

Ю.И. Обвинцев,* В.М. Минашкин,* В. М. Нужный.**

* ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва,

** КГУ им. Т.Г. Шевченко, Киев

Испарение капли в атмосфере, содержащей химически активные добавки

Рассмотрен диффузионный механизм квазистационарного испарения одиночной сферической капли в реагирующей среде. Получены аналитические выражения, позволяющие установить профиль концентрации и температуры от поверхности капли до зоны реакции и от зоны реакции в окружающую среду. Выведены выражения для времени испарения капли, температуры и радиуса зоны химической реакции в зависимости от концентрации реагента в газовой фазе. Получены выражения для скорости испарения капли и её температуры в зависимости от физико – химических свойств вещества капли и концентрации примеси в газовой фазе. Однако, скорость испарения, полученная по квазистационарному диффузионному механизму, примерно в 1,5 ÷ 2 раза ниже, чем полученная экспериментально, что говорит о необходимости учета конвективного теплообмена в подобном рода процессах.

Интерес к изучению испарения капель не ослабевает на протяжении многих лет, и это естественно, поскольку процессы, связанные с ростом и испарением капель, находят применение во многих областях промышленности, ракетной технике, тесно связаны с формированием климата планеты. В настоящее время имеется много статей по теории испарения и горения одиночной капли, основы которой заложены в работах [1 – 5]. В данной работе рассматривается процесс испарения капли, осложненный протеканием химической реакции в газовой фазе. Цель работы заключается в рассмотрении процесса и нахождении уравнений, которые позволили бы достаточно точно описывать поведение капли.

С этой целью был проведён ряд экспериментальных работ по испарению капель SiCl_4 , SnCl_4 и TiCl_4 в атмосфере, содержащей пары воды [6-8]. В процессе испарения капли измерялась её масса и температура, а в объёме камеры регистрировалось давление и температура. Влажность варьировалась от 0 до 100 % при температуре окружающей среды 20°C. Методика проведения экспериментов опубликована в работах [6-8].

На рис. 1 приведено изменение массы капли в относительных единицах m/m_0 в процессе испарения капли TiCl_4 в среде с различной влажностью. Здесь, m_0 и m – начальное и текущее значения массы капли, соответственно.

Эксперимент показал, что после небольшого начального участка, скорость испарения и температура капли выходят на квазистационарный режим испарения. При этом скорость испарения и температура капли зависят от концентрации вещества в газовой фазе. При небольших концентрациях вещества в газовой фазе продукты реакции конденсируются и выводятся из зоны реакции за счёт седиментации, при больших концентрациях и умеренной концентрации

