

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Мартюкова Дарья Сергеевна

**Кинетика перехода к стационарному росту или испарению
микрокапли в смесях паров**

Специальность 01.04.02 – теоретическая физика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

А.К. Щекин

Санкт-Петербург

2015

Содержание

Введение	4
Глава 1. Изменение размера и состава идеальной бинарной капли в изотермических условиях.....	15
§ 1.1. Уравнения для определения размера и состава бинарной капли как функции времени.....	15
§ 1.2. Условия на немонотонный рост бинарной капли	18
§ 1.3. Стационарные решения для концентрации и скорости роста идеальной бинарной капли в случае конденсации паров серной кислоты и воды. Различные режимы роста или испарения капли в зависимости от пересыщения пара.	24
Глава 2. Тепловые эффекты конденсации в квазистационарных условиях	37
§ 2.1. Постановка задачи о росте или испарении бинарной капли с учетом тепловых эффектов конденсации.....	37
§ 2.2. Вывод уравнений на состав, температуру и размер бинарной капли в свободно-молекулярном или диффузионном режиме обмена веществом и теплом с парогазовой средой. Стационарные значения температуры, концентраций и радиуса капли бинарной капли.	40
§ 2.3. Приближение идеального раствора в капле.....	46
§ 2.4. Выход на стационарные решения для концентрации, скорости роста и температуры растущей или испаряющейся идеальной бинарной капли в случае конденсации паров серной кислоты и воды.	50
Глава 3. Уравнения, описывающие эволюцию размера, состава и радиуса многокомпонентной капли во времени.	60
§ 3.1. Вывод уравнений для радиуса, температуры и концентрации капли с произвольным числом компонентов	60

§ 3.2. Вывод соотношений для локальных плотностей потоков молекул компонентов, тепла, массовой и средней молекулярной скорости при произвольном числе компонентов.....	66
§ 3.3. Случай малых концентраций конденсирующихся паров в парогазовой среде	79
§ 3.4. Приближение идеального раствора	84
Глава 4. Нестационарный и неизотермический рост или испарение неидеальной многокомпонентной капли в диффузионном режиме для модельных систем.....	90
§ 4.1. Учёт неидеальности раствора в капле	90
§ 4.2. Численное моделирование эволюции капли в атмосфере двух паров	92
§ 4.3. Численное моделирование эволюции капли в атмосфере трех паров	101
Заключение.....	107
Список литературы.....	111

Введение

Актуальность темы. Рост и испарение свободноподвешенных капель как моно-, так и многокомпонентных, широко распространенное в природе и технике явление. В частности, такие капли участвуют в формировании дождевых облаков в атмосфере Земли. В данной работе мы не рассматриваем нуклеационное зарождение капли и считаем, что в атмосфере уже существует капля с некоторыми известными нам начальными составом, температурой и размером. Конденсация или испарение даже однокомпонентных капель существенно различается для различных начальных условий. Дальнейшее развитие капли зависит также и от физико-химических свойств паров конденсирующихся компонентов в атмосфере, которые определяют молекулярные и тепловые потоки на каплю и от капли. Для описания начальных условий мы задаем пересыщения паров конденсирующихся компонентов, начальный состав капли, её радиус и температуру.

Хотя построение описания стадий роста или испарения капли является фундаментальной проблемой физики фазовых переходов первого рода, и исследования в этой области ведутся уже на протяжении многих лет, построение соответствующей теории является по-прежнему актуальной задачей. Закономерности конденсации и испарения капель играют важную роль в динамике фазовых переходов и релаксационных процессов в различных коллоидных системах, требуются для решения многих фундаментальных и прикладных задач, связанных с описанием процессов в

газовых и жидких дисперсных средах, распадом пересыщенных твердых и жидких растворов. Обычно при описании процесса конденсации паров в каплю предполагается, что капля является сферической, и под размером капли подразумевается её радиус. При этом внутри достаточно малой капли смесь компонентов можно считать однородной, если характерные времена диффузионного перемешивания в капле существенно меньше времен изменения радиуса, состава и температуры капли за счет обмена со средой. Теория роста или испарения многокомпонентной капли с контролируемым составом и размером в последние годы является востребованной, так как возросли возможности эксперимента и контроля над состоянием капель, особенно с помощью оптических методов. Основная трудность при построении такой теории связана с необходимостью рассмотрения взаимосвязанных нестационарных и неизотермических потоков на каплю и из капли, меняющих ее текущее состояние.

Степень разработанности темы исследования. Одной из первых монографий, систематизировавшей экспериментальную и теоретическую информацию, имевшуюся на тот момент по росту и испарению капель, была книга Н.А.Фукса [1]. В [1] рассмотрение велось только для капель, состоящих из чистых жидкостей, однако обсуждались и возможности нестационарного роста с неподвижной поверхностью капли. Актуальная на сегодняшний день картина состояния дел в исследовании конденсационного

роста и испарения атмосферных аэрозолей представлена в монографиях Райста [2], Сайнфилда и Пандиса [3], Пруппахера и Клетта [4].

В работах [5-9] было установлено, что при изотермическом диффузионном или свободно-молекулярном режиме роста или испарения капель происходит постепенный выход на стационарные значения концентрации в капле. Причем эта концентрация не зависит от размера капель, а её значения определяются коэффициентами диффузии, давлениями насыщенных паров и пересыщениями паров на удалении от капель. Следует отметить, что переход к промежуточным значениям числа Кнудсена при конденсации или испарения капель приводит к зависимости стационарных значений от радиуса капель и требует использования других подходов - на основе формул сшивания, уравнения Больцмана или метода молекулярной динамики [9-12]. Нестационарные решения уравнений, описывающих тепло- и массо- перенос были проанализированы в [13,14] для испарения капель, в [15] для испарения и горения капель топлива, для испарения аэрозольных части в [16]. В недавних теоретических работах проводилось аналитическое исследование динамики изотермического выхода на стационарные концентрации раствора в капле в свободно-молекулярном и диффузионном режимах роста [17-18], также в работах [19-20] были получены общие интегральные соотношения для капель с неидеальным раствором внутри, где радиус капли и время её роста выражались как функции текущей концентрации капли. Тепловые эффекты, сопровождающие стационарную

неизотермическую бинарную конденсацию были рассмотрены в [21]. Влияние эффекта стефановского течения подробно рассматривалось в работах [22,23]. Взаимное влияние диффузионных потоков различных паров при неизотермической конденсации рассматривалось в [24]. Численные исследования поведения капель в дизельных двигателях хорошо развиты в работах [25,26]. В работе [27] проведено детальное численное решение задачи об эволюции капли без предположения о сферической симметрии.

Развитие описания динамики переходов жидкость-газ существенно для описания атмосферных аэрозолей [28-30], формирования осадков [31], образования облаков [32,33], а также в плане создания новых технологий для перевода в мелкодисперсное состояние жидких топлив в двигателях [34,35]. Так же следует отметить, что данная область исследований развивается и в плане эксперимента. Пиролиз многокомпонентных микрокапель путем испарительного охлаждения является перспективным направлением для получения наночастиц с контролируемым размером, морфологией и составом [36,37]. Левитирующие, испаряющиеся или растущие капли могут использоваться в качестве инструментов для анализа окружающей среды, и соответственно закономерности изменения их размера открывают путь для калибровки подобных инструментов [38-41].

Целью данной диссертационной работы является построение и анализ решений полной системы взаимосвязанных уравнений, определяющих эволюцию размера, температуры и состава

свободноподвешенной (левитирующей) в парогазовой среде сферической многокомпонентной капли во времени при учете различных режимов роста капли, перекрестных эффектов диффузии, стефановского течения и неидеальности раствора внутри капли.

Научная новизна. Сформулированные выше цели и задачи диссертации являются новыми. Все основные результаты диссертации получены впервые, что подтверждается их публикацией в ведущих отечественных и международных журналах и апробацией на представительных международных конференциях, совещаниях и школах.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты, полученные в диссертации, могут быть использованы при описании различных процессов образования аэрозолей в атмосфере Земли, при разработке новых технологий, связанных с образованием микрокапель и микрочастиц заданного размера и состава. Результаты работы могут быть применены для извлечения большей информации из экспериментальных исследований по росту или испарению микро- и нано- капель.

Методология и методы исследования. В работе используются уравнения, выведенные на общей основе локальных и интегральных законов сохранения с использованием методов равновесной и неравновесной термодинамики и статистической физики. Для численного анализа конкретных систем используются различные физико-химические аппроксимации и модели [46-49].

Положения, выносимые на защиту:

1. Аналитическое решение задачи для бинарной капли, растущей или испаряющейся в диффузионном режиме при изотермической конденсации в атмосфере двух конденсирующихся паров и неконденсирующегося газа-носителя.
2. Получение замкнутой системы уравнений для нахождения температуры, состава и размера бинарной капли, растущей или испаряющейся в диффузионном и свободно-молекулярном режимах в квазистационарных условиях.
3. Вывод соотношений для стационарных значений температуры и скорости роста радиуса капли, а также для ее стационарного состава при произвольном числе компонентов в системе.
4. Вывод замкнутой системы взаимосвязанных нестационарных уравнений, описывающих эволюцию многокомпонентной свободноподвешенной сферической капли неидеального раствора при неизотермической конденсации или испарении в диффузионном режиме при произвольных начальных условиях (начальных размере, температуре капли и концентрациях компонентов).
5. Результаты численного исследования влияния пересыщений и свойств конденсирующихся компонентов на температуру капли, состав и радиус для реальных бинарных и трехкомпонентной систем. Анализ

возникновения немонотонности изменения радиуса капли как функции времени при конденсации и испарении бинарной капли.

Достоверность полученных результатов определяется использованием апробированных методов статистической физики. Результаты исследования, проведенного в диссертации, опубликованы в ведущих рецензируемых журналах, докладывались на российских и международных конференциях. Также расчеты проверялись на самосогласованность, а в предельных случаях - на совпадение с классическими и ранее полученными результатами других авторов.

Апробация работы. Результаты и положения работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и школах: «1st Int. Workshop on Wetting and evaporation: droplets of pure and complex fluids» (Marseilles, France, 2013) , «18th Research Workshop Nucleation Theory and Applications» (Dubna, Russia, 2014), «School on Hands-On Research in Complex Systems» (Trieste, Italy, 2014), «The 27 European Symposium on Applied Thermodynamics» (Abstracts of «The 27 European Symposium on Applied Thermodynamics», Eindhoven, Netherlands, 2014), «2014 International Aerosol Conference» (Abstracts of «2014 International Aerosol Conference», Bexco, Busan, Korea, 2014).

Список публикаций по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в

базы данных РИНЦ, Web of Science и Scopus, а также тезисы доклада на международной конференции:

1) *А.Е.Кучма, А.К.Щекин, А.А.Лезова, Д.С.Мартюкова*, Об эволюции многокомпонентной капли в процессе неизотермического диффузионного роста или испарения // Коллоидный журнал, 2014. – Т. 76(5), стр. 626–634

2) *A.E.Kuchma, D.S.Martyukova, A.A.Lezova, A.K.Shchekin*, Size, temperature and composition of a spherical droplet as a function of time at the transient stage of nonisothermal binary condensation or evaporation // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. – V. 432. P. 147-156

3) *Д.С.Мартюкова, А.Е.Кучма, А.К.Щекин*, Динамика изменения размера и состава бинарной капли в атмосфере двух конденсирующихся паров и пассивного газа при произвольных начальных условиях // Коллоидный журнал, 2013. – Т. 75(5), стр. 625-623

4) *A.E.Kuchma, D.S.Martyukova, A.A.Lezova, A.K.Shchekin*, Simultaneous changing size, composition and temperature of droplet at nonisothermal binary condensation or evaporation // Abstracts of «1st Int. Workshop on Wetting and evaporation: droplets of pure and complex fluids», 2013, Marseilles, France, P. 120-121.

Личный вклад автора. Все основные результаты получены соискателем лично, либо при его прямом участии в неразделимом соавторстве.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 49 наименований. Работа изложена на 117 страницах и содержит 24 рисунка.

Глава 1 посвящена рассмотрению случая изотермического роста или испарения бинарной капли идеального раствора. В этой главе получены уравнения, описывающие изменение радиуса капли и концентраций компонентов внутри капли как функций времени. Также в главе 1 найдены аналитические формулы для нахождения размера и состава бинарной капли в зависимости от времени. Получены явные выражения для стационарных значений концентраций компонентов и скорости роста радиуса капли. На примере двух конденсирующихся паров – серной кислоты и воды исследованы различные режимы роста или испарения капли в зависимости от степени их пересыщения. Для того, чтобы охватить произвольные начальные значения концентрации компонентов, были рассмотрены две предельные исходные концентрации, относящиеся к чистому первому и чистому второму компонентам в капле раствора. Выявлена возможность существенно немонотонного роста капли при различных начальных условиях – изначально растущая капля в дальнейшем переходит к устойчивому испарению и, наоборот, испаряющая капля начинает устойчиво расти в стационарном режиме.

В **главе 2** рассмотрен подход, позволяющий учесть изменение температуры бинарной капли при конденсации или испарении как в

диффузионном, так и в свободно-молекулярном режимах. В этой главе исследуются квазистационарные условия, при которых температура подстраивается под изменение состава капли, и пренебрегается перекрестными эффектами между молекулярными и тепловыми потоками. В главе 2 получена замкнутая система нелинейных уравнений, описывающих размер, состав и температуру бинарной капли в рамках идеального раствора. Формулы для нахождения стационарных значений скорости роста, концентрации раствора и температуры капли записаны в явном виде и, как и в случае изотермической конденсации, полученные стационарные значения не зависят от размера самой капли. Выход концентраций и температуры на стационарные значения, а также монотонное и немонотонное изменение радиуса капли численно проиллюстрированы в случае конденсации паров серной кислоты и воды.

В главе 3 выведена полная система замкнутых нелинейных взаимосвязанных уравнений, описывающих эволюцию неидеальной многокомпонентной капли, растущей или испаряющейся в диффузионном режиме при неизотермических условиях. Число компонентов в системе может быть любым. Выведены соотношения между локальными плотностями молекулярных и тепловых потоков в диффузионном режиме, которые включают и взаимное влияние потоков друг на друга. Найдены выражения для массовой и средней молекулярной скорости течения парогазовой смеси, вызванного поглощением или испарением молекул

конденсирующихся компонентов. В предпоследнем параграфе главы 3 представлена сокращенная система нестационарных уравнений для случая малых концентраций паров компонентов по сравнению с концентрацией газа-носителя.

В главе 4 численно проиллюстрированы выход концентраций компонентов в растворе и температуры капли на стационарные значения, а также немонотонный рост радиуса капли на примере трех систем - этанол и вода; серная кислота и вода; серная кислота, азотная кислота и вода. Для построения описания были использованы физико-химические данные и модельные аппроксимации для давлений насыщенных паров, коэффициентов активностей, среднего объема на одну молекулу в соответствующей системе. Для численного счета использовалось квазистационарное приближение для молекулярных потоков конденсирующихся компонентов и возникающего теплового потока без учета вкладов от стефановского течения, перекрестных эффектов и теплового расширения в уравнениях переноса вещества и тепла в парогазовой среде, обоснованное в параграфе §3.3. Исследована зависимость характера эволюции капли от степени пересыщения паров.

