

УДК 533.6.0118:541.182.2/3

© 2002 г. С.П. Баканов, В. Ждимал, Ш.Х. Зарипов, И. Смолик

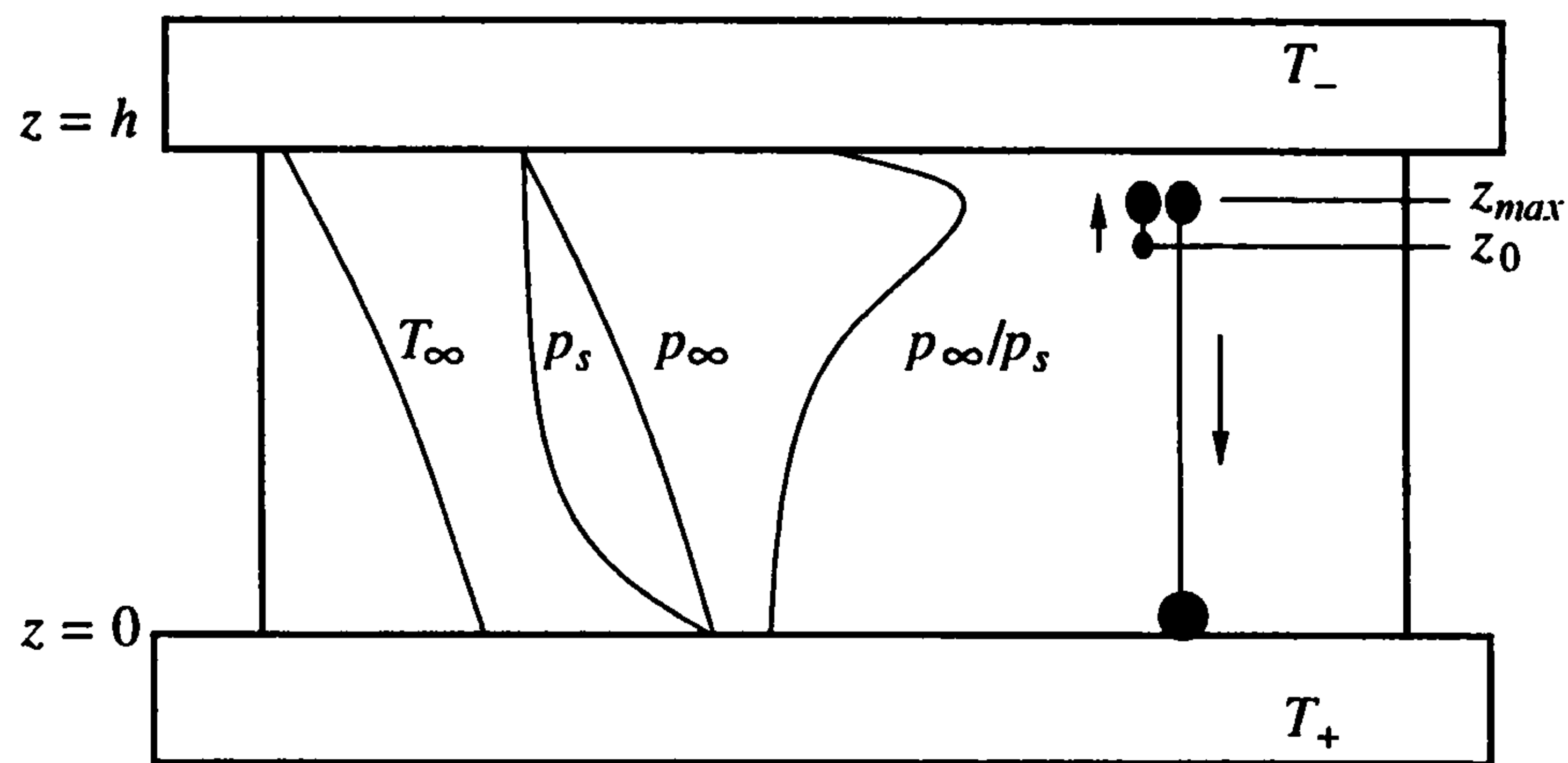
ДВИЖЕНИЕ АЭРОЗОЛЬНОЙ КАПЛИ В ТЕРМОДИФФУЗИОННОЙ КАМЕРЕ

Предлагается математическая модель движения аэрозольных капель в термодиффузионной камере под действием термодиффузиофореза и силы тяжести с учетом фазовых переходов на поверхности капли. Модель включает в себя уравнение движения капли и уравнение, описывающее изменение ее радиуса в процессе конденсации. Зависимостью кинетических коэффициентов от температуры и состава смеси пренебрегается, что накладывает определенные ограничения на допустимую величину изменения температуры в пределах рассматриваемой области. Получена формула для высоты максимального подъема капли. Дается сравнение расчетов по этой формуле с экспериментальными данными [1] и с результатами, полученными в рамках свободномолекулярной теории. Предложенная модель дает более удовлетворительное согласие с результатами эксперимента.

Для изучения аэрозольных систем широко используются термодиффузионные камеры, в которых в процессе гомогенной нуклеации образуются аэрозольные частицы. Образовавшиеся частицы двигаются под воздействием градиентов температуры и неоднородности состава газовой смеси (термодиффузиофорез) и силы тяжести, увеличиваясь в размерах за счет конденсации пара на поверхности частиц. Были приведены [1] результаты экспериментальных исследований поведения капель жидкости диоктилфталата (DOP), образующихся в парогазовой смеси DOP–инертный газ (водород и/или гелий). Экспериментальные данные сравнивались с расчетами, основанными на модели свободномолекулярного режима ("dusty-gas" model) [2], развитой для случая многокомпонентной смеси [3]. Однако капли проходят значительную долю траектории в режиме сплошной среды. Это обстоятельство, по-видимому, объясняет наблюдаемое расхождение между результатами расчетов по модели [3] и измерений [1].

