

УДК 536.423

Олифиренко Ю.А., Конейка А.К., Калинин В.В., Дараков Д.С., Головки В.В.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
e-mail: biofuelonu@gmail.com*

Моделирование испарения капель бинарных смесей низших спиртов

Представлены результаты численного моделирования процесса испарения одиночных капель низших спиртов – этанола (Е), бутанола (В) и их бинарных смесей с начальным размером капель 2 мм в нагретой воздушной среде ($T_{\infty} = 440 \div 675$ К) при атмосферном давлении. Используя дискретно-компонентный подход для описания процессов тепло-массообмена при испарении различных по начальному составу капель топливной смеси, предложены прогностические оценки динамики изменения размера, состава и температуры капель исследуемых топлив в ходе их испарения. Сравнительный анализ полученных в рамках рассмотренной модели расчетных данных, позволил предложить возможный механизм испарения капель мультикомпонентных топливных смесей и объяснить некоторые предсказанные особенности в поведении основных характеристик этого процесса.

Введение. Одним из эффективных способов уменьшения негативного влияния антропогенного воздействия на окружающую среду является постепенная замена ископаемых топлив на их возобновляемые аналоги [1]. Наряду с традиционно используемым в качестве добавки к минеральным жидким моторным топливам (Е) – этанолом (C_2H_5OH) [2,3], все более широкое применение находят и другие гомологи ряда низших спиртов, такие например, как (В) – бутанол (C_4H_9OH) и его изомеры [4,5]. Обладая значительными преимуществами перед этанолом по ряду физико-химических показателей (более высокая теплота сгорания $Q_{(B)} = 36.8$ МДж/кг и $Q_{(E)} = 30.56$ МДж/кг соответственно, низкая гигроскопичность [6], а также лучшая стабильность смесей с моторными топливами), бутанол, производимый по традиционным и затратным технологическим схемам (ацетано-бутиловая либо из нефтепродуктов), до недавнего времени не рассматривался в качестве реальной альтернативы этанолу из-за более высокой себестоимости. Ситуация изменилась с появлением экономически и экологически эффективных методов микробиологического синтеза бутанола и его изомеров из возобновляемых видов растительного сырья с помощью бактерий *Ralstonia eutropha* и *Clostridium acetobutylicum* [7-9].

Однако, при существующей тенденции к увеличению доли данных биотоплив в смеси с минеральными моторными топливами (бензин, дизельное топливо), одной из основных проблем остается существенное различие теплофизических свойств биотопливных добавок и минеральных топлив, что в свою очередь не может не повлиять на характерные времена испарения капель, смесеобразования, воспламенения и горения модифицированной топливовоздушной смеси в камере сгорания. Поскольку эффективность сгорания топлива в камере двигателя во многом зависит от того, как на начальном этапе происходит испарение, в том числе и относительно крупных его капель, исследования испарения топливных смесей, безусловно, являются актуальными.

Моделирование. Процесс испарения капель бинарных смесей в газообразной среде детально рассматривался в работе [10]. Подробный анализ результатов многочисленных исследований, посвященных исследованию нагрева и испарения как монокомпонентных, так и мультикомпонентных капель приводится в работе [11]. Как следует из этого обзора, существуют два основных подхода к описанию процесса испарения капель многокомпонентных смесей, так называемый дискретно-компонентный подход (*different components*) и приближение непрерывной термодинамики (*continuous thermodynamics*). В настоящей работе представлены результаты моделирования процесса испарения одиночных капель бинарных смесей низших спиртов – этанола (Е) и бутанола (В) в нагретой среде при атмосферном давлении с использованием дискретно-компонентного подхода.

