

УДК 536.43

ИСПАРИТЕЛЬНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ БИНАРНЫХ МИКРОННЫХ КАПЕЛЬ В УСЛОВИЯХ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Ефименко Ю.А.¹, Фисенко С.П.²

¹Физический Факультет БГУ. Минск, Беларусь, ²ГНУ "ИТМО им. А.В. Лыкова НАНБ" Минск, Беларусь

В свободномолекулярном приближении относительно радиуса капли проведено моделирование испарительного охлаждения микронных капель растворов в аэрозольном реакторе при пониженных давлениях 20-80 Тор. В качестве примера были выбраны капли слабых аммиачных растворов воды, а несущий газ представлял собой смесь воздуха и аммиака. Показана что скорость охлаждения капель может достигать $2 \cdot 10^5$ К/с, если концентрация аммиака в газовой фазе ниже её концентрации в капле. Исследовано влияние состава капель и газового потока, отношения массовых расходов на скорость охлаждения. Обсуждаются отдельные высокотехнологические применения испарительного охлаждения капель растворов микронного размера.

В быстро развивающемся методе производства наночастиц из капель растворов при пониженном давлении в газовой фазе испарительное охлаждение микронных капель играет критически важную роль и, тем самым, вызывает новый интерес к классической проблеме теплофизики [1, 2]. Известно, что для эффективного получения наночастиц этим методом полупроводниковые материалы растворяются в слабых аммиачных растворах воды, а в качестве газа-носителя используется смесь аммиака и воздуха [3].

В работе [2] экспериментально и теоретически показано, что скорость испарительного охлаждения чистых капель воды при пониженном давлении достигает 2000 К/с. В работе [4] методами математического моделирования показано, что испарительное охлаждение бинарных капель с характерным размером порядка одного

микрона резко увеличивается по сравнению с однокомпонентным испарением и может достигать $2 \cdot 10^5$ К/с.

В свободномолекулярном приближении математическая модель процессов тепломассообмена облака капель с газовым потоком получена [5, 6]. В частности, при движении капли в аэрозольном ректоре со скоростью u уравнения для изменения числа молекул аммиака в бинарной капле N_a и воды N_w имеют, соответственно, вид [4]

$$\frac{dN_a}{dz} = \frac{4\pi R_d^2}{u\sqrt{2\pi m_a k}} \left(\frac{p_{av}(T_m)}{\sqrt{T_m}} - \frac{p_{as}(T_d)}{\sqrt{T_d}} \right),$$

$$\frac{dN_w}{dz} = \frac{4\pi R_d^2}{u\sqrt{2\pi m_w k}} \left(\frac{p_{wv}(T_m)}{\sqrt{T_m}} - \frac{p_{ws}(T_d)}{\sqrt{T_d}} \right),$$

где p_{av} – парциальное давление аммиака в газовой фазе, p_{as} – равновесное давление аммиака над водным раствором аммиака, p_{wv} – парциальное давление воды в газовой фазе, p_{ws} – насыщенное давление воды над раствором, T_m и T_d – температуры газовой смеси и капли, k – постоянная Больцмана, m_a и m_w – массы молекул аммиака и воды. Отметим, что переход к числу молекул важен для описания испарения бинарных капель, он принципиально важен при описании многокомпонентных капель.

Экспериментальные значения постоянной Генри для водных растворов аммиака, которые были использованы в наших расчетах, найдены в работе [7].

Уравнение, описывающее изменение температуры бинарной капли учитывает выделение теплоты смешения, особенно большой величины для смеси аммиак - вода.

Энтальпию бинарной капли $E(T_d, x, N_i)$ запишем в следующем приближении:

$$E(T, x, N) = [m_a N_a + m_w N_w] c(x) T_d - U_a(x) N_a - U_w(x) N_w,$$

где U_a и U_w – соответственно, скрытая теплота фазового перехода в расчете на одну молекулу аммиака и воды. Значения этих скрытых теплот зависят от молярной доли аммиака в капле. Изменение энтальпии бинарной капли обуславливается потоками молекул газа-носителя, молекул водяного пара и аммиака в газовой фазе, переносящими потоки энергии к капле и от нее. Записывая эти потоки в свободномолекулярном приближении [3], получаем уравнение для изменения температуры капли:

$$\frac{dT_d(x)}{dz} = -\frac{1}{c(x)} \left\{ \begin{array}{l} -U_{dis} \frac{dx}{dz} + \frac{3[\dot{N}_a(m_a c(x)T_d + U_a) + \dot{N}_w(m_w c(x)T_d + U_w)]}{4\pi R_d^3 \rho(x)} \\ -\frac{3}{R_d \rho(x) u} A \end{array} \right\}$$

где выражение для A имеет вид:

$$A = A_g + A_a + A_w.$$

В свою очередь потоки энергии для всех трех компонент газовой смеси можно записать следующим образом:

для газа-носителя (c_g – теплоемкость газа-носителя в расчете на одну молекулу, m_g – масса молекулы газа-носителя)

$$A_g = \frac{p_c(T_m)}{\sqrt{2\pi k m_g}} \left(\frac{c_g T_m + 0.5k T_m}{\sqrt{T_m}} - \frac{c_g T_d + 0.5k T_d}{\sqrt{T_d}} \right),$$