паров может происходить капсулирование капли продуктами реакции. После

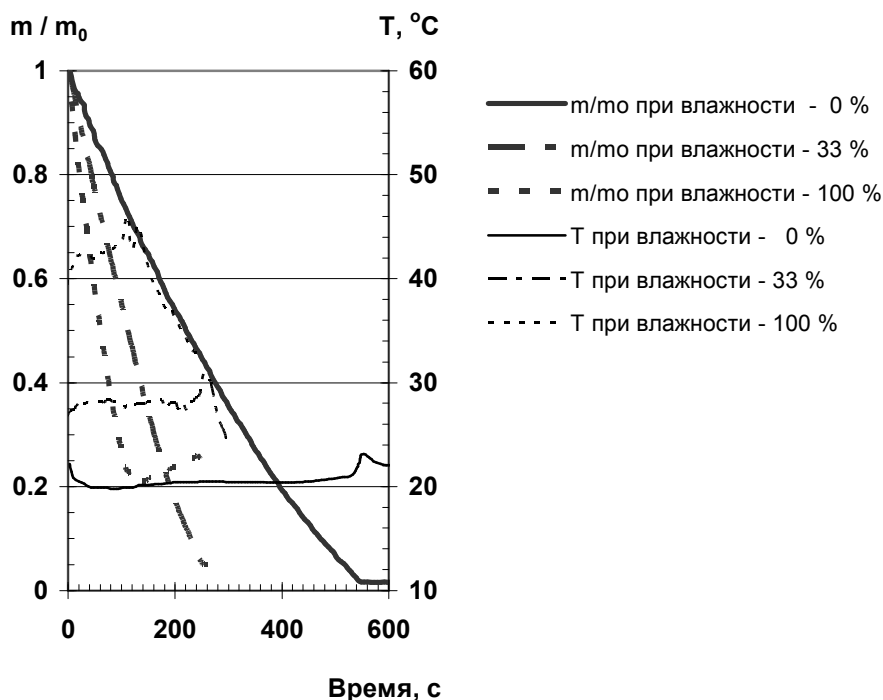


Рис.1. Изменение относительной массы капли $TiCl_4$ при испарении во влажной среде.

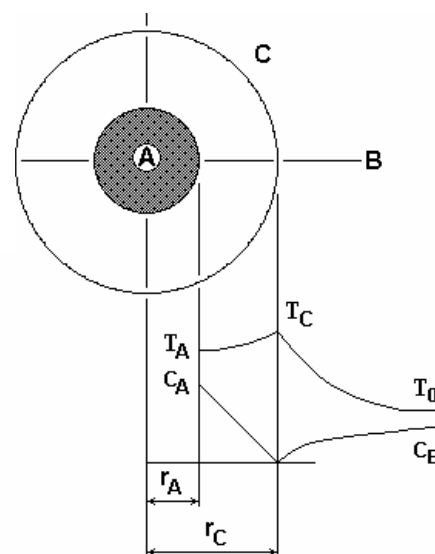


Рис 2. Схематичное изображение процесса испарения

окончания испарения на датчике оставались продукты реакции, масса которых не превышала 10-15 % от первоначальной массы капли. Представляет интерес рассмотреть такие вопросы, как температура испаряющейся капли, профиль концентрации и температуры, а также скорость испарения в зависимости от концентрации химически активного компонента в газовой фазе.

Механизм испарения капли в реагирующей среде

Рассмотрим сферическую каплю **A**, помещённую в неограниченную среду газа, содержащего химически активное вещество **B**. При взаимодействии паров с веществом **B** (добавки) вокруг капли формируется зона химической реакции **C**. Тепло, выделяющееся в зоне химической реакции, идёт на формирование двух тепловых потоков: к капле и в окружающую среду. Тепловой поток, идущий к капле, расходуется на испарение вещества капли и разогрев паров от температуры капли T_A до температуры зоны химической реакции T_C . В результате получается самосогласованная система, в которой количество выделяющегося в зоне химической реакции тепла определяет концентрацию паров, в свою очередь, от концентрации паров зависит количество выделяющегося тепла.

В рассматриваемом механизме испарения делаются следующие предположения.

Считаем скорость химической реакции быстрой, что позволяет рассматривать зону химической реакции как поверхность сферы. Концентрация паров c_A

и вещества добавки c_B в зоне реакции равны нулю. Коэффициент диффузии D и теплопроводности λ считаем неизменными. Скачки концентрации и температуры на границе жидкость - газ, а также свободная конвекция, вызванная неоднородностью температурного поля, не учитывались. Процесс испарения считается квазистационарным.

Исходя из рассмотренного механизма испарения, можно написать следующую систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} D_A \left(\frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} \right) = 0 \end{array} \right. \quad (1)$$

$$D_B \left(\frac{d^2 c_B}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_B}{dr} \right) = 0 \quad (2)$$

$$\lambda \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad (3)$$

$$Q_p \cdot 4\pi r_C^2 D_A \frac{dc_A}{dr} \Big|_{r=r_C} = -\lambda \cdot 4\pi r_C^2 \frac{dT_{AC}}{dr} \Big|_{r=r_C} + \lambda \cdot 4\pi r_C^2 \frac{dT_{BC}}{dr} \Big|_{r=r_C} \quad (4)$$

$$\frac{4}{3} \pi r_A^3 \rho c_p \frac{dT}{dt} = -\lambda \cdot 4\pi r_C^2 \frac{dT_{AC}}{dr} \Big|_{r=r_C} + c_p (T_C - T_A) \cdot 4\pi r_C^2 \cdot D_A \frac{dc_{A(r)}}{dr} \Big|_{r=r_C} + \Delta H \cdot 4\pi r_C^2 \cdot D_A \frac{dc_{A(r)}}{dr} \Big|_{r=r_C} \quad (5)$$