Ниже в развитие подхода [4–6] к анализу термофореза аэрозолей при наличии фазового перехода на поверхности капель предлагается математическая модель движения аэрозольных капель в термодиффузионной камере в режиме сплошной среды.

1. Постановка задачи. Термодиффузионная камера. Схематически термодиффузионная камера представляет собой систему, ограниченную двумя поверхностями, на которых поддерживается различная температура (фиг. 1). Пар жидкости, испаряемой на нижней, нагретой пластине (температура которой T_+), поднимается вверх, диффундируя через инертный газ, заполняющий все пространство между пластинами, и конденсируется на верхней, охлажденной пластине (температура которой T_-). В стационарном состоянии температура T_∞ и давление пара p_∞ убывают квазилинейно от нижней пластины к верхней. Пересыщение (отношение давления пара к давлению насыщенного пара p_∞/p_s) достигает максимального значения в верхней зоне камеры вблизи точки $z = z_0$. В этой точке, где скорость нуклеации максимальна, в результате гомогенной нуклеации зарождается капля, которая под воздействием термодиффузиофореза начинает двигаться вверх и расти за счет конденсации пара на ее поверхности. По мере роста капли возрастает влияние силы тяжести, действующей на каплю наряду с термофоретическими силами. На некоторой высоте $z = z_{\max}$ подъем прекращается, и она начинает падать. Координата $z = z_{\max}$ измерялась экспериментально [1].



Фиг. 1

Уравнения движения и массообмена капли. Граничные условия. Рассмотрим движение сферической капли радиуса R в термодиффузионной камере. Скорость относительного движения капли и газа, а также характерные времена достаточно малы, так что поле скоростей в газе описывается уравнением Стокса, а температура вне T и внутри T_i капли и концентрация пара рабочего вещества C (коэффициенты переноса постоянны) подчиняются уравнению Лапласа

$$\Delta T_i = 0, \quad r \leq R; \quad \Delta T = 0, \quad \Delta C = 0, \quad r \geq R \quad (1.1)$$