В основе модели многокомпонентного испарения капель жидких смесевых топлив лежит система $(n+1)$ уравнений тепло и массообмена, где n – количество составляющих (компонент) смесевое топлива. Уравнение массообмена представляет собой закон Фика с учетом стефановского потока:

$$\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dm_i}{dt} = -D_{gi} \frac{d\rho_i}{dr} + \rho_i v. \quad (1)$$

Здесь и далее индекс i указывает на величины, относящиеся к i -той компоненте топливной смеси; $\frac{dm_i}{dt}$ – массовый поток компоненты, т.е. скорость ее испарения, D_{gi} – коэффициент диффузии паров в окружающей среде, ρ_i – плотность паров i -той компоненты смеси, причем $\rho_i = \rho_\infty X_{gi}$, где X_{gi} это массовая доля компоненты в газовой фазе. А стефановский поток $\rho_i v$ может быть выражен через скорость испарения капли:

$$\rho_i v = \frac{dm_i}{dV} \frac{dr}{dt} = \frac{dm_i}{4\pi r^2 dr} \frac{dr}{dt} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dm_i}{dt}$$

Предполагалось, что массовый поток компоненты связан с общей скоростью испарения капли:

$$\frac{dm_i}{dt} = \varepsilon_i \frac{dm_{общ}}{dt},$$

где ε_i – доля составляющей смеси в общем массовом потоке.

С учетом этого, уравнение массообмена внутри капли может быть представлено в следующем виде:

$$X_{lis} \frac{dm_{общ}}{dt} - 4\pi R_k^2 D_{li} \rho_\infty \frac{\partial X_{li}}{\partial r} = \varepsilon_i \frac{dm_{общ}}{dt}, \quad (2)$$

где X_{lis} – массовая доля компоненты, D_{li} – коэффициент диффузии компоненты внутри капли.

Принимая скорость диффузии компонент внутри капли бесконечно большой, можно считать, что концентрации составляющих внутри капли будут вез-

де одинаковы и $\frac{\partial X_{li}}{\partial r} = 0$. Тогда из уравнения (2) следует, что $X_{lis} = \varepsilon_i$, а выражение (1) переписывается в виде:

$$\frac{X_{lis}}{4\pi R_k} \frac{dm_{общ}}{dt} = -D_{gi} \rho_\infty \frac{dX_{gi}}{dr} + \frac{X_{gi}}{4\pi r^2} \frac{dm_{общ}}{dt} \quad (3)$$

со следующими граничными условиями: $r = R_k$, $X_{gi} = X_{gis}$, $r \rightarrow \infty$, $X_{gi} = 0$

После интегрирования (3) получим:

$$\frac{1}{4\pi R_k} \frac{dm_{общ}}{dt} = D_{gi} \rho_\infty [\ln X_{li} - \ln(X_{li} - X_{gis})]$$

В том числе для i -той компоненты смеси:

$$\frac{dm_i}{dt} = 4\pi R_k \rho_\infty X_{li} D_{gi} \ln(1 + B_{M,i}), \quad (4)$$

где $B_{M,i}$ – число Сполдинга для массообмена, равное: $B_{M,i} = \frac{X_{gis}}{(X_{li} - X_{gis})}$.

Массовая доля паров i -той составляющей у поверхности капли X_{gi} определялась по закону Рауля, связывающего состав смеси жидкостей и паров у поверхности:

$$X_{gis} = X_{li} \frac{M_i P_i}{M_k P_\infty}$$

Здесь M_k – средняя молярная масса смеси жидкостей в капле, а давление насыщенного пара P_i у поверхности капли рассчитывалось по закону Клайперона - Клаузиуса:

$$P_i = P_\infty \exp \left[\frac{L_i M_i}{R} \left(\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_k} \right) \right]$$

где P_∞ – давление среды, которое полагалось равным 1 атм, T_b – температура кипения, T_k – температура поверхности капли; L_i – удельная теплота парообразования.