где r - радиальная координата сферической системы координат с началом в центре капли; D_A и D_B - коэффициенты диффузии веществ A и B ; λ - коэффициент теплопроводности воздуха; ρ - плотность вещества капли;

$\lambda \cdot 4\pi r_C^2 \frac{dT_{AC}}{dr} \Big|_{r=r_C}$ - тепловой поток от зоны реакции к капле; $\lambda \cdot 4\pi r_C^2 \frac{dT_{BC}}{dr} \Big|_{r=r_C}$ - тепловой поток от зоны реакции в окружающую среду; Q_p - тепловой эффект реакции; ΔH - теплота испарения вещества капли.

Уравнения (1) и (2) описывают распределение концентрации компонентов A и B до зоны реакции, уравнение (3) профиль температуры, а уравнения (4) и (5) является уравнениями теплового баланса для зоны химической реакции и испаряющейся капли.

Распределение концентрации пара от капли до зоны химической реакции и вещества добавки вблизи зоны химической реакции

Решение уравнения (1) с граничными условиями

$$c_{A(r)} = c_{A_0} \quad \text{при} \quad r = r_A$$

$$c_{A(r)} = 0 \quad \text{при} \quad r = r_C$$

приводит к виду:

$$c_{A(r)} = \frac{c_{A_0} r_C r_A}{(r_C - r_A)r} - \frac{c_{A_0} r_A}{r_C - r_A} = \frac{c_{A_0} r_A}{r_C - r_A} \left(\frac{r_C}{r} - 1 \right) \quad (6)$$

где $c_{A(r)}$ - распределение концентрации паров от поверхности капли до зоны химической реакции.

Из уравнения (2), с граничными условиями

$$c_{B(r)} = 0 \quad \text{при} \quad r = r_C$$

$$c_{B(r)} = c_{B_0} \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty$$

находим зависимость концентрации вещества **B** от r

$$c_{B(r)} = c_{B_0} \left(1 - \frac{r_C}{r} \right), \quad (7)$$

где $c_{B(r)}$ - распределение концентрации вещества добавки от зоны химической реакции до бесконечности.

Поскольку $\left. \frac{dc_{A(r)}}{dr} \right|_{r=r_C} = - \left. \frac{dc_{B(r)}}{dr} \right|_{r=r_C}$ получаем:

$$D_A \frac{c_{A_0} r_A}{(r_C - r_A)} = D_B c_{B_0}. \quad (8)$$

Считая, что $D_A \cong D_B$, находим выражение для радиуса зоны реакции

$$r_C = r_A \left(1 + \frac{c_{A_0}}{c_{B_0}} \right) = r_A \left(\frac{c_{A_0} + c_{B_0}}{c_{B_0}} \right) \quad (9)$$

Уравнение (8) можно записать как:

$$r_C - r_A = r_A \frac{c_{A_0}}{c_{B_0}}$$

Заменив в уравнение (6) r_C и $r_C - r_A$ на найденные значения, получаем окончательное выражение для распределения концентрации вещества **A** в зоне **AC**

$$c_{A(r)} = \frac{r_A}{r} (c_{A_0} + c_{B_0}) - c_{B_0}. \quad (10)$$

Подставляя значения r_C в уравнение (7) получаем выражение для распределения концентрации вещества **B** от зоны химической реакции в окружающую среду.