В заключении суммируются основные результаты работы.

Глава 1. Изменение размера и состава идеальной бинарной капли в изотермических условиях

§ 1.1. Уравнения для определения размера и состава бинарной капли как функции времени

Сформулируем следующую задачу. В атмосферу, состоящую из двух конденсирующихся паров и одного неконденсирующегося пассивного газа в изотермических условиях вводится двухкомпонентная капля, которая в дальнейшем регулярно растёт или испаряется в зависимости от соотношения между фактическими концентрациями конденсирующихся паров в атмосфере вдали от капли и концентрациями, соответствующих пару при насыщении над раствором в капле. Капля является свободноподвешенной (левитирующей) и сферической. Будем рассматривать капли такого размера, чтобы можно было пренебречь влиянием кривизны поверхности капли на давление насыщенных паров, при этом потоки пара на каплю считаем диффузионными. Помимо этого предполагается, что концентрация пассивного газа велика настолько, чтобы оправдать пренебрежение эффектами тепловыделения, стефановского течения смеси и взаимного влияния диффузионных потоков различных паров.

Сказанное выше позволяет считать, что температура капли и среды поддерживается постоянной и равна T . Система капля-парогазовая атмосфера является сферически симметричной с центром в центре капли. Обозначим через r расстояние от центра капли радиуса R до точки

наблюдения. Обозначив за n_i объемные концентрации, то есть число частиц пара i -го ($i = 1, 2$) конденсирующегося компонента в единице объема, запишем граничные условия на объемные концентрации паров в виде

$$n_i(r)|_{r \rightarrow \infty} = n_{i0}, \quad n_i(r)|_{r \rightarrow R} = n_{i\infty}(x_i). \quad (1.1)$$

Здесь введены следующие обозначения: n_{i0} – объемная концентрация пара i -го компонента вдали от капли, $n_{i\infty}(x_i)$ – объемная концентрация насыщенного пара i -го компонента над плоской поверхностью раствора с молярными концентрациями x_i . Общее число молекул в капле $N = N_1 + N_2$, где за N_i обозначено число молекул i -го компонента в капле, которое очевидным образом связано с молярными концентрациями как

$$x_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2} = \frac{N_i}{N}, \quad x_1 + x_2 = 1. \quad (1.2)$$

Для капли объема V с радиусом R имеем

$$V = \frac{4\pi}{3} R^3 = (N_1 + N_2) v(x_1), \quad (1.3)$$

здесь $v(x_1)$ – средний объем на молекулу в растворе.

Рассматривая режим стационарной диффузии паров, для изменения N_i числа молекул i -го компонента в капле запишем уравнение

$$\frac{dN_i}{dt} = 4\pi R D_i [n_{i0} - n_{i\infty}(x_i)], \quad (1.4)$$

где D_i – коэффициент диффузии молекул пара i -го компонента в неконденсирующемся газе-носителе. Введем обозначения для производной

по времени в виде точки над величиной и штрих для производных по концентрации. Тогда для нахождения изменения во времени концентраций и размера капли, продифференцируем соотношения для молярных концентраций (1.2) и объема капли (1.3) по времени, используя (1.3) для исключения $N_1 + N_2$,

$$\dot{x}_1 = \frac{3v(x_1)}{4\pi R^3} [(1-x_1)\dot{N}_1 - x_1\dot{N}_2], \quad (1.5)$$

$$R^2\dot{R} = (\dot{N}_1 + \dot{N}_2)v(x_1) + \frac{1}{3}R^3 \frac{\dot{v}(x_1)}{v(x_1)}. \quad (1.6)$$

Для удобства введем следующие функции

$$f(x_1) = (1-x_1)D_1[n_{10} - n_{1\infty}(x_1)] - x_1D_2[n_{20} - n_{2\infty}(1-x_1)], \quad (1.7)$$

$$g(x_1) = D_1[n_{10} - n_{1\infty}(x_1)] + D_2[n_{20} - n_{2\infty}(1-x_1)]. \quad (1.8)$$

Тогда уравнения (1.5) и (1.6) запишутся в более компактном виде

$$\dot{x}_1 = \frac{3}{R^2}v(x_1)f(x_1), \quad (1.9)$$

$$R\dot{R} = v(x_1)g(x_1) + v'(x_1)f(x_1). \quad (1.10)$$

Из (1.9) очевидно, что для нахождения стационарной концентрации x_{1s} первого компонента в капле служит уравнение

$$f(x_{1s}) = 0. \quad (1.11)$$

Как следует из (1.10) и (1.11), скорость изменения квадрата радиуса капли со временем в стационарном режиме находится из выражения

$$(R\dot{R})_s = v(x_{1s})g(x_{1s}). \quad (1.12)$$

Для нахождения зависимости между радиусом капли и концентрацией в ней, исключим из уравнений (1.9) и (1.10) зависимость от времени и получим соотношение

$$\frac{dR^2}{R^2} = \frac{2}{3} \left[\frac{g(x_1)}{f(x_1)} + \frac{v'(x_1)}{v(x_1)} \right] dx_1.$$

Интегрирование этого соотношения даст интегральное выражение для радиуса капли в зависимости от концентрации:

$$R^2(x_1) = R_0^2 \left(\frac{v(x_1)}{v(x_{10})} \right)^{\frac{2}{3}} \exp \left(\frac{2}{3} \int_{x_{10}}^{x_1} \frac{g(y)}{f(y)} dy \right), \quad (1.13)$$

где нижний индекс 0 используется для обозначения величин в начальный момент времени.

Возвращаясь к уравнению (1.9), подставляя в него решение (1.13), разрешая его относительно времени t , находим

$$t(x_1) = t_0 + \frac{R_0^2}{v^{\frac{2}{3}}(x_{10})} \int_{x_{10}}^{x_1} \frac{dy}{v^{\frac{1}{3}}(y) f(y)} \exp \left(\frac{2}{3} \int_{x_{10}}^y \frac{g(z)}{f(z)} dz \right). \quad (1.14)$$

§ 1.2. Условия на немонотонный рост бинарной капли

Для дальнейшего анализа формул (1.13) и (1.14) требуется знание явного вида зависимостей $f(x_1)$, $g(x_1)$ и объема $v(x_1)$ на одну молекулу в капле. Будем считать раствор в капле идеальным. В этом случае парциальные объемы v_1 и v_2 молекул каждого компонента можно считать такими же, как и в чистых жидкостях, то есть можем записать объем капли в следующем виде

$$V = N_1 v_1 + N_2 v_2. \quad (1.15)$$

Тогда, с учетом (1.2), для среднего объема молекулы раствора как функции концентрации имеем

$$v(x_1) = x_1 v_1 + x_2 v_2 = v_2 + (v_1 - v_2) x_1. \quad (1.16)$$

Также в приближении идеального раствора зависимость объемной концентрации насыщенных паров для каждого из компонентов имеет наиболее простой вид

$$n_{i\infty}(x_i) = x_i n_{i\infty}(1), \quad (1.17)$$

где $n_{i\infty}(1)$ – объемная концентрация насыщенного пара вблизи плоской границы жидкости чистого i -го компонента.

Далее для определения разницы между фактическими концентрациями конденсирующихся паров в атмосфере вдали от капли и концентрациями насыщенных паров введем пересыщение пара i -го компонента вдали от капли следующим образом

$$\zeta_i \equiv \frac{n_{i0} - n_{i\infty}(1)}{n_{i\infty}(1)}. \quad (1.18)$$

Очевидным образом пересыщение ζ_i изменяется в пределах от -1 до ∞ .

Выражая объемные концентрации паров n_{i0} вдали от капли через пересыщения, перепишем соотношения (1.7) и (1.8) для функций $f(x_1)$ и $g(x_1)$ с учетом (1.17) и (1.18) в следующем виде

$$f(x_1) = (1 - x_1) D_1 n_{1\infty}(1) [1 + \zeta_1 - x_1] - x_1 D_2 n_{2\infty}(1) [1 + \zeta_2 - (1 - x_1)], \quad (1.19)$$

$$g(x_1) = D_1 n_{1\infty}(1)[1 + \zeta_1 - x_1] + D_2 n_{2\infty}(1)[1 + \zeta_2 - (1 - x_1)]. \quad (1.20)$$

Тогда, вводя для удобства безразмерный параметр

$$\delta \equiv \frac{D_1 n_{1\infty}(1) v_1}{D_2 n_{2\infty}(1) v_2} \quad (1.21)$$

и используя (1.16), (1.19) и (1.20), имеем из (1.10)

$$R\dot{R}(x_1) = D_2 n_{2\infty}(1) v_2 [\delta(1 + \zeta_1) + \zeta_2 + (1 - \delta)x_1]. \quad (1.22)$$

Заметим теперь, что выражение (1.12) для стационарной скорости роста, с использованием (1.11) можно записать в симметричном по обоим компонентам в виде

$$(R\dot{R})_s = \frac{D_1 n_{1\infty}(1) D_2 n_{2\infty}(1)}{x_{1s} D_2 n_{2\infty}(1) + x_{2s} D_1 n_{1\infty}(1)} (v_1 x_{1s} + v_2 x_{2s}) (\zeta_1 + \zeta_2 + 1). \quad (1.23)$$

Таким образом, в стационарном режиме бинарная капля монотонно растет, если $\zeta_1 + \zeta_2 + 1 > 0$, что с учетом (1.18), выполняется в случае пересыщения одного из компонент конденсирующегося пара. Также монотонный рост возможен и в случае недосыщения по обоим компонентам. Если же $\zeta_1 + \zeta_2 + 1 < 0$, то в стационарном режиме капля необратимо испаряется. При $\zeta_1 + \zeta_2 + 1 = 0$ достигается динамическое равновесие между раствором в капле и конденсирующимся паром, и равновесное значение концентрации i -го компонента пара есть

$$x_{is} = 1 + \zeta_i. \quad (1.24)$$

Здесь мы пренебрегли эффектом поверхностного натяжения раствора в капле, однако даже слабый учет эффекта капиллярности нарушает равновесие для $\zeta_1 + \zeta_2 + 1 = 0$ и капля будет необратимо испаряться.

В случае, когда начальная скорость изменения радиуса капли $\dot{R}(x_{10})$ и стационарная скорость роста $(\dot{R})_s$ имеют разный знак, наблюдается немонотонность роста капли. Обозначим за x_{1m} концентрацию, при которой меняется знак скорости роста капли, т.е. $\dot{R}(x_{1m}) = 0$. Тогда при $x_1 = x_{1m}$ уравнение (1.22), если $\delta \neq 1$, имеет одно решение

$$x_{1m} = \frac{\delta(1 + \zeta_1) + \zeta_2}{\delta - 1}. \quad (1.25)$$

В случае, когда концентрация x_{1m} лежит в пределах от 0 до x_{1s} , капля демонстрирует немонотонное поведение, если её начальный состав таков, что для концентрации первого компонента выполняется $x_{10} < x_{1m}$. В противоположном случае, когда для рассматриваемой системы имеет место $x_{1s} < x_{1m} < 1$, то немонотонное изменение радиуса капли будет наблюдаться, если на пути к стационарному режиму концентрация первого компонента капли проходит точку экстремума, то есть $x_{1m} < x_{10}$.

Нетрудно заметить, что приближение идеального раствора не является необходимым для демонстрации немонотонного изменения размера капли со временем. Действительно, когда скорости роста капли $R\dot{R}(x_1 = 0)$ и $R\dot{R}(x_1 = 1)$ имеют противоположный знак, должно существовать некоторое

значение концентрации раствора в капле, при котором, скорость её роста меняет знак даже в случае неидеального раствора.

Остановимся на этом подробнее – перепишем выражение для скорости роста капли (1.10) следующим образом, используя (1.7) и (1.8),

$$\begin{aligned} R\dot{R} = D_1 [n_{10} - n_{1\infty}(x_1)] [v(x_1) + v'(x_1)(1-x_1)] + \\ + D_2 [n_{20} - n_{2\infty}(1-x_1)] [v(x_1) - v'(x_1)x_1]. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Рассмотрим условия выполнения следующих неравенств $R\dot{R}(x_1=0) < 0$ и $R\dot{R}(x_1=1) > 0$ (противоположный случай соответствует всего лишь перестановке номеров компонентов). С учетом $v(x_1=0) = v_2$, $v(x_1=1) = v_1$, $n_{i\infty}(x_i=0) = 0$, $n_{i\infty}(x_i=1) = n_{i\infty}(1)$ и определением пересыщения (1.18), (1.26) при $x_1=0$ и $x_1=1$ можно записать как

$$\begin{aligned} R\dot{R}(x_1=0) = D_1 n_{1\infty}(1)(\zeta_1 + 1) \times \\ \times [v_2 + v'(x_1=0)] + D_2 n_{2\infty}(1)\zeta_2 v_2, \end{aligned} \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} R\dot{R}(x_1=1) = D_1 n_{1\infty}(1)\zeta_1 v_1 + \\ + D_2 n_{2\infty}(1)(\zeta_2 + 1)[v_1 - v'(x_1=1)]. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Очевидным образом выполняются неравенства $v(x_1) + v'(x_1)(1-x_1) > 0$, $v(x_1) - v'(x_1)x_1 > 0$, так как размер капли растет с увеличением числа частиц любого из компонентов в капле, тогда также выполняются $v_2 + v'(x_1=0) > 0$ и $v_1 - v'(x_1=1) > 0$. Таким образом, одно из наших условий $R\dot{R}(x_1=0) < 0$ выполняется в соответствии с (1.27) только когда пар второго

конденсирующегося компонента является недосыщенным, $\zeta_2 < 0$, а пересыщение первого компонента ограничено следующим образом

$$\zeta_1 < -1 - \zeta_2 \frac{D_2 n_{2\infty}(1)}{D_1 n_{1\infty}(1)} \frac{v_2}{v_2 + v'(x_1 = 0)}. \quad (1.29)$$

Еще одно ограничение на пересыщение пара первого компонента получим из (1.28)

$$\zeta_1 > -(\zeta_2 + 1) \frac{D_2 n_{2\infty}(1)}{D_1 n_{1\infty}(1)} \frac{v_1 - v'(x_1 = 1)}{v_1}. \quad (1.30)$$

Отсюда следует, что при любом отрицательном пересыщении второго компонента $-1 < \zeta_2 < 0$, пересыщение первого компонента должно быть больше некоторого всегда отрицательного числа. С учетом этого из (1.29) можно получить условие

$$|\zeta_2| \frac{D_2 n_{2\infty}(1)}{D_1 n_{1\infty}(1)} \frac{v_2}{v_2 + v'(x_1 = 0)} > 1, \quad (1.31)$$

что приводит к неравенству $\zeta_1 > 0$. Условие (1.31) выполняется, когда концентрации насыщенных паров конденсирующихся в каплю сильно различаются, $n_{2\infty}(1) \gg n_{1\infty}(1)$.

Мы доказали, что даже в случае неидеального раствора в капле, радиус может демонстрировать немонотонное поведение во времени в процессе релаксации капли к стационарному режиму роста. Рассматривая же идеальный раствор в соответствии с формулами (1.16), (1.19) и (1.20), появляется возможность проведения численных расчетов временных

зависимостей размера и состава капли по формулам (1.13) и (1.14) для анализа конкретных систем.