Дополнительный массоперенос за счет вынужденной конвекции при обдуве капли потоком газа учитывался с помощью эффективного числа Шервуда:

$$Sh_{1i} = 2 + \frac{Sh_{0i} - 2}{F_{M,i}}$$

где $F_{M,i}$ – поправочный множитель:

$$F_{M,i} = (1 + B_{M,i})^{0,7} \frac{\ln(1 + B_{M,i})}{B_{M,i}}$$

А Sh_{0i} – число Шервуда в отсутствие испарения: $Sh_{0i} = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc_i^{1/3}$

Тогда уравнение (4) примет вид:

$$\frac{dm_i}{dt} = 2\pi R_k Sh_{1i} \rho_\infty X_{li} D_{gi} \ln(1 + B_{M,i}). \quad (5)$$

Поскольку скорость диффузии паров топлива определяется давлением насыщенных паров каждой из компонент у поверхности жидкой фазы, которое, в свою очередь, экспоненциально зависит от температуры капли, следует рассмотреть также и уравнение теплообмена между окружающей средой и каплей:

$$\rho_k c_k \frac{dT_k}{dt} = \frac{3}{R_k} \alpha (T_\infty - T_k) - \frac{L}{V_k} \sum_i \dot{m}_i \quad (6)$$

Коэффициент теплоотдачи в этом уравнении принимался $\alpha = \frac{Nu^* \lambda}{2R_k}$, где λ – коэффициент теплопроводности окружающего газа, а Nu^* – модифицированный критерий Нуссельта: $Nu^* = Nu_1 \frac{\ln(1+B_T)}{B_T}$; B_T – число Сполдинга для теплообмена: $B_T = \frac{c_p (T_\infty - T_\kappa)}{L}$. В свою очередь, $Nu_1 = 2 + \frac{Nu_0 - 2}{F_T}$ определяется по аналогии с Sh_{i1} ; $F_T = (1+B_T)^{0,7} \frac{\ln(1+B_T)}{B_T}$ – поправочный множитель, аналогичный $F_{M,i}$. А $Nu_0 = 2 + 0,6Re^{1/2}Pr^{1/3}$ – число Нуссельта в отсутствие испарения. Величина удельной теплоты парообразования жидкой смеси определялась по аддитивному закону: $L = \sum_i X_{li} L_i$

Ввиду того, что в данной модели учитывается зависимость теплофизических свойств жидкой и газовой фазы топливных компонент $L_i, D_{gi}, \rho_k, c_k, \lambda, P_i$ от температуры, а в случае давления насыщенных паров эта зависимость будет иметь существенно нелинейный характер, система уравнений (5) и (6) решалась численно с использованием метода конечных разностей. При расчетах кинетики испарения капли, изменения температуры и состава смесового топлива в процессе испарения использовались следующие начальные условия:

$$t = 0, R_k = 1\text{мм}, T_\kappa = 295\text{K}, X_{gis} = 0.$$

Относительная скорость v_κ капли принималась равной $1 \cdot 10^{-1}$ м, а начальный состав бинарной смеси варьировался с шагом 20% для относительной массовой доли компонентов. В пределе, когда концентрация одной из компонент смеси бралась равной нулю, модель позволяет получить картину испарения однокомпонентного топлива.

Анализ результатов. Соответствующие результаты моделирования кинетики испарения капель этанола и бутанола представлены на рис.1, из которых можно видеть, что за исключением непродолжительного нелинейного участка в начале