для аммиака (c_a – теплоемкость газа-носителя в расчете на одну молекулу)

$$A_a = + \frac{1}{\sqrt{2\pi k m_a}} \left(\frac{p_{a,v}(T_m) T_m}{\sqrt{T_m}} (c_a + 0.5k) - \frac{p_{a,s}(T_d) T_d}{\sqrt{T_d}} (c_a + 0.5k) \right),$$

для водяного пара (c_w – теплоемкость газа-носителя в расчете на одну молекулу)

$$A_w = + \frac{1}{\sqrt{2\pi km_w}} \left(\frac{p_{w,v}(T_m)T_m}{\sqrt{T_m}} (c_w + 0.5k) - \frac{p_{w,s}(T_d)T_d}{\sqrt{T_d}} (c_w + 0.5k) \right)$$

Теплота растворения аммиака в воде U_{dis} (в расчете на одну молекулу аммиака) может быть представлена как:

$$U_{dis} = -T_d \frac{dc(x)}{dx},$$

$c(x)$ - теплоемкость раствора. В расчетах используем экспериментальное значение теплоты растворения. Остальные уравнения математической модели испарительного охлаждения бинарных капель приведены в [4].

Отметим, что, как следует из нашей математической модели, интенсивность испарительного охлаждения увеличивается при уменьшении начального радиуса капель. Некоторые основные результаты численного моделирования представлены ниже.

На рис.1 показано изменение температуры капли водного раствора аммиака с начальным радиусом 2 мкм от величины пути в аэрозольном реакторе. Видно, что капли остывают примерно на 15 градусов на пути примерно в 80 мкм, постепенно выходя на стационарное значение. Видно, что, изменяя начальные концентрации аммиака в газовой и жидкой фазе, можно управлять скоростью испарительного охлаждения. Процесс испарительного охлаждения заканчивается практически на пути примерно в 40 начальных радиусов капли (80 мкм).

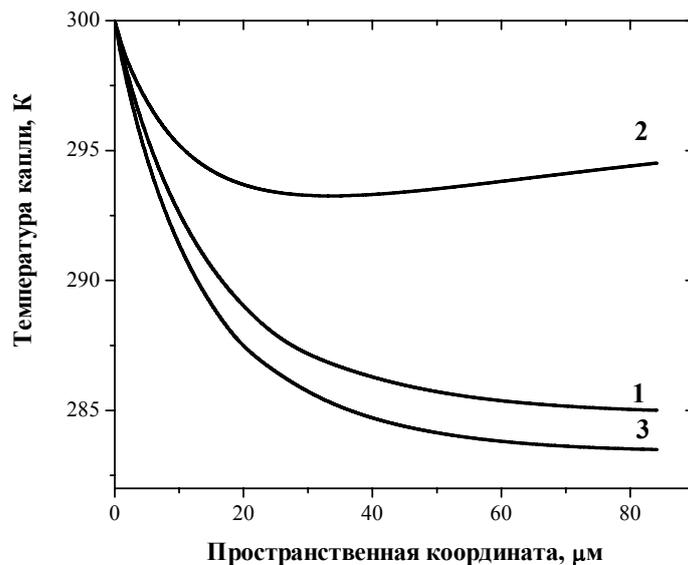


Рис.1 Зависимость температуры капель от её пути в реакторе
1 - $x = 0.33$ и в газовой смеси $x_g = 0.05$; 2 - $x = 0.05$ и $x_g = 0.26$; 3 - $x = 0.05$ и в $x_g = 0.05$; отношение массовых расходов $Q_w/Q_c = 0.38$. Давление в реакторе - 60 Тор.
Начальная температура раствора 300 К.

Поведение кривой 2 объясняется тем, что капля находится под влиянием двух процессов: охлаждается за счет испарения воды и нагревается за счет конденсации и абсорбции паров аммиака, концентрация которого в газовой фазе существенно выше, чем в капле. Причем вклад испарения молекул аммиака при его малых концентрациях в каплях относительно мал.

На рис. 2 показаны конечные температуры капель в зависимости от общего давления в проточном аэрозольном реакторе. Видно, что при понижении общего давления температура капель падает, что связано в основном с уменьшением относительной роли в теплообмене газа - носителя. Отметим, что эффект испарительного охлаждения также усиливается при уменьшении такого важного параметра подобия нашей задачи, как отношение массовых расходов капель и газового потока.

Таким образом, при получении наночастиц, когда важна максимальная скорость охлаждения, нужно работать при небольшом значении отношения расходов капель и газового потока [3].