В нулевом приближении по числу Кнудсена граничные условия на поверхности капли ($r = R$) записываются в виде [7, 8]

$$v_{cr} - \frac{\rho_i v_{ir}}{\rho} = 0, \quad \frac{\rho_i v_{ir}}{\rho_i} = (\bar{v}_1 - \bar{v}_2)_r = -\frac{N}{\rho_1 L} \left(\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{k_t}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (1.2)$$

$$(\bar{v}_c - \bar{v}_i)_\theta = k_{ts} \frac{\mu}{\rho T} \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial \theta} + D k_{ds} \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (1.3)$$

$$k \frac{\partial T}{\partial r} + N \left(\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{k_t}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_p N \frac{\partial C}{\partial r} = k_i \frac{\partial T_i}{\partial r} \quad (1.4)$$

$$T = T_i, \quad C = C_s(T) \quad (1.5)$$

$$N = \frac{LD\rho_1}{C(1-C)}, \quad k_p = \frac{k_t P}{L\rho_1}$$

Здесь $\bar{v}$ – скорость в лабораторной системе координат, связанной с неподвижными поверхностями термодиффузионной камеры (черта сверху означает усреднение по ансамблю молекул газа); индексы $c, i, s, 1, 2$ относят соответствующие величины к центру масс газовой смеси, конденсированной фазе, насыщенному пару и к летучему (DOP) – индекс 1 или к нелетучему (инертный газ) – индекс 2 компонентам; индексы r и θ указывают на радиальную и тангенциальную компоненты, P, ρ, k, μ – давление, плотность, теплопроводность и динамическая вязкость газа соответственно, $C = n_1/n$ – концентрация пара DOP (n – число молекул в единице объема газа), D – коэффициент взаимной диффузии компонентов смеси, L – удельная теплота фазового перехода, k_t, k_{ts}, k_{ds} – коэффициенты термодиффузии, теплового и диффузионного скольжений.

Соотношения (1.2) и (1.3) описывают поток летучего компонента на поверхность капли, (1.3) – скольжение (тепловое и диффузионное) газа вдоль поверхности капли. Второе слагаемое в левой части уравнения баланса тепла (1.4) учитывает поток тепла, выделяемого (поглощаемого) в результате физико-химического превращения летучего компонента, третье слагаемое – поток тепла, обусловленный эффектом Дюфура.

На бесконечном расстоянии от капли $T = T_\infty(z)$, $C = C_\infty(z)$, в ее центре $T = T_0$.

2. Распределение температуры и концентрации вблизи капли. Запишем решения уравнений (1.1) в виде

$$T_i = T_0 + A \cos \theta, \quad r \leq R \quad (2.1)$$

$$T = T_\infty + \delta T \frac{R}{r} + \frac{dT}{dz} r \cos \theta + B r \cos \theta \frac{R^3}{r^3}, \quad r \geq R \quad (2.2)$$

$$C = C_\infty + \delta C \frac{R}{r} + \frac{dC}{dz} r \cos \theta + G r \cos \theta \frac{R^3}{r^3}, \quad r \geq R$$

В предположении, что неоднородность температуры в пределах капли $\delta T_i = T_i(R) - T_0$ мала, концентрацию насыщенных паров вблизи фазовой границы выразим в виде

$$C_s(T) = C_s(T_0) + \frac{\partial C_s}{\partial T} \delta T_i \quad (2.3)$$

Из граничного условия (1.4) при учете соотношений (2.1) и (2.2) получим

$$\delta T = T_0 - T_\infty, \quad A = \frac{dT}{dz} + B, \quad \delta T_i = T_i(R) - T_0 = A R \cos \theta \quad (2.4)$$

$$A \frac{\partial C_s}{\partial T} = G + \frac{dC}{dz}, \quad \delta C = C_s(T_0) - C_\infty$$

Подставляя в условие (1.4) значения производных от T , T_i , C по r при $r = R$, придем к трансцендентному уравнению для определения δT

$$\delta T = -N(1 + k_p)(k + k_p N/T)^{-1} \delta C \quad (2.5)$$

и выражению для функции A

$$A = \frac{3}{2} \left[\left(1 + k_t \frac{N}{kT} \right) \frac{dT}{dz} + \frac{N}{kT} (1 + k_p) T \frac{dC}{dz} \right] \left(1 + \frac{k_i}{2k} + \frac{N}{kT} \left(k_t + T \frac{\partial C_s}{\partial T} + T \frac{\partial C_s}{\partial T} k_p \right) \right)^{-1} \quad (2.6)$$

Соотношения (2.1)–(2.6) определяют распределение температуры внутри и вне капли, а также концентрации летучего компонента.

