

03;12

Емкостной метод измерения концентрации компонентов в каплях бинарных растворов

© А.Д. Назаров, В.И. Терехов, Н.Е. Шишкин

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
E-mail: nazarov@itp.nsc.ru; terekhov@itp.nsc.ru; shishkin@itp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию)

Описан емкостной метод измерения концентрации компонентов в каплях бинарной смеси жидкостей, обладающих разной диэлектрической проницаемостью. Представлены результаты тестирования метода и измерений концентрации в каплях водных растворов этанола, метанола и ацетона, испаряющихся в воздушном потоке.

Введение

Определение состава многокомпонентных смесей, его изменение с течением времени является необходимым при конструировании различных технологических процессов, при распылении топлива в двигателях внутреннего сгорания, в системах испарительного охлаждения и в реагирующих спреях сложного состава. В последнее время внимание исследователей привлекают процессы испарения жидких капель на твердой поверхности, важных при проведении медицинской диагностики биологических объектов и производстве структурированных поверхностей.

При испарении капель растворов жидкости с разными физическими свойствами испаряются с поверхности с неодинаковой скоростью, что вызывает как конвективные течения, так и термоконцентрационно-капиллярные процессы в капле, влияющие на теплоперенос. Несмотря на большой научный и практический интерес создание методики расчета сопряженного теплопереноса затруднено отсутствием полной картины процесса испарения капель жидкостей бинарного состава.

Важным вопросом в данной проблеме является экспериментальное определение изменения по времени содержания компонентов в испаряющихся каплях. В настоящее время отсутствуют надежные методы измерения вследствие сложности процесса и малых масштабов исследуемых объектов. В основе имеющихся методов определения концентрации жидкостей в растворах является сочетание измерительных и вычислительных методов. Эти методы основаны на зависимости объемной концентрации от изменения поверхностной концентрации с учетом диффузии внутри капли.

В работах [1,2] информацию о давлении насыщения паровой фазы у поверхности капли, полученную с помощью лазерно-индуцированной флуоресценции, обрабатывали методом конечных разностей с использованием уравнения диффузии компонентов в капле. Другой способ оценки поверхностной концентрации основан на определении поверхностного натяжения по анализу формы капли [3–5]. Этот метод применялся как для капель на подложке (лежащей капли), так и для подвешенных

капель. В силу зависимости поверхностного натяжения от концентрации компонентов капля принимает форму, зависящую от значения концентраций. Вычислительная процедура состояла в анализе цифрового образца капли, полученного фото- или видеосъемкой ее формы во времени. Метод трудоемок, имеет большое число источников погрешности, анализ которых дается в работе [5]. Авторы разделяют погрешности, связанные с аппаратной частью метода (электроника, оптические и механические компоненты, которые создают цифровое изображение капли) и программной, реализующей вычислительные методы обработки образа капли.

В настоящей работе предлагается метод измерения средней концентрации компонентов в каплях бинарной смеси жидкостей, обладающих разной диэлектрической проницаемостью. Была использована аппаратура, которая ранее создавалась для определения локальной толщины жидкой пленки [6,7]. Представлены результаты тестирования метода и измерений концентрации в каплях водных растворов этанола, метанола и ацетона, испаряющихся в воздушном потоке.

Экспериментальная установка. Метод измерения

Опыты были проведены на аэродинамическом стенде с температурой воздуха в диапазоне 20–100°C и с практически нулевой влажностью ($\varphi < 1-2\%$). Измеряемая смесь с помощью шприца в виде капли подвигалась к зонду, который помещался на выходе канала диаметром 52 mm. Скорость обдува капли составляла $V = 0-6$ m/s, поток направлялся снизу вверх так, чтобы уравновесить силы гравитации.

Принцип метода заключается в регистрации емкости зонда, зависящей от диэлектрической проницаемости капли жидкости, пропорциональной концентрации смеси жидкостей. На торце зонда, сконструированного в виде коаксиально расположенных проводников длиной 40 mm и выполняющего роль держателя (рис. 1), подвешивалась капля смеси.

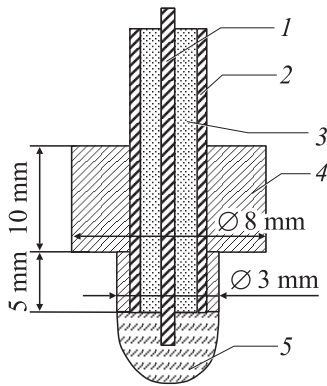


Рис. 1. Конструкция зонда: 1 — центральный электрод; 2 — внешний электрод; 3 — изолятор между электродами; 4 — фторопластовая вставка; 5 — капля смеси.