§ 1.3. Стационарные решения для концентрации и скорости роста идеальной бинарной капли в случае конденсации паров серной кислоты и воды. Различные режимы роста или испарения капли в зависимости от пересыщения пара.

Рассмотрим задачу о росте или испарении бинарной капли с идеальным раствором внутри в случае конденсации паров серной кислоты и воды. Для численного анализа будем рассматривать два предельных случая – первый, когда $x_{10} = 1$, то есть в начальный момент времени в системе имеется капля, целиком состоящая из чистого первого компонента, и второй, противоположный ему, $x_{10} = 0$. Очевидно, что все остальные возможные начальные значения концентрации лежат между этими двумя предельными значениями.

Для решения такой модельной задачи нам понадобятся численные значения параметров паров серной кислоты ($i = 1$) и воды ($i = 2$) при фиксированной температуре $T = 293K$

$$\begin{aligned} n_{1\infty}(1) &= 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}, n_{2\infty}(1) = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}, \\ D_1 &= 8.7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}, D_2 = 21.9 \cdot 10^{-2}, \text{ см}^2/\text{с}, \\ v_1 &= 8.9 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3, v_2 = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Будем также полагать, что начальный размер капли $R_0 = 10^{-3} \text{ см}$, тогда капля растет в диффузионном режиме.

Рис. 1.1 и 1.2 демонстрируют результаты расчета концентрационной зависимости относительного квадрата радиуса капли $R^2(x_1)/R_0^2$ и временной зависимости концентрации первого компонента в ней $x_1(t)$, вычисленные по формулам (1.13) и (1.14) в случае, когда в систему вносится капля чистой «воды» $x_{10} = 0$, которая затем растет в атмосфере, содержащей сильно пересыщенный пар «серной кислоты» при $\zeta_1 = 10$ и недосыщенный пар «воды» при $\zeta_2 = -0.3$. Серная кислота и вода имеют существенно различные значения для концентраций насыщенных паров, а именно $n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) = 4 \cdot 10^{-7}$, поэтому для дальнейшего анализа, сохраняя все прочие параметры прежними, мы рассматриваем три различные значения отношения равновесных объемных концентраций паров первого и второго компонентов: $n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) = 4 \cdot 10^{-7}$ (a); $4 \cdot 10^{-3}$ (b); $4 \cdot 10^{-2}$ (c). Поведение кривой под номером 1 описывает процесс конденсации серной кислоты и воды, а кривые 2 и 3 только лишь иллюстрируют влияние разницы в концентрациях насыщенных паров на динамику роста капли.

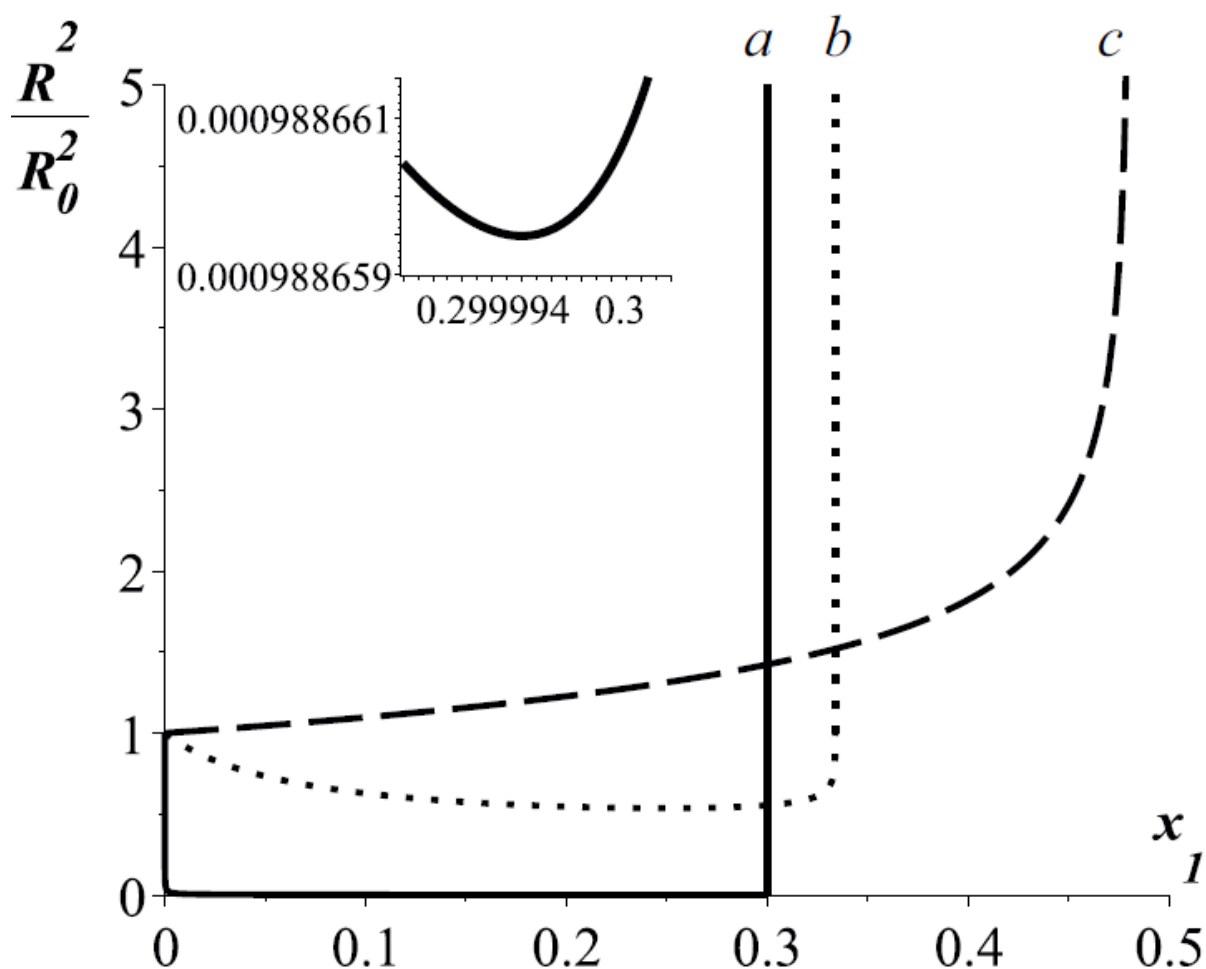


Рис. 1.1. Зависимость относительного квадрата радиуса капли $R^2(x_1)/R_0^2$ от текущей молярной концентрации первого компонента x_1 при $x_{10} = 0$, $\zeta_1 = 10$, $\zeta_2 = -0.3$, $T = 293\text{K}$, для различных отношений концентраций насыщенных паров ($n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7}$ (a), $4 \cdot 10^{-3}$ (b), $4 \cdot 10^{-2}$ (c)), вычисленная согласно (1.14). Вставка иллюстрирует поведение кривой в окрестности минимума размера капли в случае (a).

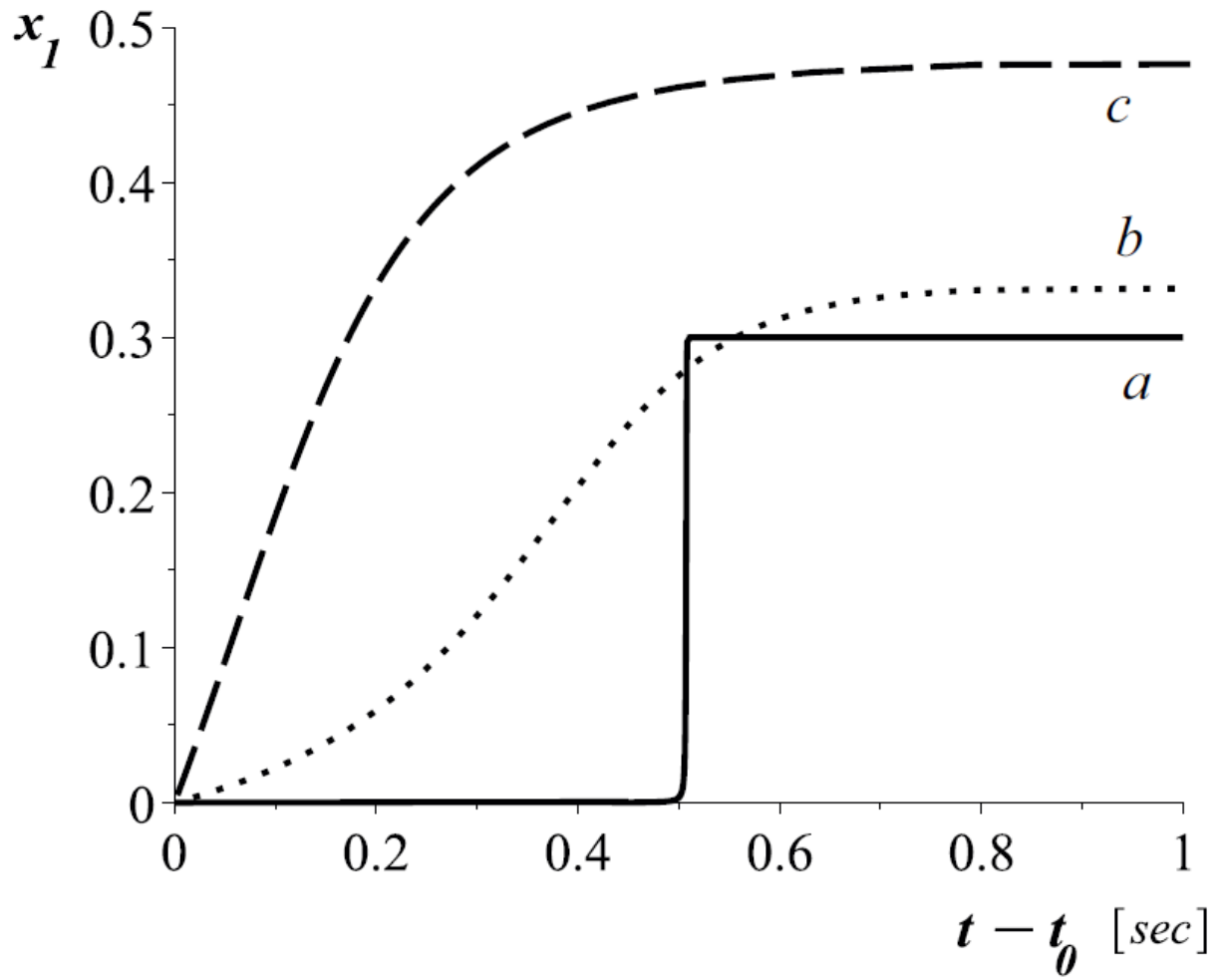


Рис. 1.2. Зависимость молярной концентрации первого компонента $x_1(t)$ от времени при $x_{10} = 0$, $\zeta_1 = 10$, $\zeta_2 = -0.3$, $T = 293K$, $R_0 = 10^{-3}$ см для различных отношений концентраций насыщенных паров ($n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7}$ (a), $4 \cdot 10^{-3}$ (b), $4 \cdot 10^{-2}$ (c)), вычисленная согласно для (1.13).

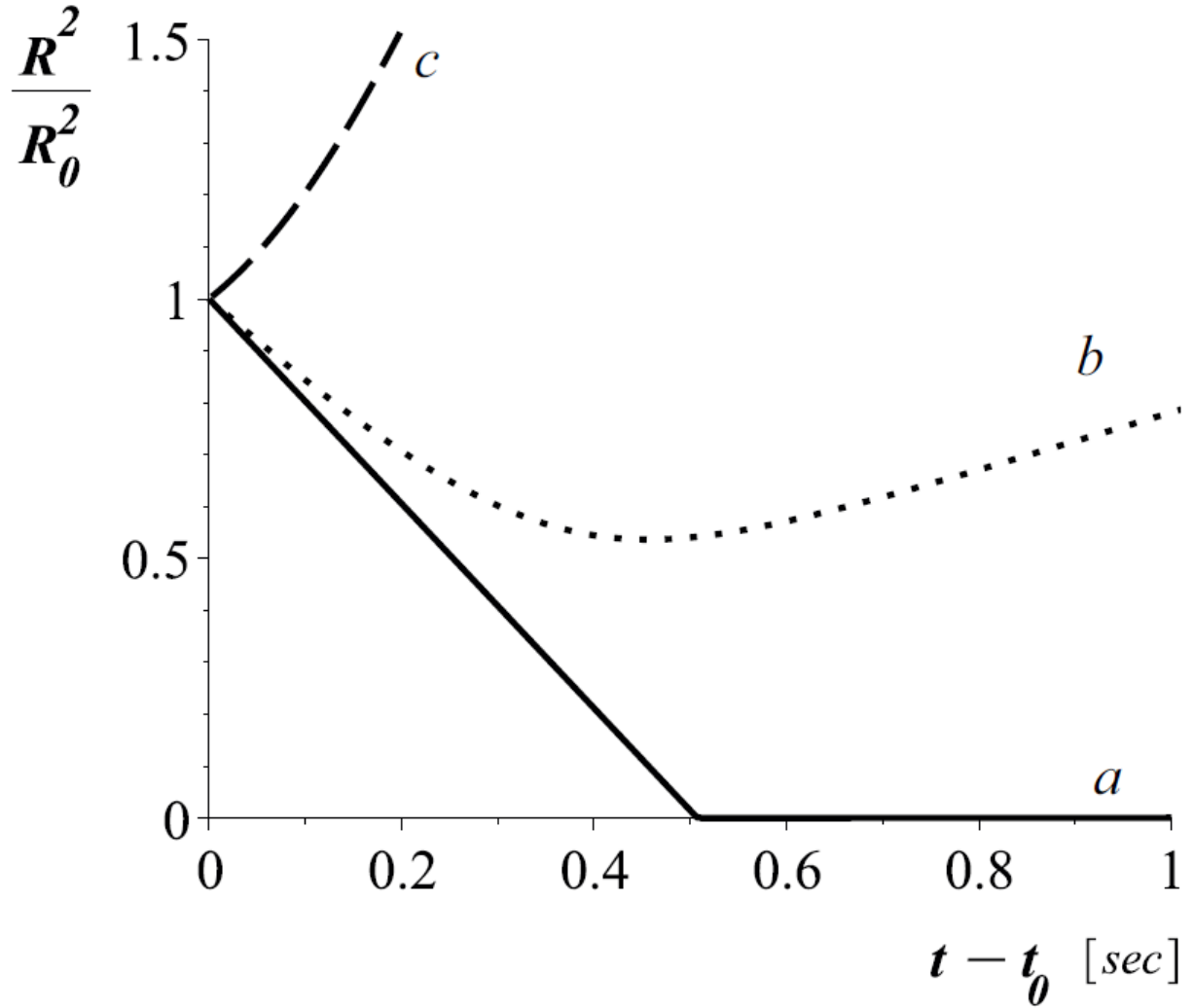


Рис. 1.3. Зависимость относительного квадрата радиуса капли $R^2(t)/R_0^2$ от времени при $x_{10} = 0$, $\zeta_1 = 10$, $\zeta_2 = -0.3$, $T = 293K$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$ для различных отношений концентраций насыщенных паров ($n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7}$ (a), $4 \cdot 10^{-3}$ (b), $4 \cdot 10^{-2}$ (c)), вычисленная в соответствии с (1.13) и (1.14).