$$c_{B(r)} = c_{B_0} - \frac{r_A}{r} (c_{A_0} + c_{B_0}) \quad (11)$$

Скорость и время испарения капли в реагирующей среде

Плотность потока массы вещества **A** из капли за счёт молекулярной диффузии определяется законом Фика:

$$j = -4\pi r^2 D_A \frac{dc_{A(r)}}{dr}. \quad (12)$$

Подставив в это выражение значение градиента концентрации $\frac{dc_{A(r)}}{dr}$, получим:

$$j = 4\pi r_A D_A (c_{A_0} + c_{B_0}) \quad (13)$$

Так как $j = -\frac{dm}{d\tau}$, где τ - время, а m - масса капли, формулу (13) можно представить в виде

$$-\frac{dr^2}{d\tau} = \frac{2D}{\rho} (c_{A_0} + c_{B_0}) \quad (14)$$

или

$$-\frac{dS}{d\tau} = \frac{8\pi D}{\rho} (c_{A_0} + c_{B_0}) \quad (15)$$

где S - поверхность капли.

Из уравнений (14 и 15) получаем

$$r_0^2 - r^2 = \frac{2D}{\rho} (c_{A_0} + c_{B_0}) \tau \quad (16)$$

$$S_0 - S = \frac{8\pi D}{\rho} (c_{A_0} + c_{B_0}) \tau \quad (17)$$

где r_0 и S_0 - радиус и поверхность капли в начальный момент.

Таким образом, поверхность капли остаётся линейной функцией времени как при испарении капли в инертной среде [5], так и в реагирующей среде.

Распределение температуры вблизи зоны химической реакции

Схематическое распределение температуры вблизи зоны химической реакции изображено на рис 2.

Профиль температуры в области **АС**, т.е. от зоны реакции к капле, находится из уравнения (3) с граничными условиями:

$$T_{A(r)} = T_A \quad \text{при} \quad r = r_A;$$

$$T_{A(r)} = T_C \quad \text{при} \quad r = r_C;$$

где T_A - температура капли, а T_C - температура зоны химической реакции.

Получаем:

$$T_{AC(r)} = \frac{c_{A_0} + c_{B_0}}{c_{A_0}} \left[T_C - \frac{c_{B_0}}{c_{A_0} + c_{B_0}} T_A - \frac{r_A}{r} (T_C - T_A) \right]. \quad (18)$$

Профиль температуры для области **СВ** от зоны химической реакции в окружающую среду находится при граничных условиях

$$T_{B(r)} = T_C \quad \text{при} \quad r = r_C;$$

$$T_{B(r)} = T_0 \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty;$$

где T_0 - температура окружающей среды.

$$T_{BC(r)} = T_0 + \frac{r_A}{rc_{B_0}} (c_{A_0} + c_{B_0}) (T_C - T_0) \quad (19)$$

Уравнение теплового баланса.

Предположив, что теплота, выделяющаяся в зоне химической реакции, идёт на формирования двух тепловых потоков - к капле и в окружающую среду, получаем уравнение (4), решение которого приводит к выражению для теплового эффекта реакции:

$$Q_p = \frac{\lambda}{c_{A_0} D_A} (T_C - T_A) + \frac{\lambda}{c_{B_0} D_A} (T_C - T_0) \quad (20)$$

или температуре в зоне химической реакции

$$T_C = \frac{Q_p + \frac{\lambda}{c_{A_0} D_A} T_A + \frac{\lambda}{c_{B_0} D_A} T_0}{\frac{\lambda}{c_{A_0} D_A} + \frac{\lambda}{c_{B_0} D_A}} \quad (21)$$

В уравнении (4), тепловой поток идущий от зоны химической реакции к капле выражается уравнением:

$$q = \lambda \cdot 4\pi r_C^2 \left. \frac{dT_{AC}}{dr} \right|_{r=r_C} = \lambda \cdot 4\pi \frac{r_A}{c_{A_0}} (c_{A_0} + c_{B_0}) (T_C - T_A) \quad (22)$$

Отметим, что он тратится на испарение жидкости и нагрев паров от температуры капли до температуры зоны реакции

$$-\lambda \cdot 4\pi r_C^2 \left. \frac{dT_{AC}}{dr} \right|_{r=r_C} = \Delta H \cdot 4\pi r_C^2 \left. \frac{dc_A}{dr} \right|_{r=r_C} + c_p (T_C - T_A) \cdot D_A 4\pi r_C^2 \left. \frac{dc_A}{dr} \right|_{r=r_C}, \quad (23)$$

где ΔH - теплота испарения, а c_p - теплоемкость жидкости капли.