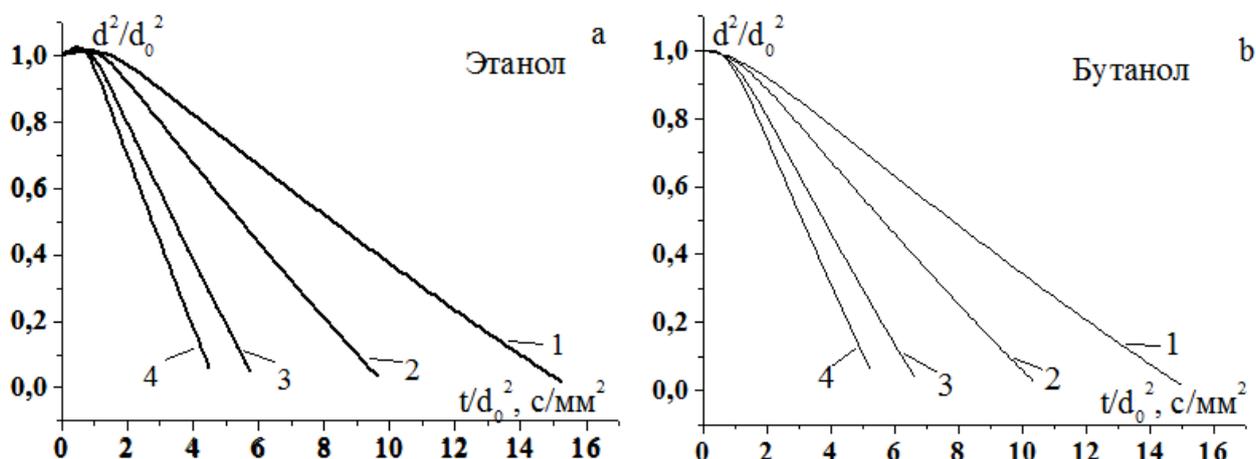


Рис.1 Кинетика испарения капель а) этанола и б) бутанола при значениях температуры среды: 1 – 440К, 2 – 500К, 3 – 605К, 4 – 675К.

процесса испарения, зависимость $d^2(t)$ для капель данных топлив описывается классическим законом Срезневского, а константа скорости испарения капель с ростом температуры среды ожидаемо возрастает.

Что касается обнаруженной в модели нелинейности для временной зависимости квадрата диаметра капли, вначале, при значениях $t/d^2 < 2$ с/мм², когда капля только попадает в нагретую среду, она (капля) не только медленнее, чем следовало бы из линейного закона, уменьшается в размерах, но может даже и увеличиться в объеме, что объясняется тепловым расширением жидкости.

Подобное поведение указанной зависимости на начальном этапе испарения, имеет место и в случае капли двухкомпонентной смеси исследуемых топлив. Однако, как показал анализ результатов вычислительного эксперимента, последующий ход испарения смесевых топлив качественно отличается от таковой для капель монотоплива, и содержит ряд дополнительных особенностей немонотонного характера. Это хорошо видно на рис.2, данные которых отвечают отношению массовых долей компонентов (E) и (B) в начале испарения капли