Рис. 1.2 демонстрирует монотонный рост молярной концентрации первого компонента в капле до стационарных значений, которые являются различными в зависимости от отношения концентраций насыщенных паров в каждом случае: $x_{1s} = 0.30004$ (a), 0.33 (b), 0.48 (c). Как видно из рис. 1.1 и 1.3, радиус капли может демонстрировать немонотонное поведение, достигая

минимальных значений при концентрациях $x_{1m} = 0.299995$ в случае (а) и $x_{1m} = 0.25$ (b), в случае же (с) формально $x_{1m} = -0.24$.

Как видно из рис. 1.1-1.3, чем больше различие равновесных объемных концентраций паров первого и второго компонентов, тем сильнее падает радиус капли и тем быстрее нарастает концентрация до стационарных значений. Такое поведение проистекает из того, что вследствие недосыщения «водяного» пара, капля, состоящая изначально исключительно из «воды» начнет испаряться, при этом поток «кислоты» на каплю слишком мал, чтобы компенсировать отток частиц «воды». Со временем концентрация «кислоты» в капле растет и размер капли падает и в некоторый момент поток «кислоты» уравнивает обратный поток «воды», и капля начнет проявлять тенденцию к росту, который будет уже не только для кривой (с), но и для (b) и даже (а) хотя и очень медленный, в чем можно убедиться, посчитав стационарные

скорости роста радиуса капли в соответствии с (1.23): $\frac{(R\dot{R})_s}{R_0^2} = 3 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1} \text{ (a);}$

$0.28 \text{с}^{-1} \text{ (b); } 2.24 \text{с}^{-1} \text{ (c)}$ — все являются положительными, а значит в стационарном режиме капля растет.

Далее рассмотрим противоположный случай, когда в атмосфере пересыщенного пара кислоты при $\zeta_1 = 10$ и недосыщенного водяного пара при $\zeta_2 = -0.3$ находится капля чистой серной кислоты при $x_{10} = 1$.

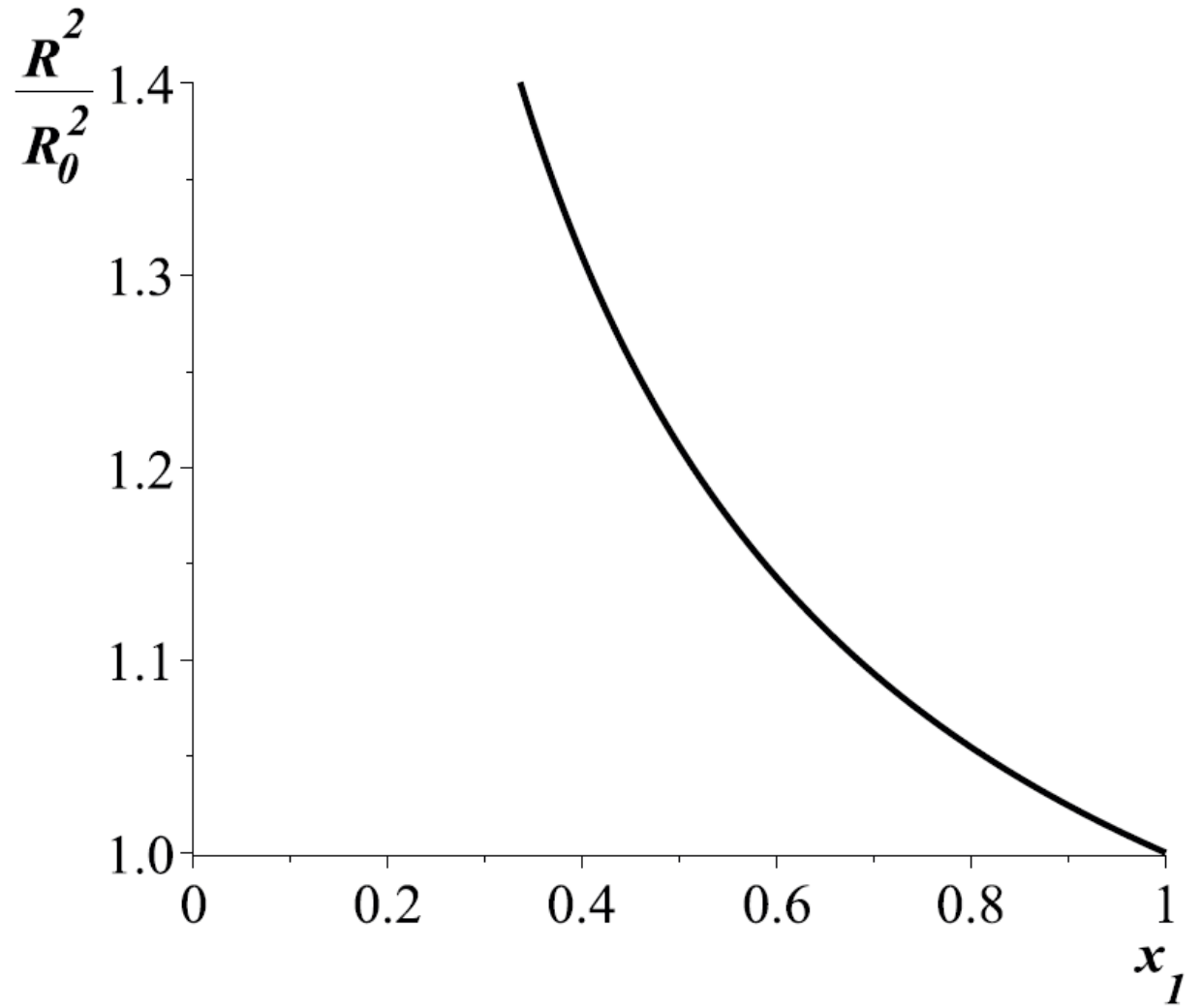


Рис. 1.4. Зависимость относительного квадрата радиуса капли $R^2(x_1)/R_0^2$ от текущей молярной концентрации первого компонента x_1 при $x_{10}=1$, $\zeta_1=10$, $\zeta_2=-0.3$, $T=293K$, вычисленная согласно (1.14).

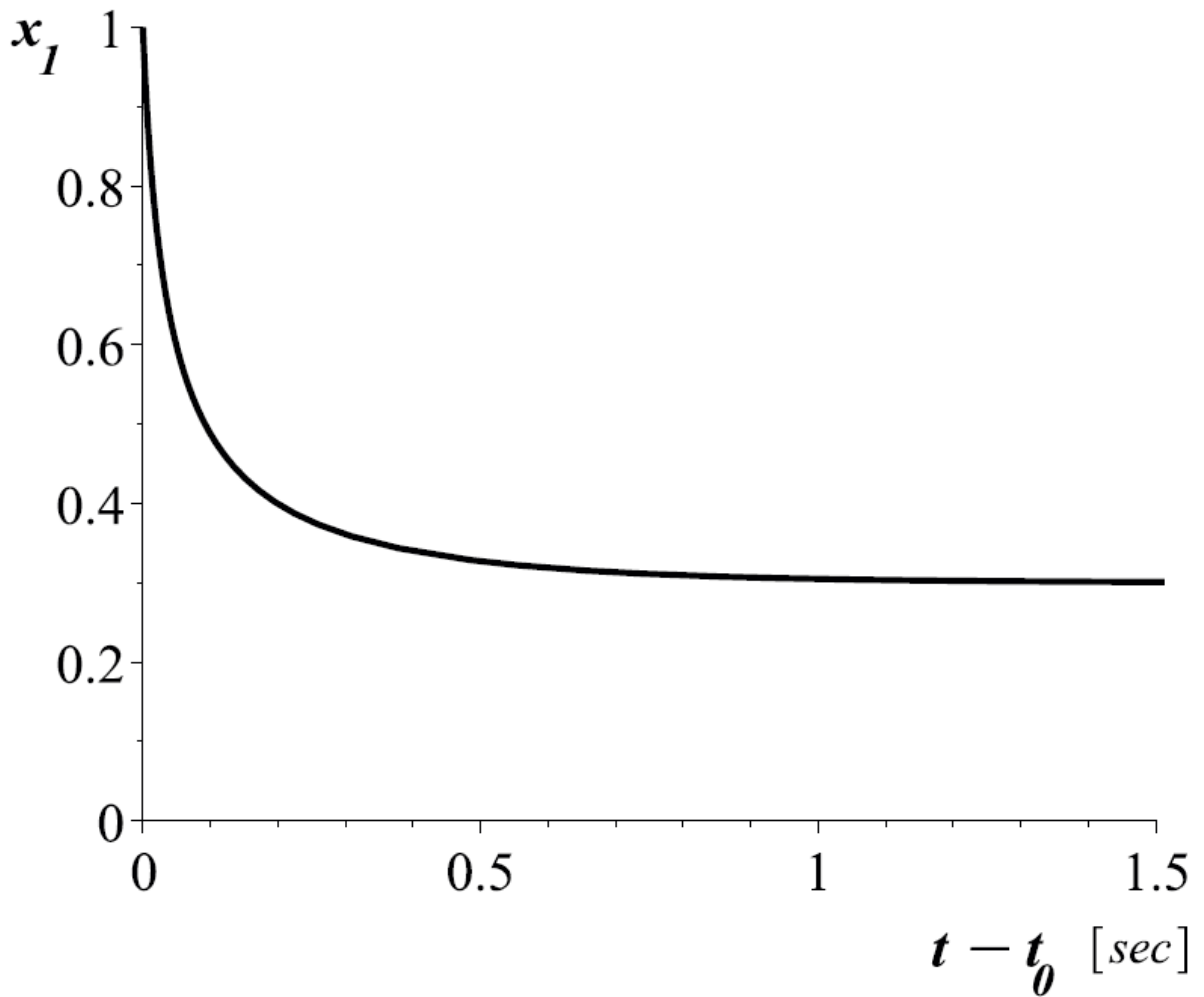


Рис. 1.5. Зависимость молярной концентрации первого компонента $x_1(t)$ от времени при $x_{10} = 1$, $\zeta_1 = 10$, $\zeta_2 = -0.3$, $T = 293K$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$, вычисленная согласно (1.13).

На рис. 1.5 стационарная концентрации первого компонента в капле монотонно достигает своего стационарного значения $x_{1s} = 0.30004$, которое очевидно не зависит от состава капли в начальный момент времени. В соответствии с рис.1.4 капля всегда демонстрирует монотонный рост, так как пар серной кислоты при $\zeta_1 = 10$ всегда является заметно пересыщенным даже по отношению к капле чистой серной кислоты, водяной же пар всегда остается пересыщенным по отношению к раствору в капле. Рассмотрение различных отношений между объемными концентрациями насыщенных

паров качественно эту картину не меняет, так как для $n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) = 4 \cdot 10^{-3}$ концентрация $x_{1m} = 0.299995$, что означает $0 < x_{1m} < x_{1s}$, и радиус капли демонстрирует немонотонное поведение только в случае, когда начальная концентрация капли такова, что $x_{10} < x_{1m}$.

Подберем теперь начальные условия таким образом, чтобы в стационарном режиме капля испарялась, для этого будем считать оба конденсирующихся пара недосыщенными $\zeta_1 = -0.8$ и $\zeta_2 = -0.3$, то есть $\zeta_1 + \zeta_2 + 1 < 0$, и в согласно (1.23) скорость роста капли будет отрицательной. Пусть в начальный момент времени в системе находится капля чистой «кислоты» $x_{10} = 1$, что нам требуется для демонстрации возможности немонотонного роста капли. Будем также рассматривать, при прочих равных параметрах, несколько значений отношения равновесных объемных концентраций паров первого и второго компонентов: $n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) = 4 \cdot 10^{-7}$ (a), 0.4(b), 4(c).

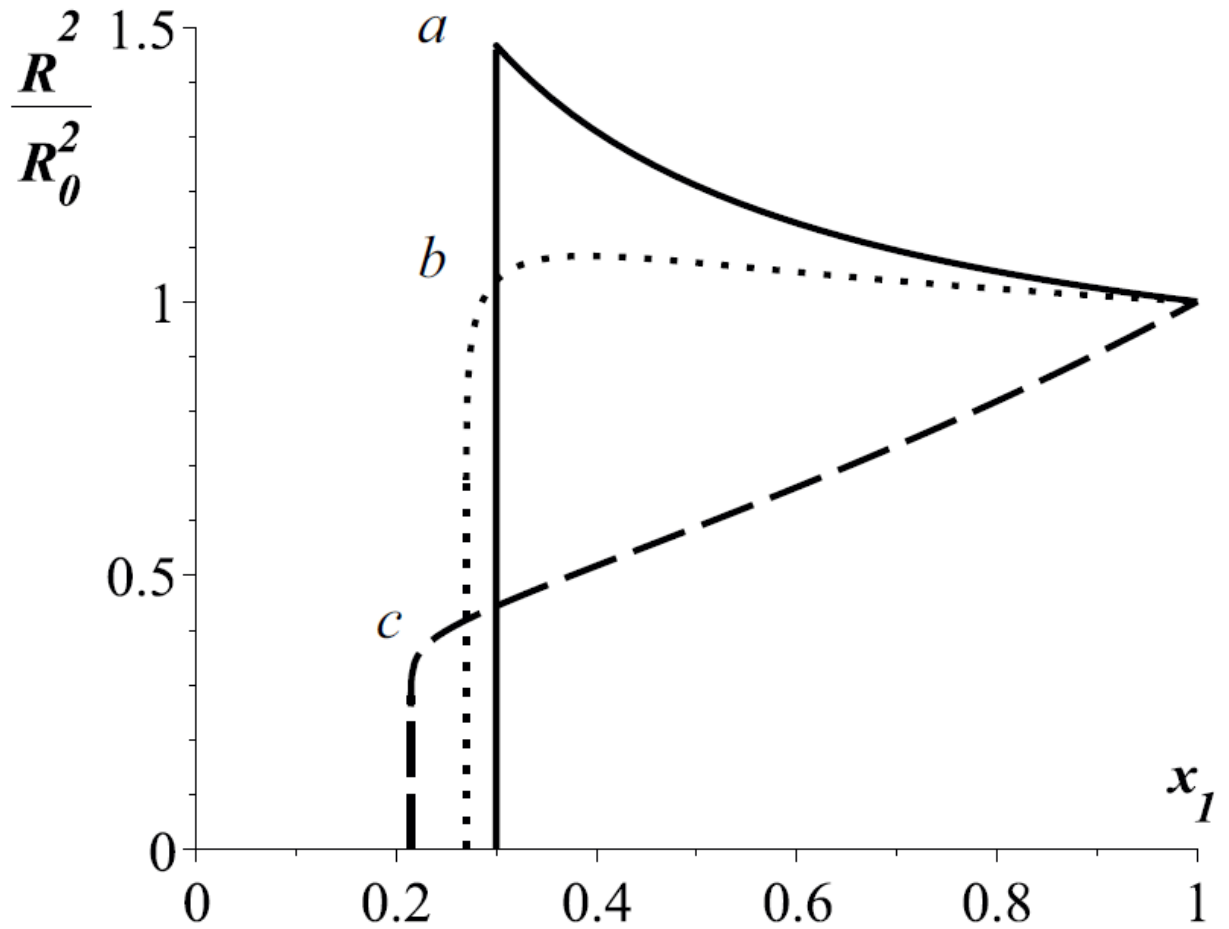


Рис. 1.6. Зависимость относительного квадрата радиуса капли $R^2(x_1)/R_0^2$ от текущей молярной концентрации первого компонента x_1 при $x_{10}=1$, $\zeta_1=-0.8$, $\zeta_2=-0.3$, $T=293K$, вычисленная для различных отношений концентраций насыщенных паров $(n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7} \text{ (a)}, 0.4 \text{ (b)}, 4 \text{ (c)})$ согласно (1.14).