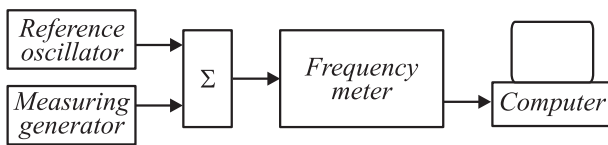


Рис. 2. Структурная схема емкостного измерителя.

Внешний электрод представлял собой медную тонкостенную трубку с внешним диаметром 2 мм, внутренний — цилиндрический электрод диаметром 0.5 мм. От торца внешнего электрода внутренний электрод выступал наружу на 1 мм. На коаксиальную конструкцию установлена выполняющая роль держателя капли фторопластовая вставка, которая одновременно устраняет замыкание электродов из-за проводящих свойств жидкости. Капля, помещенная на зонде, имеет вид полусферы с размером, в широкой части равным диаметру изолятора (3 мм).

Измерение емкости зонда проводилось аппаратурой, разработанной для исследования локальной толщины тонкой пленки жидкости при криогенных [6] и комнатных температурах [7]. Система способна регистрировать изменение емкости зонда порядка единиц фемтофоряд (10^{-15} F) с точностью 5%. Структурная схема измерителя показана на рис. 2. Переменный сигнал измерительного высокочастотного (ВЧ) генератора суммируется с сигналом опорного генератора, частота которого сдвинута относительно частоты измерительного примерно на 100 кГц: $\Delta F = F_{\text{ref}} - F_{\text{meas}} = 100$ кГц. Электронный частотомер, измеряющий частоту биений сигналов двух генераторов с точностью $5 \cdot 10^{-3}$, передает в компьютер с периодом 1 мс цифровой код частоты ΔF . В компьютере осуществляются архивирование и обработка данных.

Зонд включен в высокочастотный колебательный LC-контур генератора с частотой собственных колебаний $F = 30$ МГц. Аппаратура регистрирует частоту ВЧ генератора, с которой емкость зонда C_z связана

соотношением:

$$C_z = \frac{1}{L(2\pi F)^2} - C,$$

где L , C — собственные индуктивность и емкость генератора [8].

Емкость зонда C_z является функцией объема капли U_{dr} и диэлектрической проницаемости ϵ_{mx} смеси: $C_z = f(U_{\text{dr}}; \epsilon_{\text{mx}})$. При этом ϵ_{mx} — аддитивная величина значений диэлектрических проницаемостей, пропорциональная концентрации компонент, составляющих смесь жидкостей [9].

Для учета влияния изменения объема капли при испарении на величину емкости зонда была проведена серия тарировочных экспериментов. На первом этапе исследовалось влияние диаметра капель чистой жидкости на показания измерителя. На втором — регистрировались показания прибора в зависимости от концентрации смеси капель разных размеров. Для этого составлялась смесь с известной концентрацией компонент, из которой капли разного объема помещались на кончике зонда. Параллельно проводилось фотографирование капли на зонде, изображение которой использовалось для определения ее размера. На рис. 3 приведены фотографии капель трех размеров. Внутри прозрачной капли виден центральный электрод коаксиальной конструкции зонда.

Характерный размер капли определялся как расстояние от торца внешнего электрода до нижней границы капли. Фотографии были сделаны цифровой зеркальной фотокамерой Canon EOS 300 DIGITAL с разрешением $6.3 \cdot 10^6$ эффективных пикселей. Объектив с увеличением 1×5.6 и светофильтром UP + 1 позволял получить разрешение 25 μm на один пиксел, что соответствует погрешности определения размера капель в диапазоне 2000–3000 μm порядка 2%.

На рис. 4 приведена зависимость показаний емкостного измерителя от диаметра капли этилового спирта и воды. Видно, что с ростом диаметра капли показания прибора асимптотически приближаются к постоянному значению.

При увеличении размера капли выше 2500 μm прирост емкости зонда резко уменьшается, а с увеличением размера капли свыше 3000 μm практически сводится к нулю. Это говорит о нечувствительности емкости

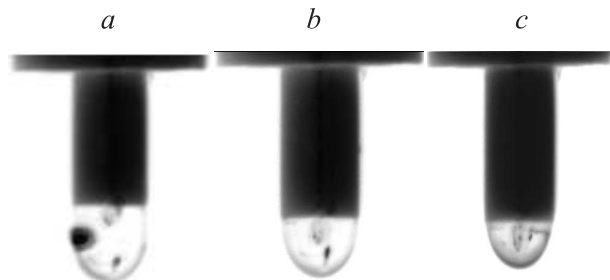


Рис. 3. Фотографии капель на зонде-держателе размером: 3200 (a), 2150 (b), 1650 μm (c).