Распределения температуры среды и концентрации насыщенного пара по высоте камеры h рассчитываются в линейном приближении по формулам

$$dT/dz = (T_+ - T_-)/h, \quad dC/dz = (C_s(T_+) - C_s(T_-))/h$$

Зависимость относительной концентрации насыщенного пара рабочего вещества от температуры представляется формулой

$$C_s(T) = p_s(T)/P$$

Для k_t и k_{ds} приняты следующие приближенные соотношения [9, 10]:

$$k_t(T) = \frac{1}{2} C_s(T) \frac{M_1 - M_2}{|M_1 - M_2|}, \quad k_{ds} = -\frac{M_1}{M_2} + \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1/2}$$

где M_1 – молекулярная масса рабочего вещества DOP, M_2 – молекулярная масса инертного газа-носителя. В расчетах используется значение k_{ts} , равное единице. Коэффициент вязкости газовой смеси определяется по формуле

$$\mu = \frac{(1 - C)\mu_k}{1 - C + C\phi_{k2}} + \frac{C\mu_2}{C + (1 - C)\phi_{2k}}, \quad \phi_{k2} = \frac{[1 + (\mu_k/\mu_2)^{1/2}(M_2/M_k)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_k/M_2)]^{1/2}}$$

Индекс k означает, что соответствующее значение вязкости берется для гелия или водорода. Плотности пара и газовой смеси рассчитываются по формулам (R_g – универсальная газовая постоянная)

$$\rho_1 = \frac{p_\infty M_1}{R_g T_\infty}, \quad \rho = \rho_1 \left[1 + \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{1}{C_\infty} - 1 \right) \right]$$

Использованные в расчетах функции и коэффициенты в системах DOP – водород и DOP – гелий взяты из [11].

3. Расчет силы термодиффузиофореза. Для вычисления силы, действующей на каплю со стороны неоднородной газовой смеси (силы термодиффузиофореза), воспользуемся решением Стокса для поля скоростей газа. Согласно этому решению, составляющие скорости газа на поверхности капли представляются в виде (v_c – скорость центра масс газа относительно капли):

$$v_r = v_c \cos \theta (1 - 2a + 2b), \quad v_\theta = -v_c \sin \theta (1 - a - b) \quad (3.1)$$

С другой стороны, радиальная и тангенциальная скорости на поверхности капли могут быть выражены через диффузионную скорость v_d и скорость скольжения v_{sl} в виде

$$v_r = v^{(0)} + v_d \cos \theta, \quad v_\theta = v_{sl} \sin \theta \quad (3.2)$$

($v^{(0)}$ – сферически-симметричная часть радиальной скорости). Учитывая второе условие (1.2) и условие (1.3), при $r = R$ получим

$$\begin{aligned} v^{(0)} &= \frac{N}{\rho L} \frac{1}{R} \left(\delta C + \frac{k_t}{T} \delta T \right) \\ v_d &= \frac{N}{\rho L} \left[2A \frac{\partial C_s}{\partial T} - 3 \frac{dC}{dz} + \frac{k_t}{T} \left(2A - 3 \frac{dT}{dz} \right) \right] \\ v_{sl} &= -A \left[k_{ts} \frac{\mu}{\rho T} + D k_{ds} \frac{\partial C_s}{\partial T} \right] \end{aligned} \quad (3.3)$$

При учете выражений (3.1), (3.2) запишем силу аэродинамического сопротивления, а при учете выражения (2.6) – поток тепла на единицу площади поверхности капли

$$\mathbf{F} = 2\pi\mu R(3\mathbf{v}_c + 2\mathbf{v}_{sl} - \mathbf{v}_d), \quad I = \frac{k\delta T}{(1 + k_p)} \left(1 - \frac{k_t N k_p}{kT} \right) \quad (3.4)$$

Сферически-симметричная часть радиальной скорости $v^{(0)}$ определяет изменение массы капли (интеграл берется по поверхности S капли)

$$\frac{dm}{dt} = \iint_S \rho v_r dS = \frac{N}{L} \left(\delta C + \frac{k_t}{T} \delta T \right) 4\pi R = 4\pi \frac{R}{L} I \quad (3.5)$$

С другой стороны, изменение массы сферической капли плотности ρ_i можно записать в виде

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R^2 \rho_i \frac{dR}{dt} \quad (3.6)$$