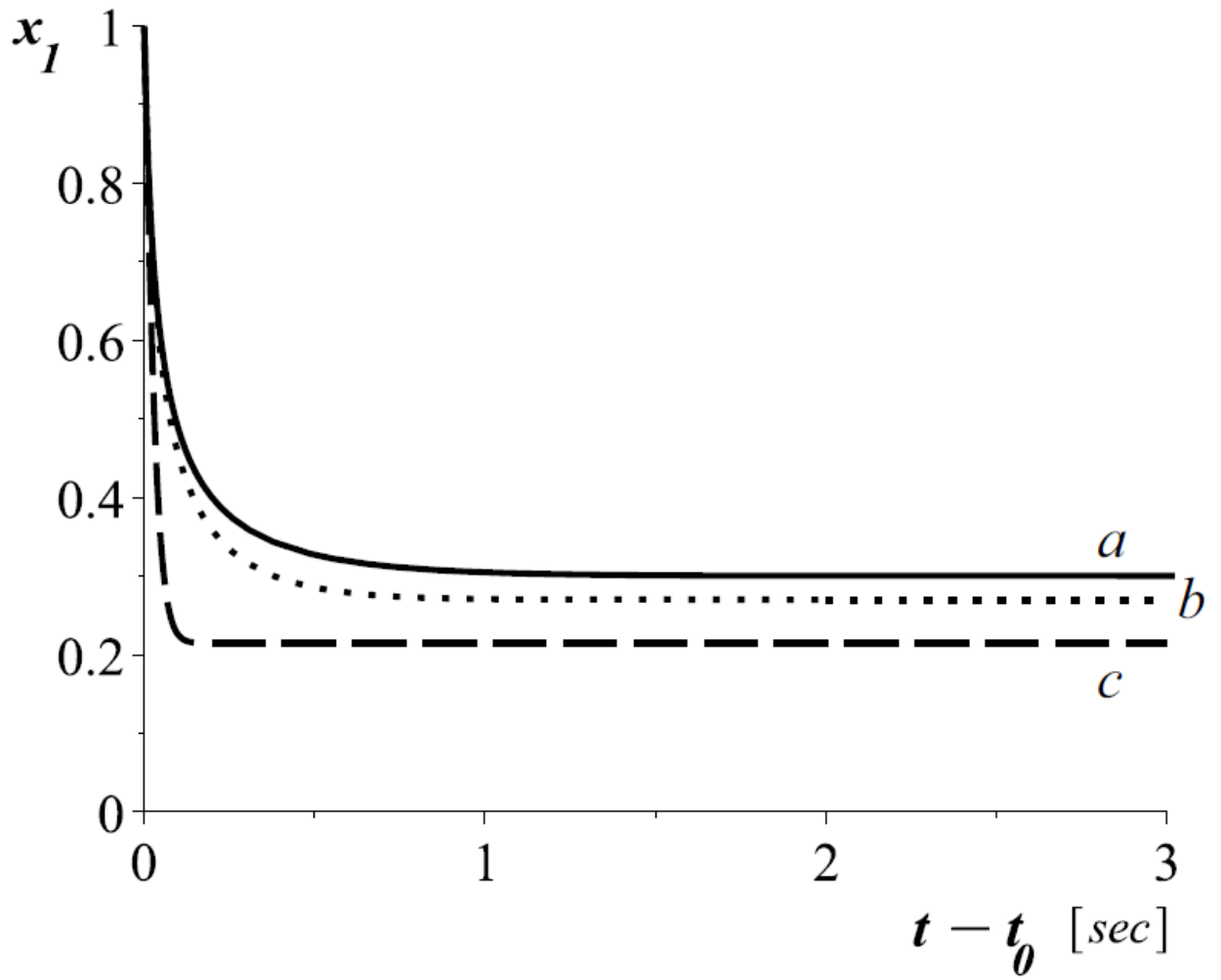


Рис. 1.7. Зависимость молярной концентрации первого компонента $x_1(t)$ от времени при $x_{10} = 1$, $\zeta_1 = -0.8$, $\zeta_2 = -0.3$, $T = 293K$, $R_0 = 10^{-3}$ см, вычисленная для различных отношений концентраций насыщенных паров $(n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7}$ (a), 0.4 (b), 4 (c)) согласно (1.13).

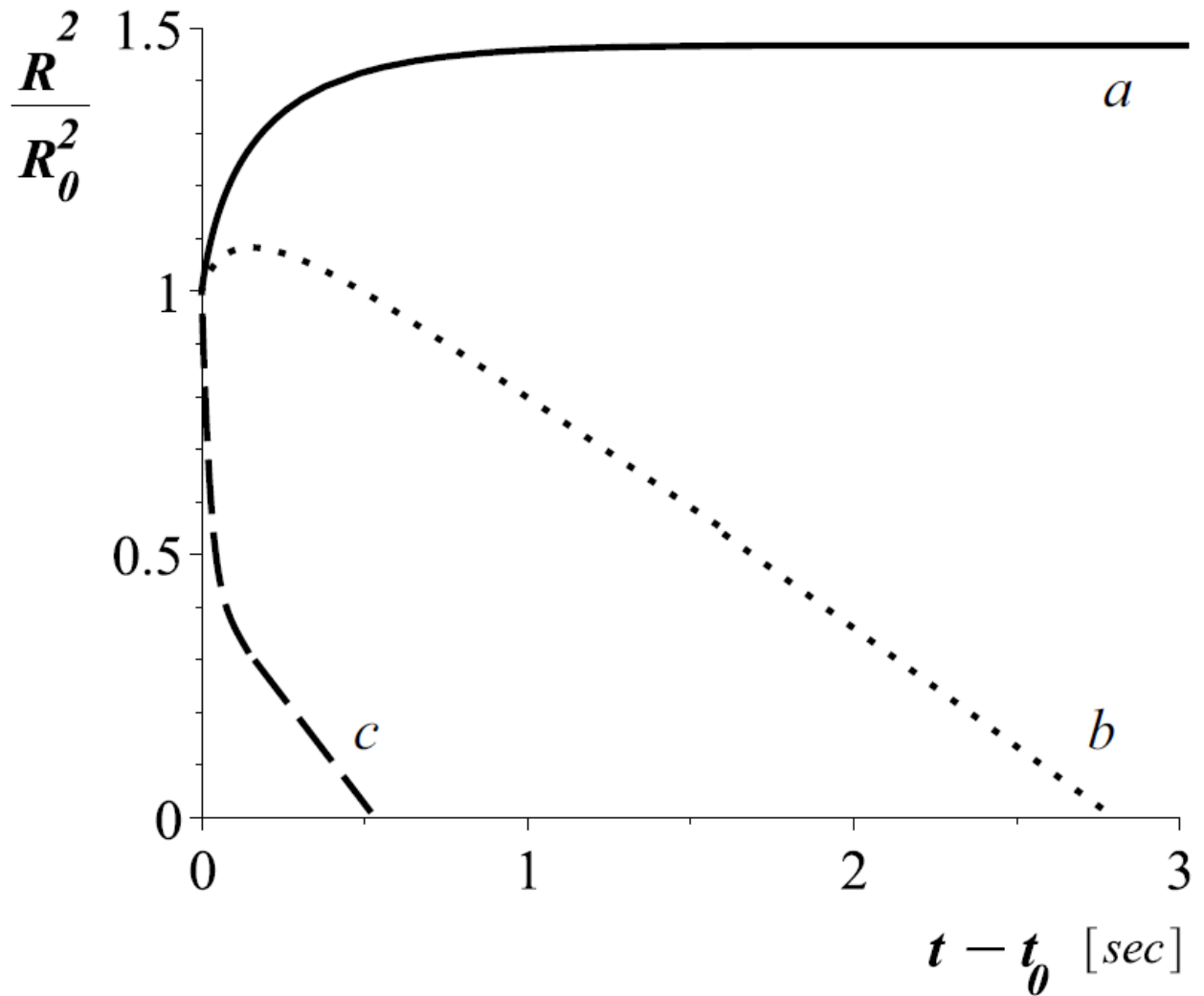


Рис. 1.8. Зависимость относительного квадрата радиуса капли $R^2(t)/R_0^2$ от времени при $x_{10}=1$, $\zeta_1=-0.8, \zeta_2=-0.3$, $T=293K$, $R_0=10^{-3}\text{см}$ для различных отношений концентраций насыщенных паров ($n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7}$ (a), 0.4 (b), 4 (c)), вычисленная в соответствии (1.13) и (1.14).

Как видно из рис. 1.7 концентрация монотонно убывает, достигая стационарных значений: $x_{1s} = 0.29999996$ (a), 0.27 (b), 0.22 (c). Из рис. 1.6 и 1.8 следует, что радиус капли меняет свое поведение с изменением соотношения между равновесными концентрациями пара первого и второго компонент. В случаях (a) и (b) капля растет до тех пор, пока концентрация

первого компонента в капле не достигнет значений $x_{1m} = 0.30000005(a)$ и $x_{1m} = 0.39(b)$, то есть когда $x_{1m} > x_{1s}$, а затем убывает (кривые а и b). В случае (с) имеем $x_{1m} = 0.17$ и радиус капли монотонно убывает. То есть, при переходе к стационарному режиму все скорости роста во всех трех случаях должны быть отрицательными, и действительно в соответствии с (1.23)

$$\text{находим } \frac{(R\dot{R})_s}{R_0^2} = -2.8 \cdot 10^{-7} \text{c}^{-1}(a); -0.21 \text{c}^{-1}(b); -0.51 \text{c}^{-1}(c).$$

Таким образом, в данной главе мы проанализировали динамику роста бинарной капли на основе выражений (1.13) и (1.14) при различных начальных условиях, отметив возможность немонотонного роста и указав необходимые для его возникновения условия на основе выражений для стационарных значений скорости роста и концентрации капли. В приближении идеального раствора было наглядно показано, что такое поведение при недосыщении одного из компонентов, которое во многом зависит от соотношения потоков частиц конденсирующихся компонентов, а значит от значений концентраций насыщенных паров. Рассмотренная численная иллюстрация характерна для конденсации паров серной кислоты и воды в атмосфере Земли. Помимо этого было показано, что при условии недосыщения обоих компонент, так что скорость роста капли является отрицательной величиной, капля неизбежным образом перейдет к режиму монотонного испарения, хотя этому может предшествовать значительный рост капли (практически на 20%).

Глава 2. Тепловые эффекты конденсации в квазистационарных условиях

§ 2.1. Постановка задачи о росте или испарении бинарной капли с учетом тепловых эффектов конденсации

Как и в первой главе, рассматриваем систему, состоящую из двух конденсирующихся паров и одного неконденсирующегося пассивного газа, в которой уже существует двухкомпонентная капля. В этой главе мы перейдем к рассмотрению тепловых эффектов при конденсации и испарении компонентов, обусловленных выделением или поглощением теплоты фазового перехода. Наряду с диффузионными потоками молекул и тепла на каплю и от неё, будем рассматривать также потоки и в свободно-молекулярном режиме. В диффузионном режиме роста полагаем, что концентрация пассивного газа такова, что мы пренебрегаем стефановским течением среды, взаимовлиянием диффузионных потоков разных компонент друг на друга, а также перекрестными эффектами между диффузионными и тепловыми потоками в парогазовой среде (поправки второго порядка по плотности).

Как и прежде рассматриваем сферическую систему координат, чей центр совмещен с центром капли. Считаем, что, как и концентрация частиц пара i -го ($i=1,2$) компонента, так и локальная температура парогазовой смеси зависят в любой момент времени t только лишь от r расстояния от центра

капли до точки наблюдения. Соответственно граничные условия имеют следующий вид

$$n_i(r, t)|_{r \rightarrow \infty} = n_{i0}, n_i(r, t)|_{r=R} = n_{i\infty}(x_i(t), T_d(t)), \quad (2.1)$$

$$T(r, t)|_{r \rightarrow \infty} = T_0, T(r, t)|_{r=R} = T_d(t), \quad (2.2)$$

где за T_0 - температура вдали от капли, $n_{i\infty}(x_i(t), T_d(t))$ - объемная концентрация насыщенного пара i -го компонента над плоской поверхностью раствора с молярными концентрациями x_i и температурой T_d . Как и ранее, мы пренебрегаем влиянием кривизны поверхности капли на концентрацию насыщенных паров. Для связи текущей молярной концентрации x_i с объемными концентрациями c_i по-прежнему имеем (1.2).

Для объема капли также справедливо соотношение (1.3), но здесь уже $v(x_1, T_d)$ - средний объем молекулы в растворе с температурой T_d . Зависимость от температуры здесь - это эффект теплового расширения жидкости. Так как относительное отклонение температуры сравнительно невелико, как мы убедимся позже, и тепловое расширение также мало, мы с достаточной точностью можем положить, что

$$v(x_1, T_d) \simeq v(x_1) \quad (2.3)$$

В пренебрежение стефановским течением среды, взаимовлиянием потоков различных компонент друг на друга и перекрестным эффектом от диффузионных и тепловых потоков, как и в предыдущей главе будем

использовать для потока числа частиц в режиме стационарной диффузии уравнение (1.4). Учитывая новые граничные условия, имеем

$$\left(\frac{dN_i}{dt} \right)_{dif} = 4\pi R D_i [n_{i0} - n_{i\infty}(x_i, T_d)]. \quad (2.4)$$

Аналогичное же уравнение для стационарного свободно-молекулярного режима выглядит как

$$\left(\frac{dN_i}{dt} \right)_{fm} = \pi \alpha_i \omega_i R^2 [n_{i0} - n_{i\infty}(x_i, T_d)], \quad (2.5)$$

здесь α_i - коэффициент конденсации i -го компонента пара на каплю, ω_i - средняя тепловая скорость молекул пара.