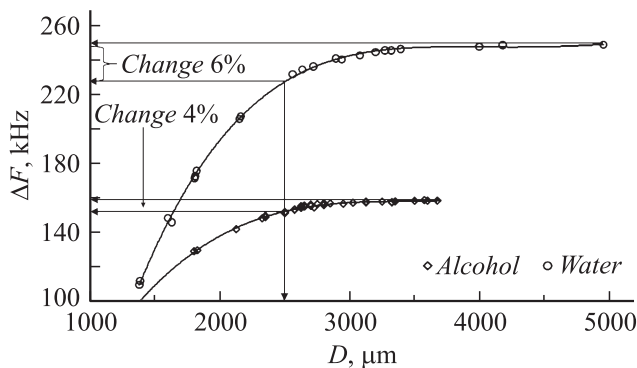


Рис. 4. Зависимости показаний измерителя от диаметров капли этилового спирта и капли воды.

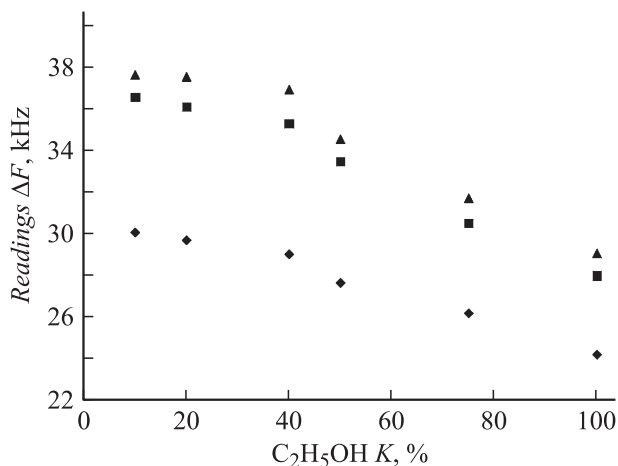


Рис. 5. Показания приборов в зависимости от концентрации капли смеси воды и этилового спирта для размеров капель трех диапазонов (♦ — 1.5–2.0, ■ — 2.0–2.5, ▲ — 2.5–3.0 мм).

зонда к размеру капли в указанном диапазоне. Переход к режиму насыщения обусловлен полным замыканием электрического поля в объеме жидкой капли. Количество для размеров капель от 2500 до 3600 μm показания измерителя на нижней границе диапазона отличаются от показаний на верхней не более чем на 4.3% для спирта и около 6% — для воды.

Результаты обработки данных второго этапа тарировочных экспериментов показаны на рис. 5. Здесь представлено влияние концентрации компонентов водно-этиловой смеси на величину измеряемой емкости для различных диаметров капли. Как видно, экспериментальные данные линейно изменяются от величины концентраций и расслаиваются в зависимости от размера капли. Линейный характер изменения сигнала существенно упрощает процедуру обработки сигнала. Подобные тарировочные данные были получены и для растворов других жидкостей. При измерении концентраций данные рис. 4 и 5 использовались для учета влияния размеров капли на результаты экспериментов.

В соответствии с данными рис. 4 и 5 можно отметить, что оптимальным диапазоном размеров капель для данной конструкции зонда для измерений концентраций водных растворов спиртов и ацетона является $d = 2.5–3 \text{ mm}$.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Проведено опытное исследование процесса испарения капель, в которых водные растворы различались между собой в начальный момент времени. В зависимости от начального содержания в капле легколетучей компоненты интенсивность ее испарения происходит по-разному. Быстрее процесс испарения происходит при высоких значениях концентрации, далее скорость испарения снижается.

На рис. 6 представлено изменение концентрации при разном начальном содержании ацетона в капле смеси ацетон–вода, находящейся в воздушном потоке скоростью 4.3 m/s при температуре 74.5°C. Из рисунка виден нелинейный характер изменения концентрации ацетона от времени пребывания капли в потоке. Время полного испарения определяется начальным содержанием ацетона в капле смеси.