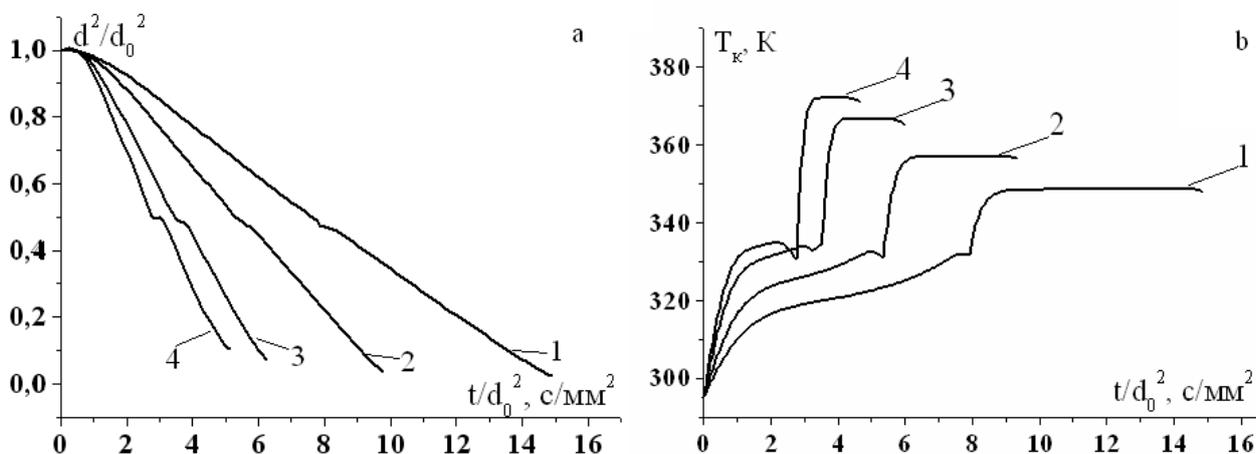


Рис. 2. Изменение а) относительного квадрата диаметра и б) температуры капли двухкомпонентной топливной смеси 60%E+40%B. Температура среды: 1 – 440К, 2 – 500К, 3 – 605К, 4 – 675К.

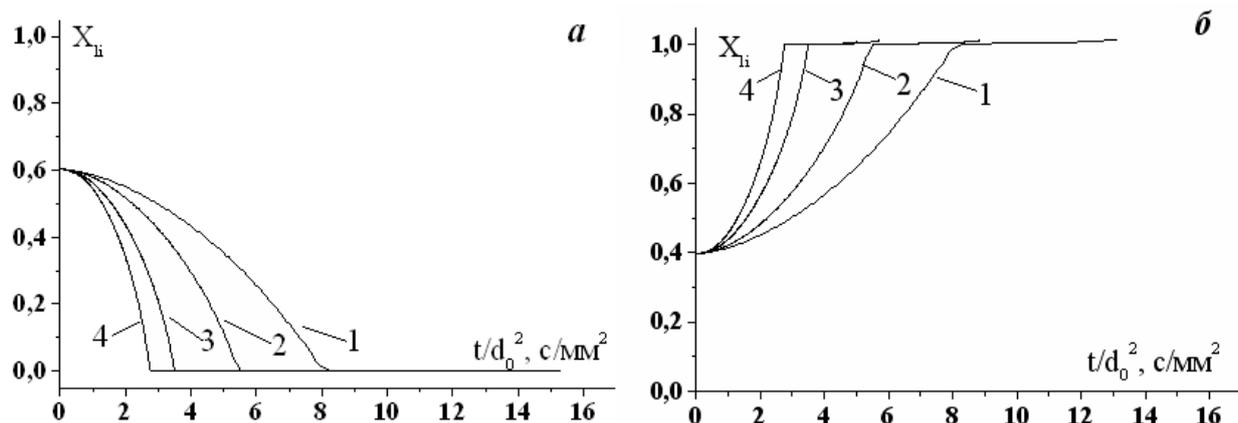


Рис. 3 Изменение массовой доли компонентов топливной смеси 60%E+40%B в процессе испарения капли: (1) – 440К, (2) – 500К, (3) – 605К, (4) – 675К.

как 6/4, соответственно.

А именно, в определенный момент, который зависит от начального содержания топливных компонентов в смеси, испарение капли на короткий промежуток времени существенно замедляется (рис.3а), после чего линейный характер зависимости $d^2(t)$ снова восстанавливается, и уже не меняется до полного испарения капли.

Причина такого поведения указанной зависимости становится понятной, если сравнить между собой данные рис.1б. При этом обращает на себя внимание тот факт, что развитие участка «депрессии» процесса испарения капли смесового топлива совпадает по времени с началом резкого роста температуры капли.

По-видимому, после относительно короткого этапа первичного прогрева капли двухкомпонентной смеси до температуры близкой к температуре кипения этанола ($T_{bE}=351,5K$), последний практически полностью испаряется (рис.3.а).