Вновь продифференцируем (1.2) и (1.3) по времени, учитывая (1.2), (2.3), (2.4) и (2.5), и вводя новые вспомогательные функции $f(x_1, T_d)$ и $g(x_1, T_d)$ для разных режимов как

$$f_{dif}(x_1, T_d) \equiv (1 - x_1) D_1 [n_{10} - n_{1\infty}(x_1, T_d)] - x_1 D_2 [n_{20} - n_{2\infty}(1 - x_1, T_d)], \quad (2.6)$$

$$g_{dif}(x_1, T_d) \equiv D_1 [n_{10} - n_{1\infty}(x_1, T_d)] + D_2 [n_{20} - n_{2\infty}(1 - x_1, T_d)], \quad (2.7)$$

$$f_{fm}(x_1, T_d) \equiv (1 - x_1) \alpha_1 \omega_1 [n_{10} - n_{1\infty}(x_1, T_d)] - x_1 \alpha_2 \omega_2 [n_{20} - n_{2\infty}(1 - x_1, T_d)], \quad (2.8)$$

$$g_{fm}(x_1, T_d) \equiv \alpha_1 \omega_1 [n_{10} - n_{1\infty}(x_1, T_d)] + \alpha_2 \omega_2 [n_{20} - n_{2\infty}(1 - x_1, T_d)], \quad (2.9)$$

получим следующие дифференциальные уравнения, определяющие временные зависимости для радиуса и концентрации первого компонента в капле

$$(\dot{x}_1)_{dif} = \frac{3}{R^2} v(x_1) f_{dif}(x_1, T_d) \quad (2.10)$$

$$(R\dot{R})_{dif} = v(x_1) g_{dif}(x_1, T_d) + v'(x_1) f_{dif}(x_1, T_d), \quad (2.11)$$

$$(\dot{x}_1)_{fm} = \frac{3}{4R} v(x_1) f_{fm}(x_1, T_d), \quad (2.12)$$

$$(\dot{R})_{fm} = \frac{1}{4} v(x_1) g_{fm}(x_1, T_d) + \frac{1}{4} v'(x_1) f_{fm}(x_1, T_d). \quad (2.13)$$

Точка над функцией по-прежнему обозначает дифференцирование по времени, а штрих - по молярной концентрации первого компонента.

§ 2.2. Вывод уравнений на состав, температуру и размер бинарной капли в свободно-молекулярном или диффузионном режиме обмена веществом и теплом с парогазовой средой. Стационарные значения температуры, концентраций и радиуса капли бинарной капли.

Далее для того, чтобы замкнуть систему, нам нужно уравнение на временную зависимость температуры капли T_d . Исключая из рассмотрения перекрестные эффекты от взаимовлияния диффузионных и тепловых потоков, для теплового баланса на поверхности капли можем записать

$$\begin{aligned} 4\pi\kappa R(T_d - T_0) + c_h(N_1 + N_2)\left(\frac{dT_d}{dt}\right)_{dif} = \\ = q_1(x_1, T_d)\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{dif} + q_2(x_2, T_d)\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{dif}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

где κ - коэффициент теплопроводности пассивного газа, c_h - средняя теплоемкость на одну молекулу в капле, $q_i(x_i, T_d)$ - теплота испарения на одну молекулу i -го компонента. Аналогично в свободно-молекулярном случае имеем

$$\begin{aligned} \pi R^2 (T_d - T_0) (\omega_g n_g c_{pg} + \omega_1 n_1 c_{p1} + \omega_2 n_2 c_{p2}) + c_h (c_1 + c_2) \left(\frac{dT_d}{dt} \right)_{fm} = \\ = q_1(x_1, T_d) \left(\frac{dc_1}{dt} \right)_{fm} + q_2(x_2, T_d) \left(\frac{dc_2}{dt} \right)_{fm}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Здесь c_{pi} - молекулярная теплоемкость i -го компонента, величины с нижним индексом «g» относятся к пассивному газу-носителю.

Глядя на левые части уравнений (2.14) и (2.15), нетрудно заметить, что характерное время релаксации температуры с использованием (1.3) может быть оценено следующим образом

$$\tau_{dif} = \frac{c_h}{3\kappa v(x_1)} R^2 \quad (2.16)$$

$$\tau_{fm} = \frac{4c_h R}{3v(x_1) (\omega_g n_g c_{pg} + \omega_1 n_1 c_{p1} + \omega_2 n_2 c_{p2})}. \quad (2.17)$$

Будем полагать, что время установления стационарных значений (переходной стадии) много больше τ_{dif} или τ_{fm} , тогда в уравнениях (2.14) и (2.15) можем пренебречь вторыми членами с производными по времени. Таким образом, уравнения (2.14) и (2.15), с использованием выражений для потоков числа частиц (2.4) и (2.5), могут быть записаны в следующем виде

$$\kappa(T_d - T_0) = q_1(x_1, T_d) D_1 [n_{10} - n_{1\infty}(x_1, T_d)] + q_2(x_2, T_d) D_2 [n_{20} - n_{2\infty}(1 - x_1, T_d)], \quad (2.18)$$

$$(T_d - T_0)(\omega_g n_g c_{pg} + \omega_1 n_1 c_{p1} + \omega_2 n_2 c_{p2}) = q_1(x_1, T_d) \alpha_1 \omega_1 [n_{10} - n_{1\infty}(x_1, T_d)] + q_2(x_2, T_d) \alpha_2 \omega_2 [n_{20} - n_{2\infty}(1 - x_1, T_d)]. \quad (2.19)$$

Упрощенные уравнения (2.18) и (2.19) дают корректное описание стадии роста или испарения бинарной капли за исключением маленьких временных интервалов τ_{dif} или τ_{fm} соответственно сразу после введения капли в парогазовую среду.

Соотношения (2.18) и (2.19) устанавливают связь между текущими концентрациями в капле и температурой в диффузионном и свободно-молекулярном режиме, что позволяет нам выбрать в качестве переменных, описывающих систему, только молярную концентрацию x_1 или температуру капли T_d , в то время как все остальные величины, в том числе и радиус капли R , и время t , будут являться лишь функциями x_1 или T_d .

Для начала выберем температуру в качестве независимой величины, тогда можем считать, что $x_1 = (x_1(T_d))_{dif}$ и $x_1 = (x_1(T_d))_{fm}$, и в соответствии с правой частью (2.11) и (2.13) можем писать также $R^2 = (R^2(T_d))_{dif}$ и $R = (R(T_d))_{fm}$. Очевидно, что

$$(R\dot{R})_{dif} = \frac{1}{2} \left(\frac{dR^2}{dt} \right)_{dif} = \frac{1}{2} \left(\frac{dR^2}{dT_d} \right)_{dif} \frac{(\dot{x}_1)_{dif}}{(dx_1/dT_d)_{dif}}$$

$$\left(\dot{R}\right)_{fm} = \left(\frac{dR}{dt}\right)_{fm} = \left(\frac{dR}{dT_d}\right)_{fm} \frac{(\dot{x}_1)_{fm}}{(dx_1/dT_d)_{fm}}$$

и используя (2.10) и (2.12), перепишем (2.11) и (2.13) в виде

$$\left(\frac{dR^2}{R^2}\right)_{dif} = \frac{2}{3} \left[\frac{g_{dif}(x_1, T_d)}{f_{dif}(x_1, T_d)} + \frac{v'(x_1)}{v(x_1)} \right] \left(\frac{dx_1}{dT_d}\right)_{dif} dT_d, \quad (2.20)$$

$$\left(\frac{dR}{R}\right)_{fm} = \frac{1}{3} \left[\frac{g_{fm}(x_1, T_d)}{f_{fm}(x_1, T_d)} + \frac{v'(x_1)}{v(x_1)} \right] \left(\frac{dx_1}{dT_d}\right)_{fm} dT_d. \quad (2.21)$$

Помня о том, что $x_1 = (x_1(T_d))_{dif}$ и $x_1 = (x_1(T_d))_{fm}$, правые части (2.20) и (2.21) являются только функциями температуры T_d . Положив в качестве начальных условий $T_d|_{t=t_0} = T_{d0}$ и $R(T_d)|_{T_d=T_{d0}} = R_0$ и проинтегрировав (2.20) и (2.21), получим

$$\begin{aligned} (R^2(T_d))_{dif} &= R_0^2 \left(\frac{v((x_1(T_d))_{dif})}{v((x_1(T_{d0}))_{dif})} \right)^{2/3} \times \\ &\times \exp \left(\frac{2}{3} \int_{T_{d0}}^{T_d} d\tau \frac{g_{dif}(x_1(\tau), T_d)}{f_{dif}(x_1(\tau), T_d)} \left(\frac{dx_1(\tau)}{d\tau} \right)_{dif} \right), \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} (R(T_d))_{fm} &= R_0 \left(\frac{v((x_1(T_d))_{fm})}{v((x_1(T_{d0}))_{fm})} \right)^{1/3} \times \\ &\times \exp \left(\frac{1}{3} \int_{T_{d0}}^{T_d} d\tau \frac{g_{fm}(x_1(\tau), T_d)}{f_{fm}(x_1(\tau), T_d)} \left(\frac{dx_1(\tau)}{d\tau} \right)_{fm} \right). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Подставляя далее полученные выражения в (2.10) и (2.12), находим для времен

$$\begin{aligned}
(t(T_d))_{dif} &= t_0 + \frac{R_0^2}{3v^{2/3}((x_1(T_{d0}))_{dif})} \times \\
&\times \int_{T_{d0}}^{T_d} \frac{d\tau}{v^{1/3}(x_1(\tau)) f_{dif}(x_1(\tau), \tau)} \left(\frac{dx_1(\tau)}{d\tau} \right)_{dif} \times \\
&\times \exp \left(\frac{2}{3} \int_{T_{d0}}^{\tau'} d\tau' \frac{g_{dif}(x_1(\tau'), T_d)}{f_{dif}(x_1(\tau'), T_d)} \left(\frac{dx_1(\tau')}{d\tau'} \right)_{dif} \right),
\end{aligned} \tag{2.24}$$

$$\begin{aligned}
(t(T_d))_{fm} &= t_0 + \frac{4R_0}{3v^{1/3}((x_1(T_{d0}))_{fm})} \times \\
&\times \int_{T_{d0}}^{T_d} \frac{d\tau}{v^{2/3}(x_1(\tau)) f_{fm}(x_1(\tau), T_d)} \left(\frac{dx_1(\tau)}{d\tau} \right)_{fm} \times \\
&\times \exp \left(\frac{1}{3} \int_{T_{d0}}^{\tau'} d\tau' \frac{g_{fm}(x_1(\tau'), T_d)}{f_{fm}(x_1(\tau'), T_d)} \left(\frac{dx_1(\tau')}{d\tau'} \right)_{fm} \right).
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Уравнения (2.18) и (2.19) и только что полученные интегральные соотношения (2.22)-(2.25) представляют собой наиболее общее решение задачи об установлении стационарного состава и температуры бинарной капли при изменении её размера в диффузионном и свободно-молекулярном режимах при конденсации или испарении этой капли. Причем уравнения, записанные в такой форме, справедливы также и для неидеального раствора в капле. Стоит отметить, что момент времени t_0 не является начальным моментом, так как требуются малые времена τ_{dif} и τ_{fm} для выполнения $x_1 = (x_1(T_d))_{dif}$ и $x_1 = (x_1(T_d))_{fm}$.

Как следует из (2.10), (2.12), (2.18) и (2.19) стационарные значения концентрации x_{1s} и температуры T_{ds} находятся как корни связанных уравнений

$$f_{dif}(x_{1s}, T_{ds}) = 0, \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \kappa(T_{ds} - T_0) = & q_1(x_{1s}, T_{ds}) D_1 [n_{10} - n_{1\infty}(x_{1s}, T_{ds})] + \\ & + q_2(x_{2s}, T_{ds}) D_2 [n_{20} - n_{2\infty}(1 - x_{1s}, T_{ds})], \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$f_{fm}(x_{1s}, T_{ds}) = 0 \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} (T_{ds} - T_0)(\omega_g n_g c_{pg} + \omega_1 n_1 c_{p1} + \omega_2 n_2 c_{p2}) = \\ = q_1(x_{1s}, T_{ds}) \alpha_1 \omega_1 [n_{10} - n_{1\infty}(x_{1s}, T_{ds})] + \\ + q_2(x_{2s}, T_{ds}) \alpha_2 \omega_2 [n_{20} - n_{2\infty}(1 - x_{1s}, T_{ds})]. \end{aligned} \quad (2.29)$$

В стационарном режиме для скоростей роста капли в соответствии с (2.11) и (2.13) можем записать

$$(R\dot{R})_{dif}^s = v(x_{1s}) g_{dif}(x_{1s}, T_{ds}), \quad (2.30)$$

$$(\dot{R})_{fm}^s = \frac{1}{4} v(x_{1s}) g_{fm}(x_{1s}, T_{ds}). \quad (2.31)$$

Тогда с использованием определений функций $f(x_1, T_d)$ и $g(x_1, T_d)$ (2.6)-(2.9), можно переписать как

$$\begin{aligned} (R\dot{R})_{dif}^s &= \frac{v(x_{1s})}{x_{1s}} D_1 [n_{10} - n_{1\infty}(x_{1s}, T_{ds})] = \\ &= \frac{v(x_{1s})}{x_{2s}} D_2 [n_{20} - n_{2\infty}(x_{2s}, T_{ds})], \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned}
(\dot{R})_{fm}^s &= \frac{v(x_{1s})}{4x_{1s}} \alpha_1 \omega_1 [n_{10} - n_{1\infty}(x_{1s}, T_{ds})] = \\
&= \frac{v(x_{1s})}{4x_{2s}} \alpha_2 \omega_2 [n_{20} - n_{2\infty}(x_{2s}, T_{ds})].
\end{aligned}
\tag{2.33}$$

Проводя интегрирование по времени соотношений (2.30) и (2.31) с очевидным начальным условием $R_s|_{t=t_0} = R_0$, получим выражения для скоростей стационарного роста в хорошо известной форме

$$(R^2(t))_{dif}^s = R_0^2 + 2(R\dot{R})_{dif}^s (t - t_0), \tag{2.34}$$

$$(R(t))_{fm}^s = R_0 + (\dot{R})_{fm}^s (t - t_0). \tag{2.35}$$

Стоит отметить, что R_0 должно быть таким, чтобы было возможно пренебречь влиянием лапласова давления на каплю.

§ 2.3. Приближение идеального раствора в капле.