Скорость обдува воздухом испаряющейся поверхности оказывает сильное влияние на интенсивность уноса жидких компонент капли. На рис. 7 представлены результаты измерения концентрации в капле смеси ацетон–вода с начальной концентрацией ацетона 75%, испаряющейся в воздушном потоке со скоростью 2.7, 4.3, 5.6 m/s и температурой 18.7°C. Так, увеличение скорости воздушной струи в два раза сократило время диффузии ацетона из капли (рис. 7). Скорость удаления из капли ацетона как более легколетучей компоненты имеет нелинейный характер с более сильным изменением концентрации в начальные моменты времени.

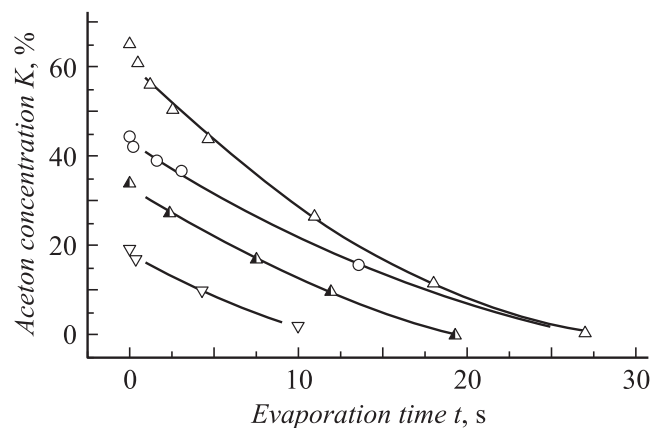


Рис. 6. Влияние начальной величины концентрации ацетона в капле на интенсивность испарения (Δ — 65, \circ — 44, \blacktriangle — 34, ∇ — 19%).

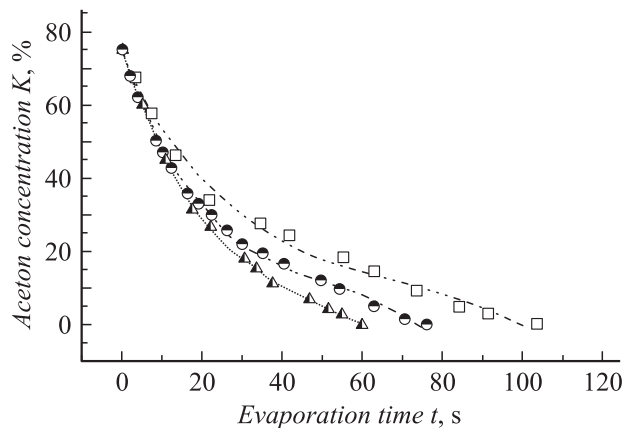


Рис. 7. Влияние скорости обдува капли на интенсивность испарения ацетона (\square — 2.7, \circ — 4.3, \triangle — 3.6 м/с). Начальная концентрация ацетона 75%, температура струи 18.7°C.

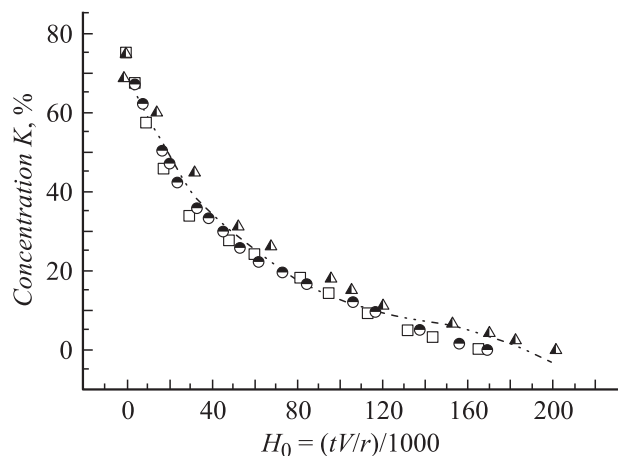


Рис. 8. Зависимости концентрации компонентов от критерия гомохронности H_0 ; t [с] — время, V [м/с] — скорость потока, r [м] — радиус капли (\square — 2.7, \circ — 4.3, \triangle — 5.6 м/с).