Сравнение выражений (3.5) и (3.6) приводит к уравнению для квадрата радиуса капли

$$\frac{dR^2}{dt} = I_0, \quad I_0 = \frac{2I}{\rho_i L} \quad (3.7)$$

Условия на границе рабочего объема, описывающие фазовый переход одного из компонентов газовой смеси и непроницаемость границы для другого компонента, определяют скорость центра масс газовой смеси (обычно ее называют скоростью стефановского потока)

$$v_{st} = -\frac{N}{\rho L} \left(\frac{dC}{dz} + \frac{k_t}{T} \frac{dT}{dz} \right) \quad (3.8)$$

4. Высота подъема капли. Уравнение движения капли с момента зарождения при учете изменения ее массы за счет конденсации представляется в виде

$$\frac{d(m\mathbf{v})}{dt} - \mathbf{v}_m \frac{dm}{dt} = \mathbf{F} - m\mathbf{g}, \quad v_m = v_{st} \frac{\rho}{\rho_l} \quad (4.1)$$

Скорость капли $\mathbf{v}$ в системе координат, связанной с неподвижными стенками камеры, равна разности $\mathbf{v} = \mathbf{v}_{st} - \mathbf{v}_c$. Тогда при учете второго выражения (3.4) и формулы (3.6) уравнение (4.1) запишем в виде

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\Phi - \Psi \mathbf{v}(t)}{R^2(t)} - \mathbf{g} \quad (4.2)$$

$$\Phi = \frac{3\mu}{\rho_i} \mathbf{f}_d, \quad \mathbf{f}_d = \left(\left(\frac{3}{2} + \frac{I}{L\mu} \frac{\rho}{\rho_l} \right) \mathbf{v}_{st} + \mathbf{v}_{sl} - \frac{1}{2} \mathbf{v}_d \right), \quad \Psi = \frac{3\mu}{\rho_i} \left(\frac{I}{L\mu} + \frac{3}{2} \right)$$

Будем рассматривать систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка (3.7) и (4.2) со следующими начальными условиями:

$$R^2(0) = R_0^2$$

$$v(0) = v_{st} + \frac{2}{3} v_{sl} - \frac{1}{3} v_d = -\frac{2}{3} A \left[\frac{N}{\rho L} \left(\frac{\partial C_s}{\partial T} + \frac{k_t}{T} \right) + k_{ts} \frac{\mu}{\rho T} + k_{ds} D \frac{\partial C_s}{\partial T} \right] \quad (4.3)$$

Для определения потока тепла I необходимо из трансцендентного уравнения (2.5) найти разность температур капли и окружающего ее газа $\delta T(z)$, а также температуру в центре капли $T_0(z)$, которая в свою очередь используется для вычислений функций от температуры в системе (3.7), (4.2). Таким образом, I_0 , Φ и Ψ – функции времени, так как они зависят от температуры, меняющейся по высоте камеры. Будем в первом приближении считать их, однако, постоянными величинами. (Численное решение задачи показало, что при рассматриваемых условиях такое предположение вполне приемлемо для практических целей.) Это позволяет сразу записать аналитическое решение уравнения (3.7) с первым граничным условием (4.3) в виде