Модель идеального раствора в капле позволяет существенно упростить нахождение текущих величин радиуса R , температуры T_d и концентраций x_1 растущей или испаряющейся бинарной капли. В случае идеального раствора парциальные объемы для каждой из компонент рассматриваются, как и в соответствующих чистых жидкостях и для среднего объема молекулы в растворе по-прежнему имеем (1.16). Для равновесной концентрации насыщенных паров i -го компонента в зависимости от температуры и концентрации будем писать

$$n_{i\infty}(x_i, T_d) = x_i n_{i\infty}(1) \exp\left(\frac{q_i(1)(T_d - T_0)}{k_B T_0^2}\right), \tag{2.36}$$

где $q_i(1)$ - теплота испарения на одну молекулу в чистой жидкости при температуре T_0 , $n_{i\infty}(1)$ - концентрация насыщенного пара вблизи плоской границы жидкости чистого i -го компонента также при температуре T_0 . Для удобства перейдем к безразмерной теплоте испарения β_i

$$\beta_i \equiv \frac{q_i(1)}{k_B T_0} \quad (2.37)$$

и обозначим за θ относительное отклонение температуры капли T_d от температуры среды T_0

$$\theta \equiv \frac{T_d - T_0}{T_0}. \quad (2.38)$$

Тогда с помощью (2.37) и (2.38) перепишем (2.36) в виде

$$n_{i\infty}(x_i, T_d) = x_i n_{i\infty}(1) e^{\beta_i \theta}. \quad (2.39)$$

Теперь, используя определение пересыщения (1.18) и упрощение для концентрации насыщенных паров (2.39), перепишем определения (2.6)-(2.9) и уравнения теплового баланса (2.18)-(2.19) как

$$f_{dif}(x_1, T_d) \equiv (1 - x_1) D_1 n_{1\infty}(1) [1 + \zeta_1 - x_1 e^{\beta_1 \theta}] - x_1 D_2 n_{2\infty}(1) [1 + \zeta_2 - (1 - x_1) e^{\beta_2 \theta}], \quad (2.40)$$

$$g_{dif}(x_1, T_d) \equiv D_1 n_{1\infty}(1) [1 + \zeta_1 - x_1 e^{\beta_1 \theta}] + D_2 n_{2\infty}(1) [1 + \zeta_2 - (1 - x_1) e^{\beta_2 \theta}], \quad (2.41)$$

$$f_{fm}(x_1, T_d) \equiv (1 - x_1) \alpha_1 \omega_1 n_{1\infty}(1) [1 + \zeta_1 - x_1 e^{\beta_1 \theta}] - x_1 \alpha_2 \omega_2 n_{2\infty}(1) [1 + \zeta_2 - (1 - x_1) e^{\beta_2 \theta}], \quad (2.42)$$

$$g_{fm}(x_1, T_d) \equiv \alpha_1 \omega_1 n_{1\infty}(1) [1 + \zeta_1 - x_1 e^{\beta_1 \theta}] + \alpha_2 \omega_2 n_{2\infty}(1) [1 + \zeta_2 - (1 - x_1) e^{\beta_2 \theta}]. \quad (2.43)$$

$$\frac{\kappa \theta}{k_B} = \beta_1 D_1 n_{1\infty}(1) [1 + \zeta_1 - x_1 e^{\beta_1 \theta}] + \beta_2 D_2 n_{2\infty}(1) [1 + \zeta_2 - (1 - x_1) e^{\beta_2 \theta}], \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} \frac{\theta}{k_B} (\omega_g n_g c_{pg} + \omega_1 n_1 c_{p1} + \omega_2 n_2 c_{p2}) = \\ = \beta_1 \alpha_1 \omega_1 n_{1\infty}(1) [1 + \zeta_1 - x_1 e^{\beta_1 \theta}] + \beta_2 \alpha_2 \omega_2 n_{2\infty}(1) [1 + \zeta_2 - (1 - x_1) e^{\beta_2 \theta}]. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Уравнения (2.44) и (2.45) легко решаются для молярной концентрации x_1 как функции относительного отклонения температуры θ

$$(x_1(\theta))_{dif} = \frac{\kappa \theta / k_B - \beta_1 D_1 n_{1\infty}(1)(1 + \zeta_1) - \beta_2 D_2 n_{2\infty}(1)(1 + \zeta_2 - e^{\beta_2 \theta})}{\beta_2 D_2 n_{2\infty}(1) e^{\beta_2 \theta} - \beta_1 D_1 n_{1\infty}(1) e^{\beta_1 \theta}} \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} (x_1(\theta))_{fm} = \frac{1}{\beta_2 \alpha_2 \omega_2 n_{2\infty}(1) e^{\beta_2 \theta} - \beta_1 \alpha_1 \omega_1 n_{1\infty}(1) e^{\beta_1 \theta}} \times \\ \times \left(\frac{\theta}{k_B} (\omega_g n_g c_{pg} + \omega_1 n_1 c_{p1} + \omega_2 n_2 c_{p2}) - \right. \\ \left. - \beta_1 \alpha_1 \omega_1 n_{1\infty}(1)(1 + \zeta_1) - \beta_2 \alpha_2 \omega_2 n_{2\infty}(1)(1 + \zeta_2 - e^{\beta_2 \theta}) \right). \end{aligned} \quad (2.47)$$

Теперь для нахождения текущих значений концентраций и радиуса капли растущей или испаряющейся в диффузионном режиме подставляем в (2.22) и (2.24) полученные в случае идеального раствора выражения (2.40), (2.41) и (2.46).

Как и в предыдущей главе, здесь существует возможность немонотонного роста капли. Продемонстрируем это, рассмотрев как изменяется $R\dot{R}$ в диффузионном режиме и $\dot{R}$ в свободно-молекулярном режиме. Подставляя (2.40) и (2.41) в дифференциальное уравнение (2.11) и

используя для среднего объема на молекулу (1.16) и для концентрации насыщенных паров (2.39), получим

$$\left(R\dot{R}\right)_{dif} = D_2 n_{2\infty}(1) v_2 \left[\gamma_{dif} (1 + \zeta_1) + 1 + \zeta_2 - \gamma_{dif} x_1 e^{\beta_1 \theta} - (1 - x_1) e^{\beta_2 \theta} \right], \quad (2.48)$$

$$4\left(\dot{R}\right)_{fm} = \alpha_2 \omega_2 n_{2\infty}(1) v_2 \left[\gamma_{fm} (1 + \zeta_1) + 1 + \zeta_2 - \gamma_{fm} x_1 e^{\beta_1 \theta} - (1 - x_1) e^{\beta_2 \theta} \right], \quad (2.49)$$

где введен безразмерный параметр γ как

$$\gamma_{dif} \equiv \frac{D_1 n_{1\infty}(1) v_1}{D_2 n_{2\infty}(1) v_2}, \quad (2.50)$$

$$\gamma_{fm} = \frac{\alpha_1 \omega_1 n_{1\infty}(1) v_1}{\alpha_2 \omega_2 n_{2\infty}(1) v_2}. \quad (2.51)$$

Как и в предыдущей главе, в этой задаче возможен немонотонный рост радиуса капли, это означает, что $\left(R\dot{R}\right)_{dif} \Big|_{t=t_0}$, $\left(\dot{R}\right)_{fm} \Big|_{t=t_0}$ имеют разные знаки с

$\left(R\dot{R}\right)_{dif}^s$, $\left(\dot{R}\right)_{fm}^s$ соответственно. Считаем, что существует такая температура θ_m (ей соответствует концентрация x_{1m}), которая является корнем уравнения (2.48) или, в свободно-молекулярном случае, (2.49). Для $\beta_i \theta \ll 1$, легко найти

$$x_{1m} = \frac{\gamma(1 + \zeta_1) + \zeta_2}{\gamma - 1}. \quad (2.52)$$

§ 2.4. Выход на стационарные решения для концентрации, скорости роста и температуры растущей или испаряющейся идеальной бинарной капли в случае конденсации паров серной кислоты и воды.

Используя формулы, полученные в предыдущем параграфе, займемся численным изучением процесса эволюции состава, размера и температуры бинарной капли. Как и в предыдущей главе, будем рассматривать конденсацию паров серной кислоты и воды. Выбираем начальные концентрации, руководствуясь рассуждениями, приведенными в начале параграфа §1.3, то есть будем рассматривать два предельных случая $x_{10} = 0$ и $x_{10} = 1$.

Возьмем те же характеристики паров серной кислоты ($i = 1$) и воды ($i = 2$) как в (1.32), кроме того, положим

$$\beta_1 = 10, \beta_2 = 20, \kappa = 2.62 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Дж}}{\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}}. \quad (2.53)$$

Температуру среды полагаем $T = 293\text{K}$ и начальный размер капли $R_0 = 10^{-3}\text{см}$ (будем рассматривать только диффузионный режим роста). Время установления стационарной диффузии может быть оценено как $R_0^2/D \sim 10^{-5}\text{с}$. Коэффициент тепловой диффузии раствора в капле $\chi \sim 10^{-3}\text{см}^2/\text{с}$ и D_m коэффициент взаимодиффузии компонентов порядка $10^{-4} - 10^{-5}\text{см}^2/\text{с}$, таким образом можно считать, что температура

выравнивается за времена порядка $R_0^2/\chi \sim 10^{-3}$ с и концентрация становится однородной во всем растворе за время порядка $R_0^2/D_m \sim 10^{-1}-10^{-2}$ с, а в соответствии с (2.16) имеем $\tau_{dif} \sim 10^{-2}$ с. Как будет видно, все эти времена существенно меньше рассматриваемых далее.

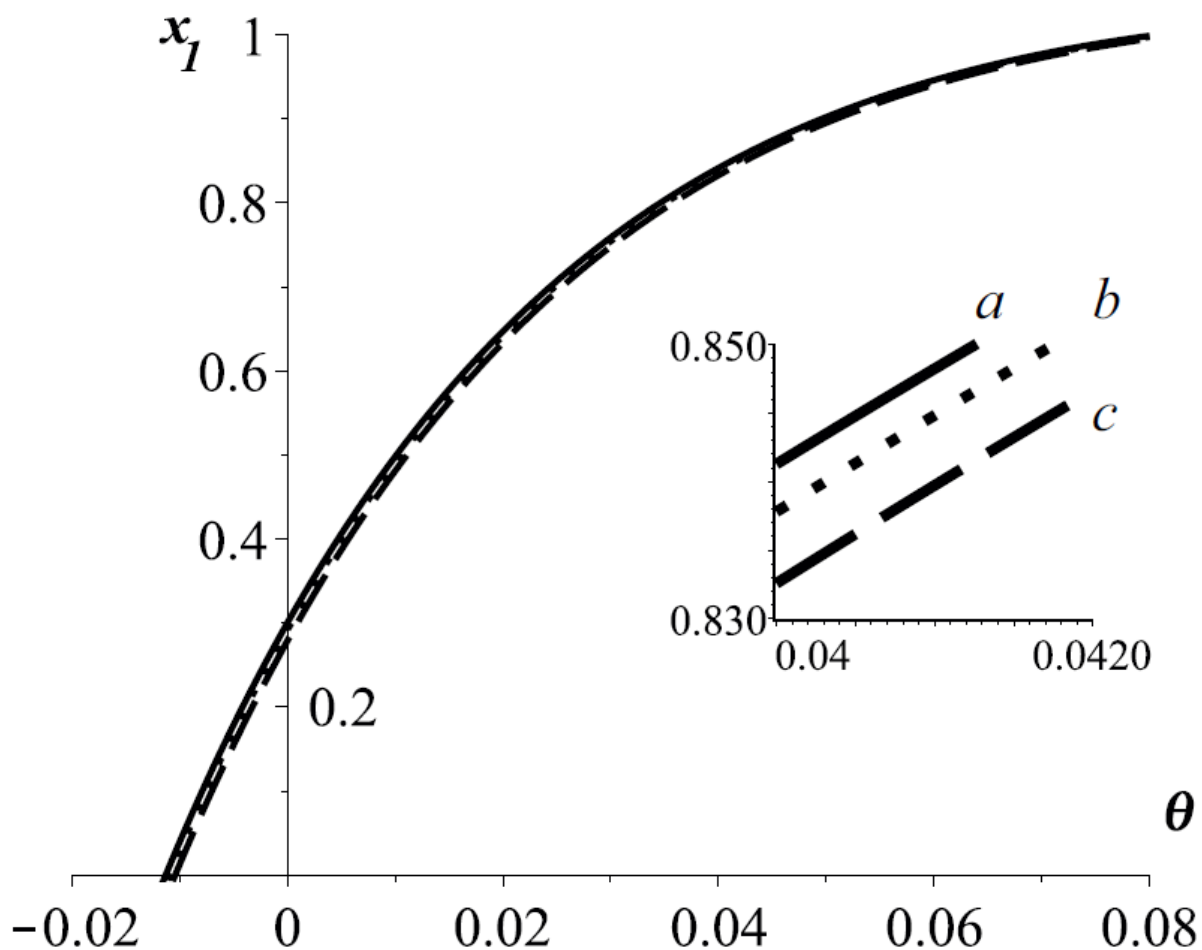


Рис.2.1 Молярная концентрация первого компонента x_1 как функция текущей относительной температуры θ при $\zeta_1 = 10$, $\zeta_2 = -0.3$, $T_0 = 293\text{K}$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$, вычисленная согласно для (2.46). Здесь $n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7}$ (a), 0.004 (b), 0.01 (c).

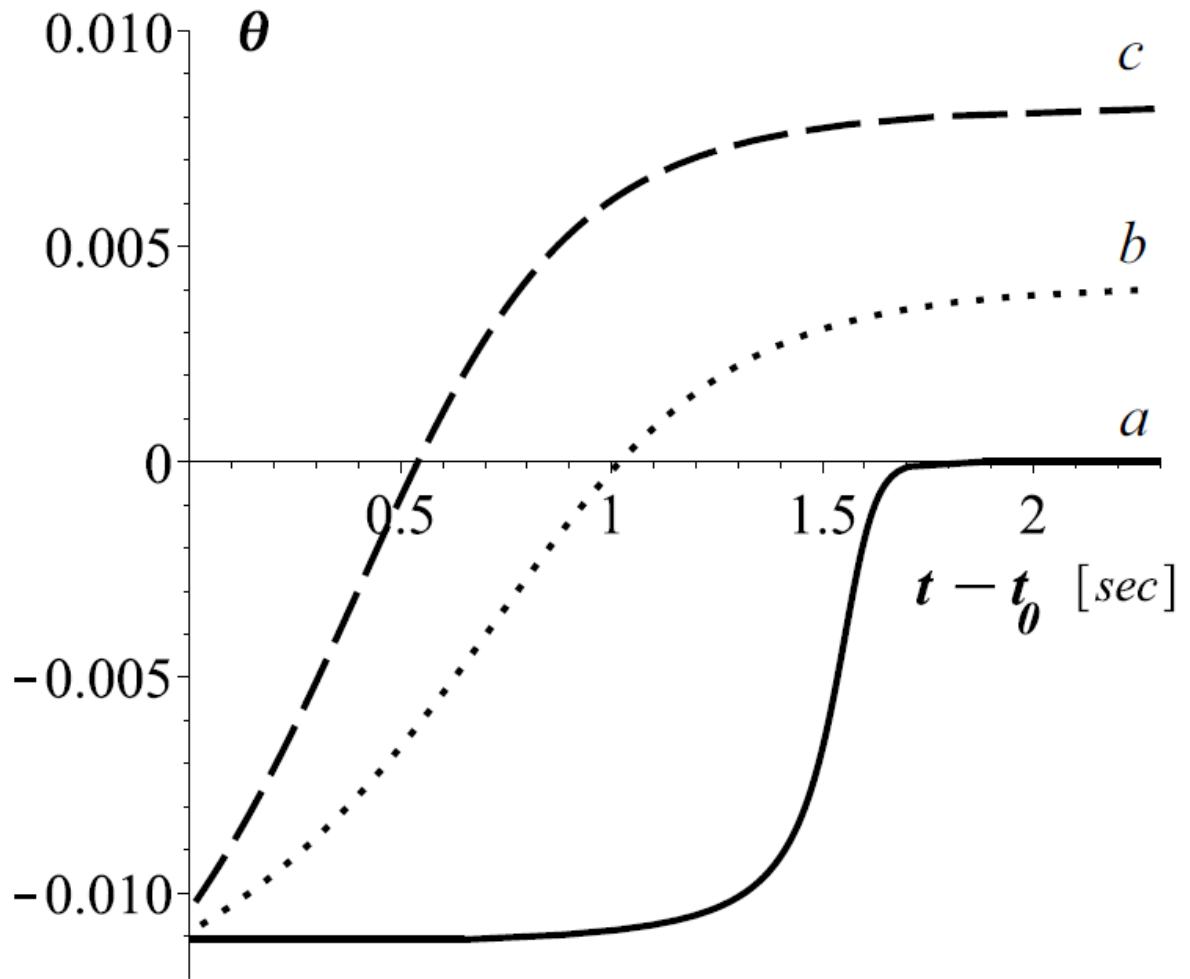


Рис.2.2 Зависимость текущей относительной температуры θ от времени при $x_{10} = 0$, $\zeta_1 = 10$, $\zeta_2 = -0.3$, $T_0 = 293K$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$. Здесь $n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7}$ (a), 0.004 (b), 0.01 (c).