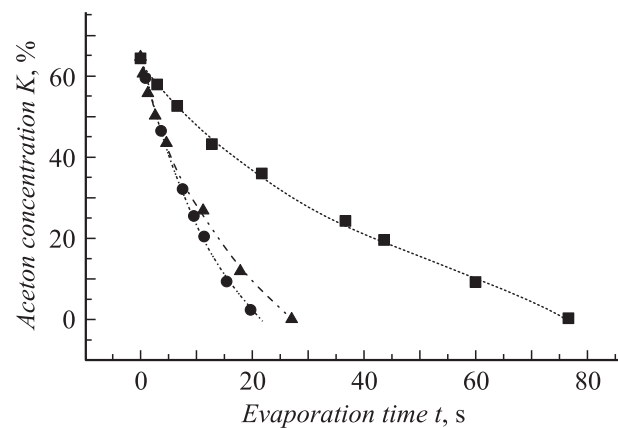


Рис. 9. Влияние температуры набегающего потока (\square — 21.4, \triangle — 74.4, \blacklozenge — 109.2°C) на концентрацию ацетона в капле вода-ацетон с течением времени (начальная концентрация ацетона 65%).

Те же опытные точки, представленные в зависимости от критерия гомохронности (рис. 8), хорошо обобщаются между собой. Таким образом, становится возможным, не привязываясь к конкретным значениям скорости газовой струи и размеру капель, оценить интенсивность уноса легколетучей компоненты из капли.

Весьма существенное влияние на динамику испарения водно-ацетоновой капли оказывает температура воздушного потока. Так, по результатам опытов, в которых начальная концентрация ацетона была 65%, представленных на рис. 9, время испарения ацетона из капли с увеличением температуры струи с $T = 21.4$ до 74.4°C сократилось в 3 раза. Однако последующее увеличение нагрева воздуха (до 109.2°C) практически не влияло на скорость испарения ацетона. Следует заметить, что резкое сокращение времени содержания рассматриваемой жидкости в капле зависит от температуры кипения жидкости, выше которой темп снижения концентрации K весьма слабо меняется.

Измерения концентрации компоненты в капле были проведены также для смесей воды с этиловым и метиловым спиртом. Характер изменения компоненты при испарении капли этих смесей в потоке воздуха имеет такой же вид, как и при испарении ацетона. Время полного испарения компонент для одинаковых начальных концентраций метанола, этанола и ацетона существенно не отличается, так как жидкости имеют близкие теплофизические свойства [10].

Заключение

Разработан и апробирован емкостной метод измерения состава капель бинарных смесей жидкости. Данный метод пригоден для регистрации динамики изменения средней по объему концентрации компоненты в широком диапазоне размеров капель и соотношения компонентов с точностью 5%.

В использованной конструкции емкостного зонда показания прибора практически не зависели от размера капель в пределах 2.5–3 мм.

Проведена серия тестовых исследований характеристик измерительной системы как для чистых жидкостей, так и для смесей известного состава.

Проведены опытные исследования изменения концентраций компонентов при испарении ацетона, метанола, этанола из капель смеси с водой в потоке сухого воздуха.

Более интенсивно процесс испарения протекает при высоких концентрациях летучих компонентов. Время полного испарения компонент из смеси зависит от начальной концентрации, скорости и температуры обдувающего каплю потока.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-08-00197-а).

Список литературы

- [1] *Landis R.B., Mills A.F.* // Proc. 5th Int. Heat Transfer Conf. Tokyo, Japan. 1974. P. B7.9.
- [2] *Lara-Urbaneja P., Sirignano W.A.* // Proc. 18th Symp. on combustion. Pittsburg, PA. The combustion institute, 1981.
- [3] *Hoorfar M., Neumann A.W.* // Adv Colloid Interface Sci, 2006, Vol. 121. P. 25–49.
- [4] *Wohlfarth C., Wohlfarth B.* // Surface tension of pure liquids and binary liquid mixtures. NY: Springer, 1997.
- [5] *Raj M.D., Mandal D.K., Navaneethakrishnan S., Bakshi S.* // Exp. Fluids. 2010. Vol. 48. N 4.
- [6] *Алексеев С.В., Назаров А.Д., Павленко А.Н., Серов А.Ф., Чехович В.Ю.* // Теплофизика и аэромеханика. 1997. Т. 4. № 3. С. 307–317.
- [7] *Терехов В.И., Серов А.Ф., Назаров А.Д., Шаров К.А.* // ТВТ. 2003. Т. 41. № 5. С. 726–733.
- [8] *Скрипников Ю.Ф.* Колебательный контур. М.: Энергия, 1970. 128 с.
- [9] *Алешин Ю.К.* Диагностика поверхностных и объемных модификаций различных веществ с использованием пьезокварцевого сенсора. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. Наук. М.: МГУ, 2009. 22 с.
- [10] *Кей Дж., Лэби Т.* Таблицы физических и химических постоянных. М.; Физматгиз, 1962. 248 с.