$$R^2 = I_0 t + R_0^2 \quad (4.4)$$

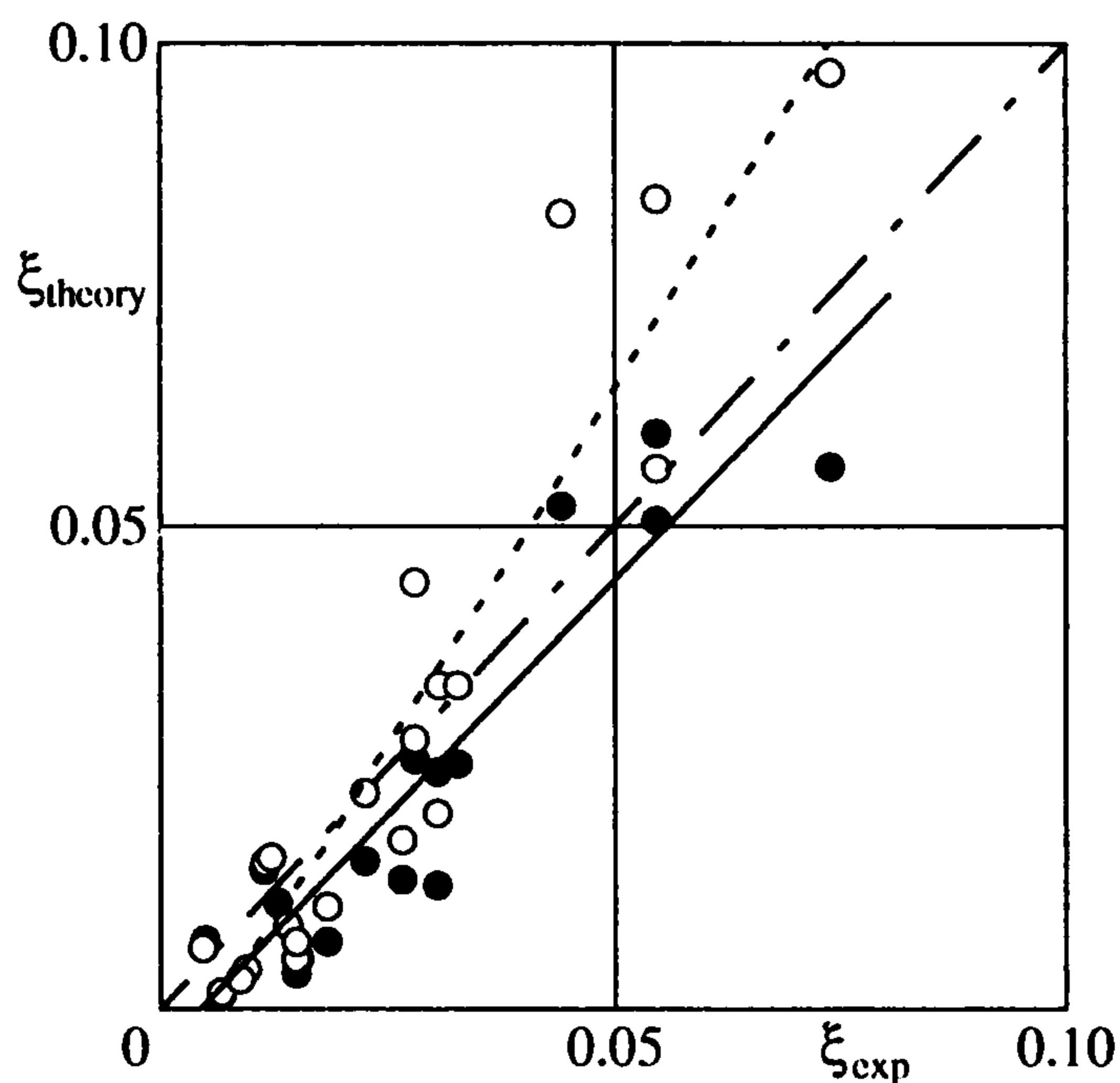
При учете выражения (4.4) уравнение (4.2) может быть проинтегрировано в явном виде

$$v(t) = (v(0) - a_1) \left(\frac{t}{\gamma} + 1 \right)^\beta + a_2 t + a_1 \quad (4.5)$$

$$a_1 = \frac{\Psi}{\Phi} - \frac{g R_0^2}{\Phi + I_0} \quad a_2 = -\frac{g I_0}{\Phi + I_0} \quad \beta = -\frac{\Phi}{I_0} \quad \gamma = \frac{R_0^2}{I_0}$$

Интегрируя уравнение (4.5), получим выражение для координаты подъема капли

$$z(t) = \int_0^t v(t) dt = \frac{(v(0) - a_1) \gamma}{\beta + 1} \left[\left(\frac{t}{\gamma} + 1 \right)^{\beta+1} - 1 \right] + \frac{a_2}{2} t^2 + a_1 t + z_0 \quad (4.6)$$



Фиг. 2

Для рассматриваемых систем $|\beta| \gg 1$, поэтому первое слагаемое в правой части равенства (4.5) – быстро убывающая функция времени. Следовательно, выражения для скорости и координаты подъема с достаточной для практики точностью могут быть записаны в виде

$$v(t) = a_2 t + a_1, \quad z(t) = \frac{1}{2} a_2 t^2 + a_1 t + z_0$$

В точке максимального подъема скорость капли равна нулю. Отсюда получим формулу для максимальной высоты подъема

$$z_{\max} - z_0 = \frac{1}{2g\chi} \left(1 + \frac{10}{9} \chi \right) \left[f_d \left(1 + \frac{2}{3} \chi \right)^{-1} - \frac{g\rho_i R_0^2}{3\mu} \left(1 + \frac{10}{9} \chi \right)^{-1} \right]^2, \quad \chi = \frac{I}{\mu L} \quad (4.7)$$

Результаты расчетов по формуле (4.7) практически совпадают с решением, полученным на основе полного выражения (4.6).