В это время состав топлива изменяется, – доля бутанола растет по параболичес-

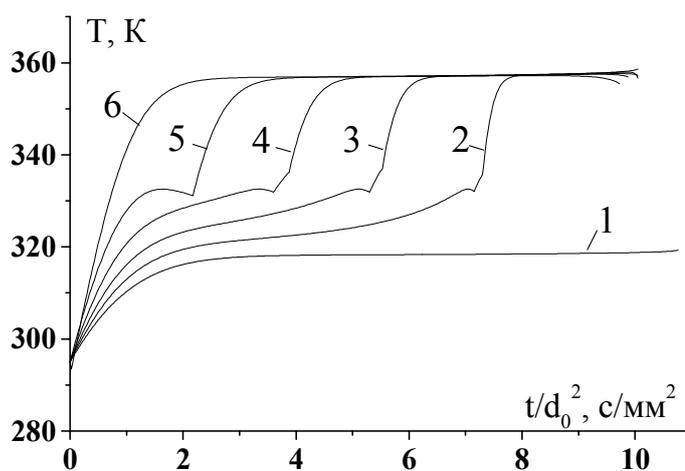


Рис.4. Поведение температуры капли топливной смеси этанола и бутанола в ходе ее испарения при $T_{\infty} = 500$ К: 1 – 100%E; 2 – 80%E+20%B; 3 – 60%E+40%B; 4 – 40%E+60%B; 5 – 20%E+80%B; 6 – 100%B.

скому закону (рис.5б), и капля в дальнейшем будет испаряться уже как однокомпонентная, проходя при этом снова последовательно все стадии, включая стадию быстрого прогрева капли до температуры близкой к $T_{\text{бв}}=390\text{K}$.

Поведение временной зависимости температуры испаряющихся в нагретой среде капель топливных смесей с различным начальным соотношением массовых долей компонент при прочих равных условиях качественно сходно (рис.6). Видно, что для всех рассмотренных смесей характерно наличие относительно коротких интервалов времени прогрева капли, а ход процесса такого «поэтапного» испарения, по мере увеличения начальной концентрации компоненты с меньшей температурой фазового перехода, все в большей степени будет определяться кинетикой испарения более летучей составляющей.

Определенное подтверждение возможности существования, обнаруженных в ходе данных вычислений, особенностей процесса испарения капель смесевых топлив, можно найти в работе [12], в которой представлены результаты экспериментальных исследований кинетики испарения и измерения температуры поверхности капель бинарных растворов этанола и ацетона в воде. Как показал сравнительный анализ, качественный характер поведения температуры капли при испарении водных растворов с большим (>65–72%) содержанием этанола и ацетона в смеси и зависимости представленной на рис.2а и 4 совпадает.

Заключение. Численное моделирование процесса испарения капли мульткомпонентного топлива позволило выявить некоторые особенности в поведении основных характеристик этого процесса, - скорости испарения, текущей температуры и состава капли. Анализ взаимосвязи между этими характеристиками позволил предложить, в случае испарения капель бинарных смесей гомологов ряда низших спиртов, механизм «поэтапного» испарения капли смесевое топлива. Учитывая важную роль для реализации предложенного сценария испарения составных капель, которую играет диффузия компонентов внутри капли, и тот факт что результаты численного эксперимента были получены в приближении ее бесконечно большой скорости, в дальнейших исследованиях следует более детально исследовать внутрикапельный массообмен.

Литература:

1. *Dukes J.S.* Burning buried sunshine human consumption of ancient solar energy // *Climatic Change.* – 2003. – V.61. –P. 31–44.
2. *Gomez L.D., Steele-King C.G., McQueen-Mason S.J.* Sustainable liquid biofuels from biomass: the writing's on the walls // *New Phytologist.* – 2008. – Vol.78, № 3. – P. 473–485.
3. *Shen L.Z., Yan W.S., Bi Y.H. and Lei J.L.* Performance comparison of ethanol/diesel blends mixed in different methods of diesel engine // *Journal of Combustion Science and Technology.* – 2007. – V.13, №.5. – P. 389 – 392.
4. *Wallner T. A., Miers S. A. and McConnell S.* Comparison of Ethanol and Butanol as Oxygenates Using a Direct-Injection, Spark-Ignition Engine // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power.* – 2007. – Vol.131, №.3. – P. 129 – 139.