Из уравнения (23) тоже можно найти температуру в зоне химической реакции:

$$T_C = T_A + \frac{\Delta H}{\frac{\lambda}{c_{A_0} D_A} - c_p} \quad (24)$$

и, если из экспериментальных данных известна температура испаряющейся капли, то это уравнение позволяет достаточно просто найти температуру в зоне реакции.

Если в уравнении (4) заменить тепловой поток идущий к капле на выражение (23) то получим выражение для теплового эффекта реакции и температуры в зоне химической реакции не содержащие c_{A_0} .

$$Q_p = \Delta H + c_p (T_C - T_A) + \frac{\lambda}{c_{B_0} D_A} (T_C - T_0) \quad (25)$$

и

$$T_C = \frac{Q_p - \Delta H + c_p T_A + \frac{\lambda}{c_{B_0} D_A} T_0}{c_p + \frac{\lambda}{c_{B_0} D_A}} \quad (26)$$

Запишем, тепловой поток, пришедший к капле с учетом потери на нагрев паров от температуры капли до температуры зоны химической реакции как:

$$\begin{aligned} -4\pi r_C^2 \lambda \frac{dT_{AC}}{dr} \Big|_{r=r_C} &= -Q_p 4\pi r_C^2 D_A \frac{dc_{A(r)}}{dr} \Big|_{r=r_C} + 4\pi r_C^2 \lambda \frac{dT_{BC}}{dr} \Big|_{r=r_C} + \\ &+ 4\pi r_C^2 D_A c_p (T_C - T_A) \frac{dc_{A(r)}}{dr} \Big|_{r=r_C} \end{aligned} \quad (27)$$

Заменив в уравнении (5) тепловой поток, идущий к капле на его значение по уравнению (27), получаем уравнение теплового баланса испаряющейся капли:

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} \pi r_A^3 \rho c_p \frac{dT}{dt} &= Q_p 4\pi r_C^2 D_A \frac{dc_{A(r)}}{dr} \Big|_{r_C} - 4\pi r_C^2 \lambda \frac{dT_{BC}}{dr} \Big|_{r_C} - 4\pi r_C^2 D_A c_p (T_C - T_A) \frac{dc_{A(r)}}{dr} \Big|_{r_C} - \\ &- \Delta H \cdot 4\pi r_C^2 D_A \frac{dc_{A(r)}}{dr} \Big|_{r_C} \end{aligned} \quad (28)$$

Преобразование этого уравнения приводит к виду:

$$\frac{r_A^2 \rho c_p}{3 D_A (c_{A_0} + c_{B_0})} \frac{dT}{dt} = Q_p - \frac{\lambda}{c_{B_0} D_A} (T_C - T_0) - c_p (T_C - T_A) - \Delta H \quad (29)$$

Теперь, решая систему из двух дифференциальных уравнений, можно определять изменение скорости испарения и температуры капли с начального момента времени.

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= -\frac{D_A}{\rho r_A} (c_{A_0} + c_{B_0}) \end{aligned} \right. \quad (30)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{r_A^2 \rho c_p}{3 D_A (c_{A_0} + c_{B_0})} \frac{dT}{dt} &= Q_p - \frac{\lambda}{c_{B_0} D_A} (T_C - T_0) - c_p (T_C - T_A) - \Delta H \end{aligned} \right. \quad (31)$$

Для сравнения экспериментальных и расчётных данных мы провели расчет испарения капли $TiCl_4$ в атмосфере с влажностью 75 %. Результаты представлены на рис 3,4.

