399].
3. K.M. Kovalov, O.M. Alekseev, M.M. Lazarenko, Y.F. Zhabashta, Y.E. Grabovskii, S.Y. Tkachov. Influence of water on the structure and dielectric properties of the microcrystalline and nano-cellulose. *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 468, (2017).
4. O.K. Kopyka, Yu.O. Olifirenko, V.V. Kalinchak, D.S. Darakov, T.O. Fudulei, L. Raslavicius. Evaporation of binary ethanol-butanol mixture droplets. *Internal Combustion Engines* **2**, 25 (2018).
5. Ping Yi, Ming Jia, Wuqiang Long, *et al.* Evaporation of pure and blended droplets of diesel and alcohols C₂–C₉ under diesel engine conditions. *Numerical Heat Transfer, Part A* **71**, 311 (2017).
6. S.S. Sazhin. Modelling of fuel droplet heating and evaporation: Recent results and unsolved problems. *Fuel*, **196**, 69 (2017).
7. N.A. Fuchs. *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media* (Pergamon Press, 1959) [ISBN: 9781483225630].
8. B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell. *The Properties of Gases and Liquids* (McGraw-Hill, 2001) [ISBN: 9780070116825].
9. G. Miliauskas, V. Garmus. The peculiarities of hot liquid droplets heating and evaporation. *Intern. J. Heat and Mass Transfer* **52**, 3726 (2009).
10. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot. *Transport phenomena* (Wiley international ed, 2002) [ISBN: 0471410772].
11. S.W. Churchill. *Free Convection around Immersed Bodies. Heat Exchanger Design Handbook* (Hemisphere Publishing, 1983).
12. W.A. Sirignano. *Fluid dynamics and transport of droplet and sprays* (Cambridge University Press, 2010) [ISBN: 9780521884891].
13. N. Fukuta, L.A. Walter. Kinetics of hydrometeor growth from vapor-spherical model *J. Atmos. Sci.* **27**, 1160 (1970).
14. W. Acree. *Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solutions* (Elsevier Science, 1984) [ISBN: 9780124121591].
15. Г.М. Вербінська, А.В. Британ, В.Л. Карбовський, Т.В. Клецонок. Випаровування крапель води та нітробензолу під дією ультрафіолетового опромінення. *Фізика аеродисперсних систем* **47**, 49 (20).
16. Г.М. Вербінська, А.В. Британ, В.Л. Карбовський, Т.В. Клецонок. Випаровування спиртів та подвійних спиртових розчинів в дифузійному режимі випаровування. *Фізика аеродисперсних систем* **56**, 71 (2019).

Одержано 14.01.22

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

The development of models describing the process of evaporation of droplets of various solutions – in particular, alcohol ones – is a difficult task in the general case; namely, it is necessary to solve a system of coupled mass and heat transfer equations. An alternative approach consists in creating a simplified model making allowance for those physical mechanisms that are essential under specific evaporation conditions. On the basis of this approach and in the framework of the Maxwell–Fuchs evaporation theory, a model has been proposed to describe the evaporation process of ideal binary solutions in the diffusive and transient regimes. In order to verify the model, experimental studies were carried out dealing with the evaporation of droplets of binary alcohol solutions (propanol-octanol and butanol-octanol, with initial octanol mole fractions of 0.25, 0.5, and 0.75) in the dry nitrogen atmosphere at a temperature of 293 K in the diffusive and transient regimes. The proposed model was used to calculate the time dependences of the droplet surface area for the researched binary alcohol solutions. The obtained model curves are compared with experimental data. It is shown that, within the validity limits of its approximations, the model can be used to describe the evaporation process both in the diffusive and transient regimes.

Keywords: alcohols, solutions, evaporation regime.