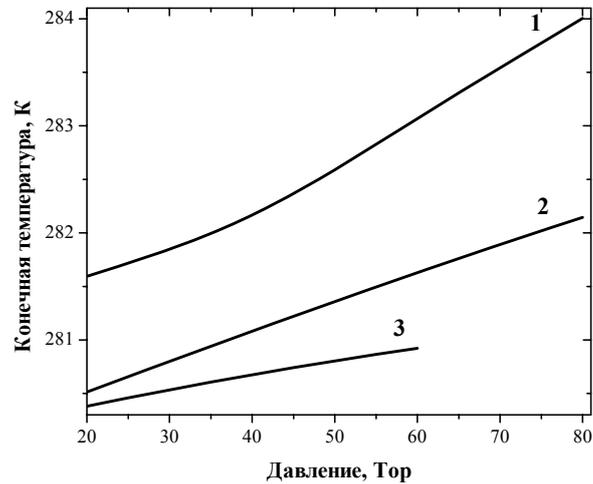


Рис.2 Конечная температура капель от общего давления в реакторе
1 – отношение расходов $Q_w/Q_c = 0.38$, 2 – $Q_w/Q_c = 0.1$, 3 – $Q_w/Q_c = 0.011$.
 $R_0 = 1.96$ мкм, $x_g = 0.05$.

Естественно при понижении температуры бинарных капель микронного размера происходит и понижение температуры газового потока [2,4]. Экспериментально этот эффект был измерен в [2]. Представляется возможным использовать этот эффект для создания экологически чистого охлаждающего устройства.

На рис.3 показано изменение конечной температуры капель от состава газового потока. Естественно, что уменьшение мольной концентрации аммиака в газовом потоке усиливает испарения аммиака из капель и, тем самым, усиливает эффект испарительного охлаждения капель. Видно, что при заданной длине пути капель эффект охлаждения зависит от радиуса капель.

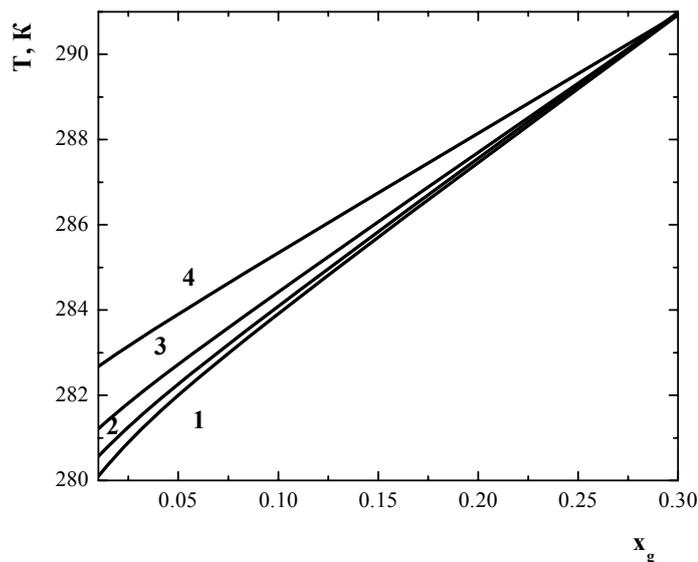


Рис.3. Конечная температура капли от мольной доли аммиака в газовой смеси.

1 – $R_d = 2$ мкм, 2 – $R_d = 3$ мкм, 3 – $R_d = 4$ мкм, 4 – $R_d = 6$ мкм.

Испарительное охлаждение капель многокомпонентного водного раствора, которые содержат высоколетучие и малолетучие вещества, с хорошей точностью может быть описано как испарительное охлаждение бинарной капли. Процесс испарительного охлаждения ведет к быстрому формированию в капле пересыщенного раствора малолетучего вещества [3]. В этом растворе при достижении достаточно высокого пересыщения при помощи гомогенной или гетерогенной нуклеации образуются твердые наночастицы.

Авторы получили поддержку работы от БРФФИ (проект T06P - 013). С.Ф. признателен Prof. Okuyama, K. and Prof. Lenggoro, I. W. за плодотворные дискуссии.

Литература

1. K. Okuyama, and I.W. Lenggoro, Preparation of nanoparticle via spray route // Chemical Engineering Science, 2003 v. 58 pp. 537–547.

2. S.P. Fisenko, W.N. Wang, I.W. Lenggoro, and K. Okuyama, Evaporative cooling of micron-sized droplets in a low-pressure aerosol reactor // *Chemical Engineering Science*, 2006, v.61 pp. 6029 – 6034.
3. F. Iskandar, T. Ogi, and K. Okuyama, Simple synthesis of GaN nanoparticles from gallium nitrate and ammonia aqueous solution under a flow of ammonia gas // *Material Letters*, 2006, v.60, pp.73 – 76.
4. Ю. А. Ефименко, С. П. Фисенко, Испарительное охлаждение бинарных капель в проточном реакторе при пониженном давлении // *ИФЖ*, 2008, т.81. №2.
5. Н.А. Фукс, Испарение капель в газообразной среде, М; 1955.
6. Н.В. Павлюкевич, Г.Е. Горелик, В.В. Левданский, В.В. Лейцина, Г.И. Рудин, *Физическая кинетика и процессы переноса*, Минск, Наука и техника, 1980.
7. Shi Q., Davidovits P., Jayne J. T., Worsnop D. R., and Kolb C. E. Uptake of Gas-Phase Ammonia// *Journal of Physical Chemistry A*. 1999. v.103. pp. 8812 – 8823.