Экспериментальные кривые обозначены сплошными линиями и представляют - скорость испарения, температуру капли (верхняя горизонтальная кривая) и среды (нижняя горизонтальная прямая) в процессе испарения капли. Расчетные кривые обозначены пунктирными линиями и представляют – скорость испарения, температуру в зоне химической реакции (верхняя горизонтальная кривая) и температуру капли (нижняя горизонтальная кривая).

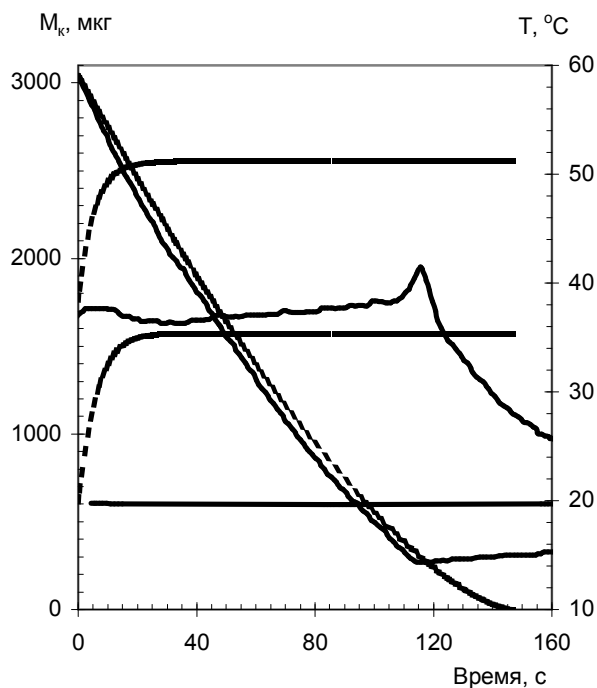


Рис 3 Сравнение экспериментальных и расчетных кривых. Расчетные кривые обозначены пунктирными линиями.

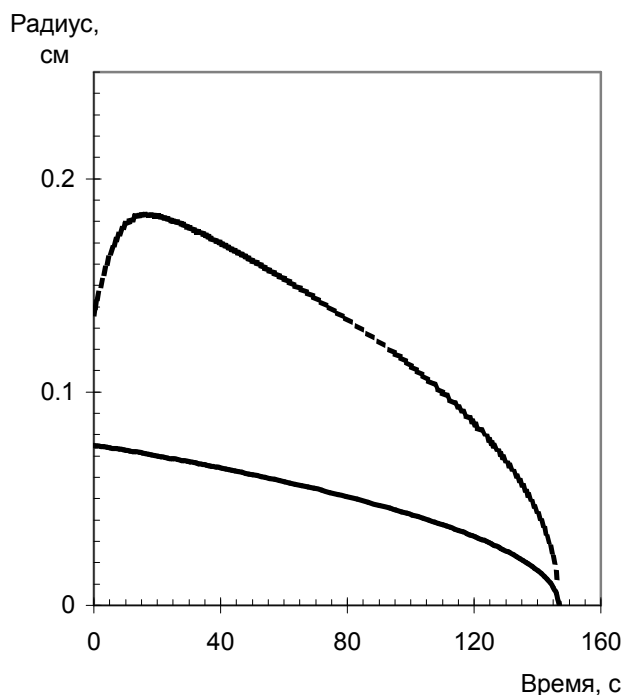


Рис 4 Расчетные значения изменения радиуса капли и радиуса зоны химической реакции. Радиус зоны химической реакции обозначен пунктирной кривой.