5. Обсуждение результатов. Расчеты максимальной высоты подъема капли для трех значений полного давления в камере ($P = 4, 8, 16$ кПа) и четырех значений высоты камеры ($h = 14.55, 22.2, 29.4, 37.4$ мм) соответствуют данным, при которых проводились эксперименты [1]. Начальное значение радиуса капли принято равным $R_0 = 1$ мкм. Сравнение результатов расчетов и экспериментальных данных в системе DOP – водород и DOP – гелий приводится на фиг. 2, где по оси абсцисс отложены экспериментальные значения относительных подъемов капли $\zeta = (z_{\max} - z_0)/h$, а по оси ординат – соответствующие теоретические значения. Темные точки соответствуют расчету по формуле (4.6), светлые точки – результаты, полученные согласно свободномолекулярной теории [3]. Сплошная и штриховая линии – соответствующие линейные аппроксимации, рассчитанные методом наименьших квадратов.

Как уже было отмечено [1], свободномолекулярная теория при больших значениях ζ предсказывает завышенные по сравнению с наблюдаемыми значения максимальной высоты подъема капли. Причина, по-видимому, состоит в том, что в этом случае значительную часть пути капля проходит в режиме сплошной среды. Предлагаемая модель дает качественно лучшее согласие с экспериментом. Действительно, на фиг. 2 видно, что сплошная линия значительно лучше, чем штриховая, согласуется со штрих-пунктирной (последняя соответствует полному согласию теоретических и экспериментальных результатов). Некоторое количественное расхождение авторы склонны считать результатом определенного несовершенства модели, а также упрощающих предположений, которые были сделаны в ходе проведения расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии Наук Республики Чехия (104/97/1198) и Российского фонда фундаментальных исследований (99-01-00169).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ždimal V., Triška B., Smolik J. Experiments on thermodiffusiophoresis of droplets in gaseous mixtures // Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1996. V. 106. N 2/3. P. 119–125.

2. *Баканов С.П., Дерягин Б.В.* О теории термопреципитации высокодисперсных аэрозольных систем // Коллоид. ж. 1959. Т. 21. № 4. С. 377–384.
3. *Viehland L.A., Mason E.A.* Phoresis of spherical particles in multicomponent gas mixtures // J. Aerosol Sci. 1977. V. 8. N 6. P. 381–385.
4. *Баканов С.П.* К вопросу о влиянии летучести на термофорез аэрозолей // Изв. РАН. МЖГ. 1995. № 5. С. 181–186.
5. *Баканов С.П.* Влияние фазовых и/или иных превращений на поверхности капель на термофорез аэрозолей // Коллоид. ж. 1995. Т. 57. № 6. С. 773–777.
6. *Баканов С.П.* Динамика ядер конденсации в термодиффузионной камере // ПММ. 1997. Т. 61. Вып. 6. С. 1057–1059.
7. *Bakanov S.P., Roldugin V.I.* On two methods in large particle thermophoresis theory // J. Colloid Interface Sci. 1979. V. 72. N 3. P. 428–441.
8. *Баканов С.П., Ролдугин В.И.* Граничные задачи кинетической теории газов и необратимая термодинамика // ПММ. 1977. Т. 41. Вып. 4. С. 651–659.
9. *Chapman S., Cowling T.G.* The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge: Univ. Press, 1952. = *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с.
10. *Kramers H.A., Kistemaker J.* On the slip of a diffusing gas mixture along wall // Physica. 1943. V. 10. N 8. P. 669–71311.
11. *Smolik J., Vitoveč J.* Condensation of saturated vapors: homogeneous nucleation of dioctylphthalate (DOP) // Aerosol Sci. and Technology. 1989. V. 10. P. 482–490.

Москва, Прага, Казань
 e-mail: zdimalv@icpf.cas.cz
shamil.zaripov@ksu.ru

Поступила в редакцию
 20.VI.2001