5. *Black G., Curran H.J., Pichon S., Simmie J.M. and Zhukov V.* Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model / G.Black, // *Combustion and Flame*. – 2010. – V.157, №.2. – P. 363 – 373
6. Пожаро-взрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. В 2 т. Т.2: справочник / Н.Баратов, А.Я.Корольченко, Г.Н.Кравчук и др.. – М.: Химия, 1990. – 496 с
7. *Jingnan Lu., Brigham Ch.J., Gai C.S. and Sinskey A.J.* Studies on the Production of Branched-chain Alcohols in Engineered *Ralstonia Eutropha* // *Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2012. – Vol.96, №.1. – P. 283–297.
8. *Bernardi A.C., Gai C.S., Jingnan Lu, Sinskey A.J. and Brigham Ch.J.* Experimental evolution and gene knockout studies reveal AcrA-mediated isobutanol tolerance in *Ralstonia eutropha* // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. – 2016. – Vol.122, №.1. – P. 64 – 69.
9. *Сушкова В.И., Яроцкий С.В., Сухоженко А.В.* Разработка технологической схемы получения н-бутанола с клостридиями // *Химия растительного сырья*. – 2013. – №3. – С. 221-238
10. *Калинчак В.В.* Высоко- и низкотемпературный теплоперенос и критические явления при фазовых и химических превращениях в дисперсных системах (капли, частицы – газ): дис. докт. физ.– мат. наук: 01.04.14 / Калинчак Валерий Владимирович; Министерство образования и науки Украины, Одес. нац. ун-т. – Одесса, 1995. – 318 с.
11. *Sazhin S.* Droplets and Sprays. – London: Springer-Verlag, 2014. –345 p.
12. *Терехов В.И., Шишкин Н.Е.* Теплообмен при испарении капель бинарных растворов // *Испарение, конденсация: сб. трудов V Российской национальной конференции по теплообмену*. – М., 2010. –Т.4. – С.302 – 305.

**Оліфіренко Ю.О., Копійка О.К., Калінчак В.В., Дараков Д.С., Головка В.В.
Моделювання випаровування крапель бінарної суміші нижчих спиртів**

АНОТАЦІЯ

В даній роботі представлено результати моделювання процесу випаровування індивідуальних крапель нижчих спиртів – етанолу (Е), бутанола (В) та їх бінарної суміші з с початковим розміром крапель 2мм у нагрітому повітрі ($T_{\infty}=440\div 675\text{K}$) при атмосферному тиску. Застосовуючи дискретно - компонентний підхід для опису процесів тепло масопереносу, що мають місце при випаровуванні різних за початковим складом крапель паливної суміші, запропоновані прогностичні оцінки динаміки зміни розміру, складу і температури крапель досліджуваних палив під час їх випаровування. Порівняльний аналіз, отриманих в рамках розглянутої моделі, розрахункових даних дозволив запропонувати можливий механізм випаровування крапель мультикомпонентної паливної суміші і пояснити деякі передбачені особливості у поведінці основних характеристик цього процесу.

Olifirenko J.O., Kopeyka A.K., Kalinchak V.V., Darakov D.S, Golovko V.V.
Simulation of evaporation of lower alcohols binary droplets

SUMMARY

This paper presents the simulation results of evaporation process of lower alcohols - ethanol (E), butanol (B) and their binary mixtures individual droplets with 2mm droplet initial size in hot air ($T_{\infty} = 440 \div 675K$) and atmospheric pressure. The evaporating droplets size, composition and temperature histories are obtained using discrete-component approach to describe different initial composition fuel mixtures heat-mass transfer processes. The comparative analysis of obtained data allowed to propose a possible mechanism of multicomponent fuel mixtures droplets evaporation and explain some of predicted features in main process characteristics behavior.