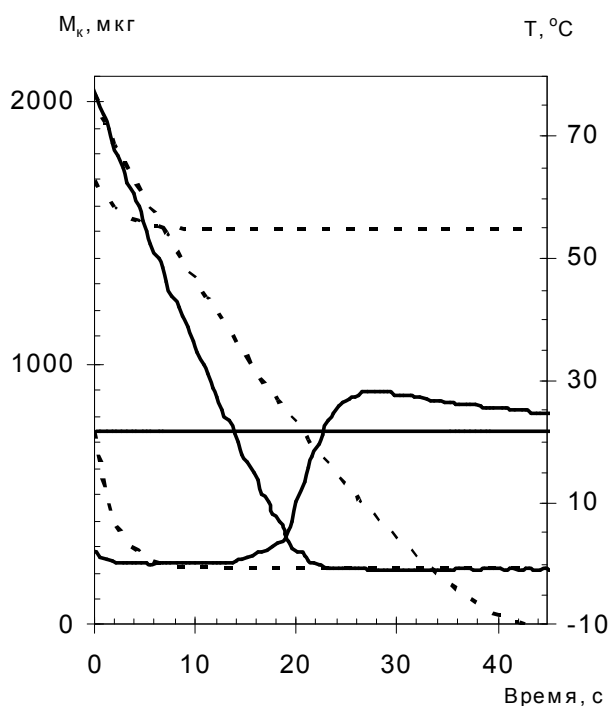


Рис 5 Расчетные и экспериментальные значения изменения массы и температуры капли SiCl_4 при испарении в атмосфере с влажностью 75 %. Расчетные значения обозначены пунктирными кривыми.

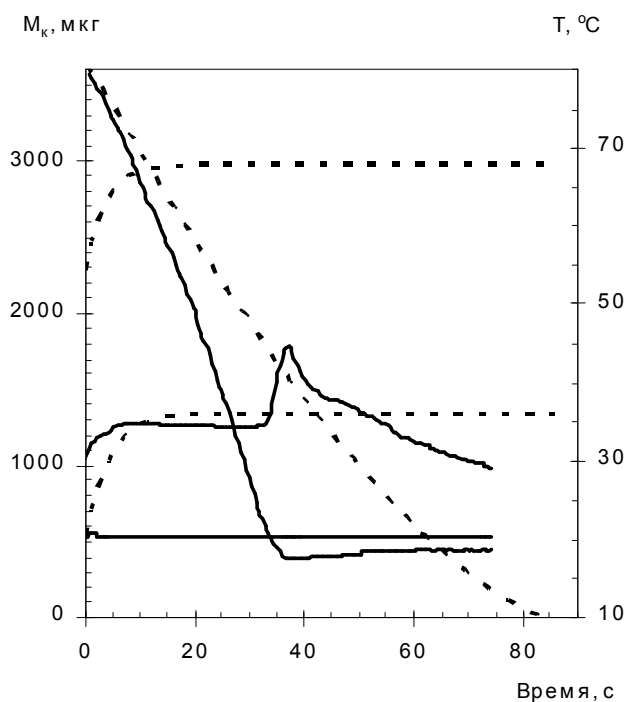


Рис 6 Расчетные и экспериментальные значения изменения массы и температуры капли TiCl_4 при испарении в атмосфере с влажностью 75 %. Расчетные значения обозначены пунктирными кривыми.

На рис. 3 видно, что численные значения скорости испарения и температуры капли достаточно хорошо совпадают с экспериментально полученными.

На рис. 4 показано, что в начальный момент времени происходит увеличение радиуса зоны химической реакции, связанное с увеличением концентрации паров капли при ее разогреве. Увеличение радиуса самой капли за счет разогрева не происходит (уменьшение радиуса за счет испарения происходит быстрее, чем увеличение вследствие разогрева).

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений происходит для $TiCl_4$ во всем диапазоне рассмотренной влажности, а для $SnCl_4$ при значениях влажности меньших 33 %. Расчетная скорость испарения $SnCl_4$ при значениях влажности больших 33 % и $SiCl_4$ в 1,5 ÷ 2 раза меньше экспериментально полученной (см рис 5 - 6). Мы считаем, что увеличение скорости испарения происходит за счет возникновения в зоне химической реакции конвективных потоков, которые уменьшают радиус зоны и увеличивают скорость испарения.

Самосогласованность системы

Самосогласованность системы, то есть взаимосвязь температуры в зоне химической реакции с температурами капли, среды, концентрацией добавки и тепловым эффектом реакции, осуществляется за счёт парциального давления паров капли. Чем выше температура в зоне реакции, тем выше и парциальное давления паров, которые, в свою очередь, связаны с радиусом зоны химической реакции. Благодаря этой взаимосогласованности процесс испарения с начального уровня всегда выходит на стационарное состояние, которое и поддерживается до конца процесса. Это можно видеть на экспериментальных кривых. Вследствие взаимосогласованности мы считаем этот процесс квазистационарным и пользуемся стационарными уравнениями тепло- и массопереноса. В последующей публикации мы собираемся более подробно рассмотреть вопрос об обосновании квазистационарности процесса испарения капли в реагирующей среде.

ВЫВОДЫ

1. На основе простой модели, основанной на уравнениях тепло- и массообмена, определены параметры зоны химической реакции (её температура и радиус). Выведены выражения для профилей концентрации и температуры в зависимости от концентрации вещества добавки в газовой фазе.
2. Предложена система уравнений, позволяющая рассчитать скорость испарения и температуру капли с начального момента времени, при заданных условиях: начальной температуре капли, температуре среды и концентрации вещества добавки.
3. Сравнение экспериментальных значений с расчетными позволяет сделать вывод, что рассмотренный механизм испарения имеет место в тех случаях, когда зона химической реакции не сильно изменена конвективным потоком.
4. На основе рассмотренных механизмов испарения возможно дальнейшее изучение процессов, происходящих при испарении капли в реагирующей среде.

Литература

1. Варшавский Г.А. // Тр. НИИ-1. – 1945. – № 6.
2. Франк – Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука. – 1967. – 491с.
3. Godsave G.A.E. // Proc. 4th Sympos. (Intern.) on Combustion. Baltimore, Md.: Williams and Wilkins Co. – 1953. – P. 818.
4. Spalding D.B. // Proc. 4th Sympos. (Intern.) on Combustion. Baltimore, Md.: Williams and Wilkins Co. – 1953. – P. 847.
5. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. – А.Н. СССР. М. – 1958.
6. Нужный В.М., Курлянд В.М., Пачина Т.В., Минашкин В.М. Колл. журнал. Исследование скорости испарения и конденсационного роста капель в реагирующих газовых средах – 1989 г. – Т. 51, № 2. – С. 163.

Ю.І. Обвінцев, В.М. Мінашкін, В. М. Нужний.

Випаровування краплі в атмосфері, що містить хімічно активні добавки

АНОТАЦІЯ

Розглянутий дифузійний механізм квазістаціонарного випаровування одичної сферичної краплі в реагуючому середовищі. Одержані аналітичні вирази, що дозволяють встановити профіль концентрації і температури від поверхні краплі до зони реакції і від зони реакції в навколишнє середовище. Виведені вирази для часу випаровування краплі, температури і радіусу зони хімічної реакції залежно від концентрації реагенту в газовій фазі. Одержані вирази для швидкості випаровування краплі і її температури залежно від фізико-хімічних властивостей речовини краплі і концентрації домішки в газовій фазі. Проте, швидкість випаровування, одержана по квазістаціонарному дифузійному механізму, приблизно в $1,5 \div 2$ рази нижче, ніж одержана експериментально, що говорить про необхідність обліку конвективного теплообміну в подібного роду процесах.

Ju.I. Obvintsev, V.M. Minashkin, V.M. Nuzhny.

Evaporation of a drop in an atmosphere containing the chemically active additives

SUMMARY

A diffuse quasistationary model of evaporation of a single spherical drop in reactive medium was considered. Analytical dependencies of time of evaporation of a drop and of temperature and radius of chemical reaction zone on concentration of a reagent in the gas phase were deducted. Dependencies of the rate of evaporation of a drop and of temperature of a drop on physicochemical properties of the substance of a drop and on concentration of impurity in gas phase were obtained.