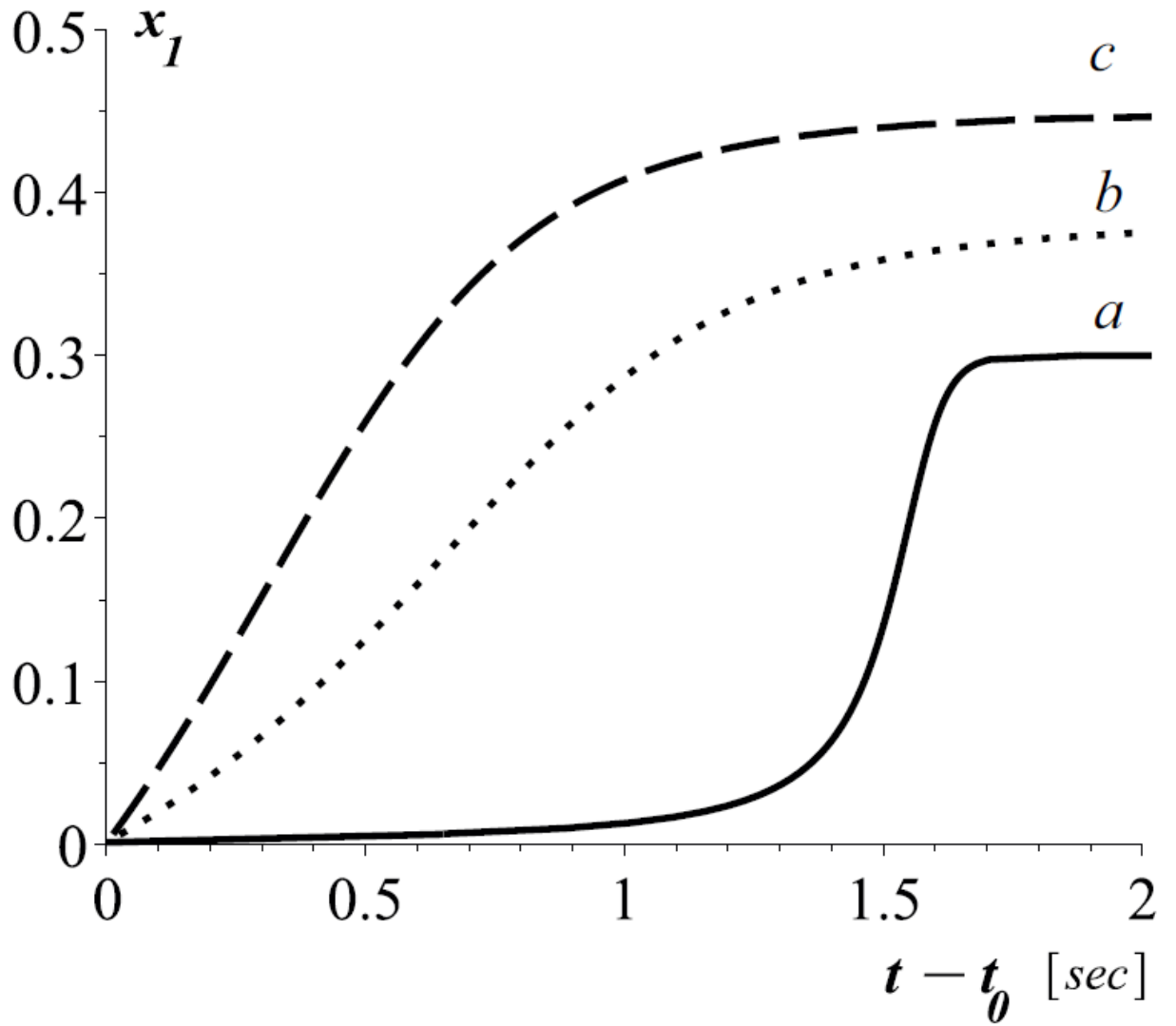


Рис.2.3 Молярная концентрация первого компонента x_1 как функция времени при $x_{10} = 0$, $\zeta_1 = 10$, $\zeta_2 = -0.3$, $T_0 = 293K$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$. Здесь $n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7}$ (a), 0.004 (b), 0.01 (c).

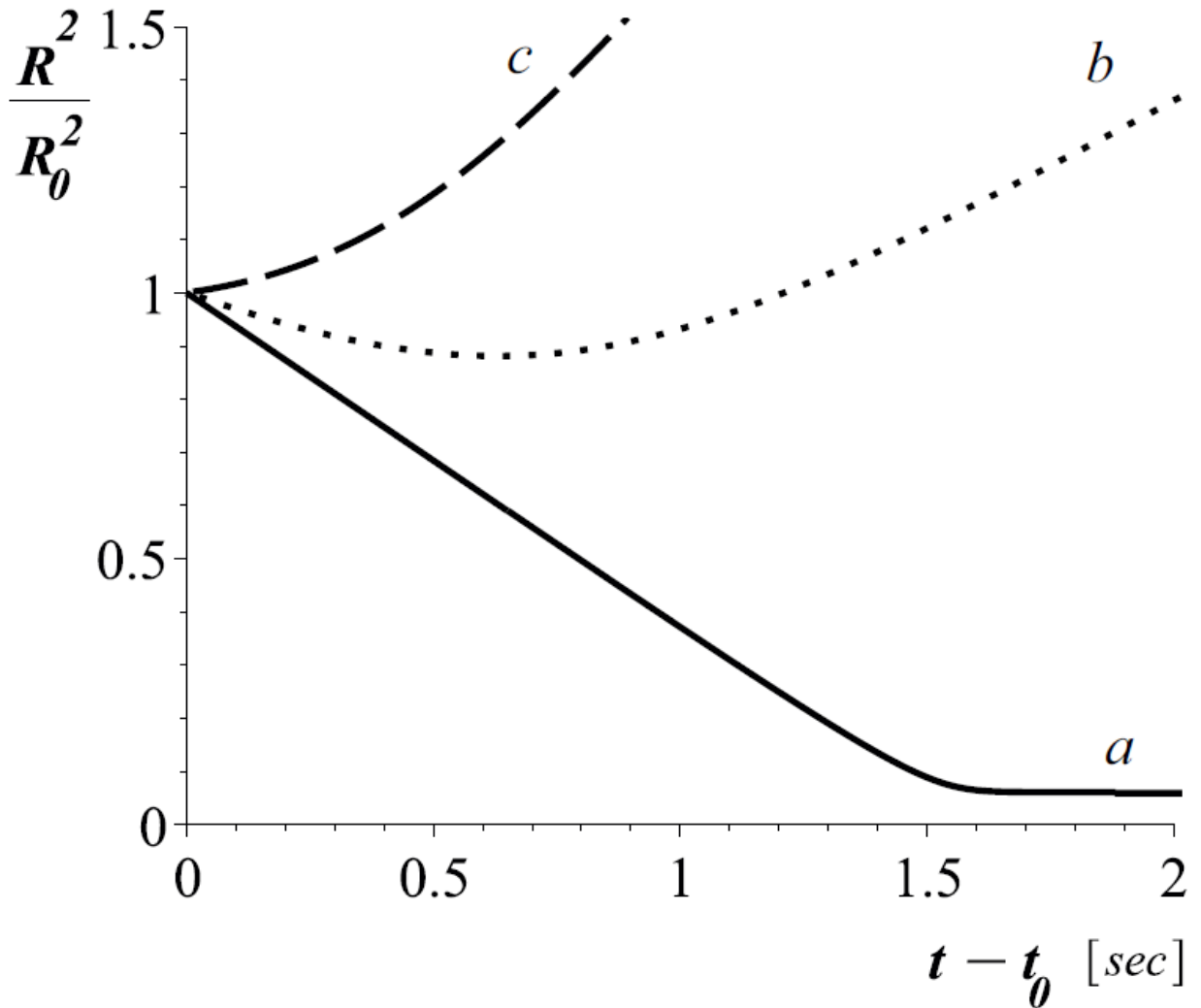


Рис.2.4 Относительное изменение квадрата радиуса капли как функция времени при $x_{10} = 0, \zeta_1 = 10, \zeta_2 = -0.3, T_0 = 293K, R_0 = 10^{-3}\text{см}$. Здесь $n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7}$ (a) , 0.004 (b), 0.01(c).

Рис. 2.1 иллюстрирует зависимость текущей молярной концентрации серной кислоты в зависимости от отклонения температуры капли от температуры среды. Три кривые соответствуют разным значениям отношения концентраций насыщенных паров первой и второй компонент, но на данной зависимости это не сказывается, все три кривые близки и изменяются монотонно. Рис. 2.2 и 2.3 демонстрируют изменение относительной температуры капли и концентрации первого компонента в ней

с течением времени для капли, которая в момент времени t_0 состояла только из воды. Здесь уже наблюдается существенное различие в зависимости от соотношения между концентрациями насыщенных паров обоих компонент. Например, для стационарных значений температуры и концентрации имеем: $\theta_s = 6 \cdot 10^{-7}$, $x_{1s} = 0.3$ (a); $\theta_s = 0.004$, $x_{1s} = 0.38$ (b); $\theta_s = 0.0083$, $x_{1s} = 0.45$ (c). На рис.2.4 изображена зависимость относительного квадрата радиуса капли от времени, нетрудно заметить, что для разных соотношений между концентрациями насыщенных паров поведение радиуса различается коренным образом – для кривых (a) и (b) наблюдается значительное уменьшение радиуса капли, которое отсутствует для кривой (c). Несмотря на первоначальное испарение, капля во всех трех случаях в стационарном режиме будет расти, о чем можно судить, посчитав соответствующие стационарные значения скоростей – $\frac{(R\dot{R})_s}{R_0^2} = 0.00003\text{с}^{-1}$ (a), 0.26с^{-1} (b), 0.58с^{-1} (c). Чем меньше безразмерный параметр γ , введенный в (2.50), тем сильнее эффект первоначального уменьшения радиуса капли.

Такое поведение по-прежнему объясняется недосыщением второго компонента при наличии чистой капли, состоящей из него же, при этом важно, чтобы именно концентрация насыщенных паров этого компонента была существенно выше, чем у другого компонента. Тогда поток пара в данном случае серной кислоты на каплю не может уравновесить отток воды из капли. С уменьшением же размера капли и ростом концентрации серной

кислоты, поток серной кислоты начинает сравниться с оттоком воды и капля переходит от испарения к устойчивому росту.

В качестве последнего примера рассмотрим каплю чистой серной кислоты $x_{10}=1$ в атмосфере, где пересыщения серной кислоты $\zeta_1=-0.8$ и воды $\zeta_2=-0.3$, то есть оба пара являются недосыщенными.

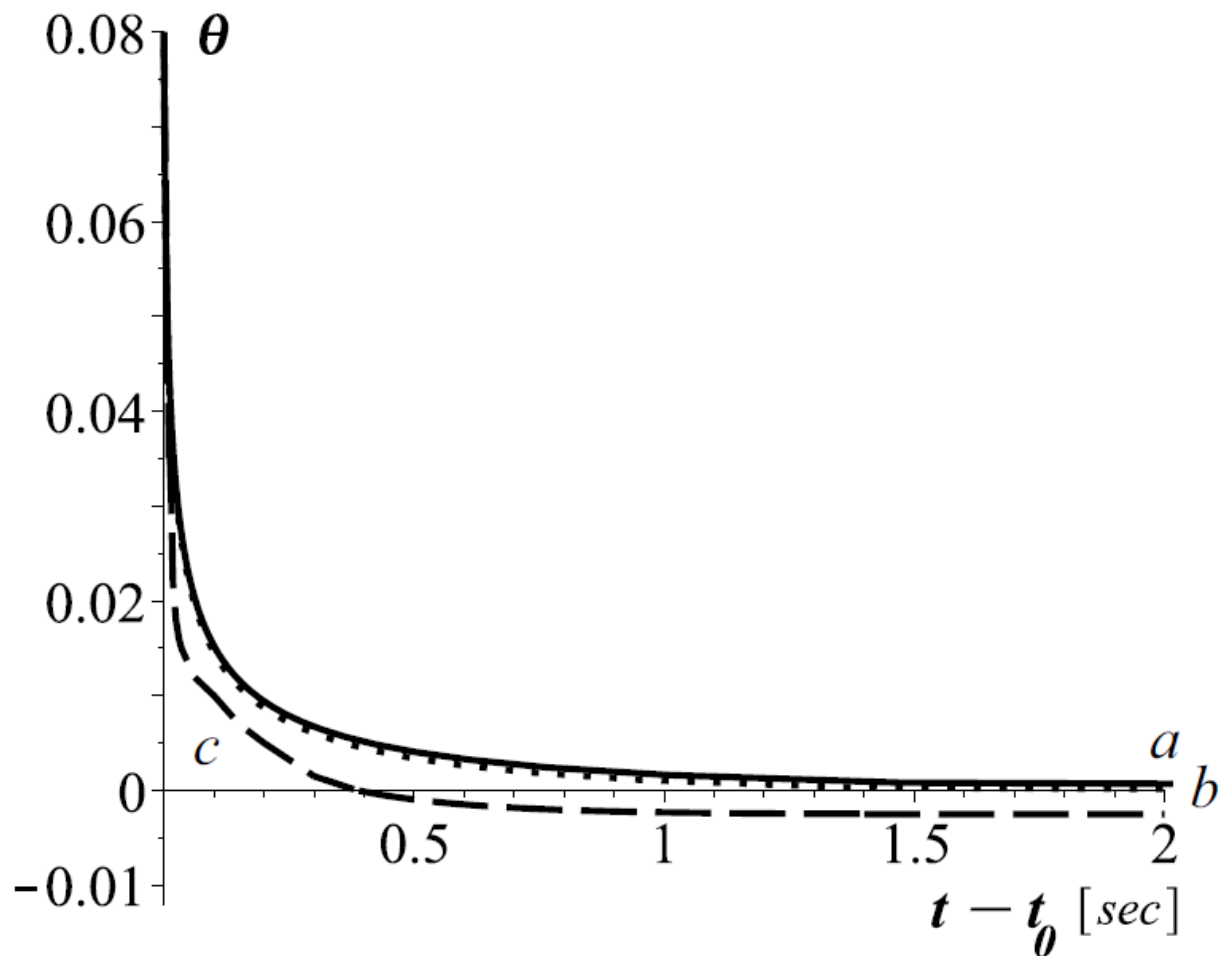


Рисунок 2.5 Зависимость текущей относительной температуры θ от времени при $x_{10}=1$,

$\zeta_1=-0.8, \zeta_2=-0.3, T_0=293K, R_0=10^{-3}\text{см}$. Здесь $n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7}$ (a), 0.04 (b), 0.4 (c).

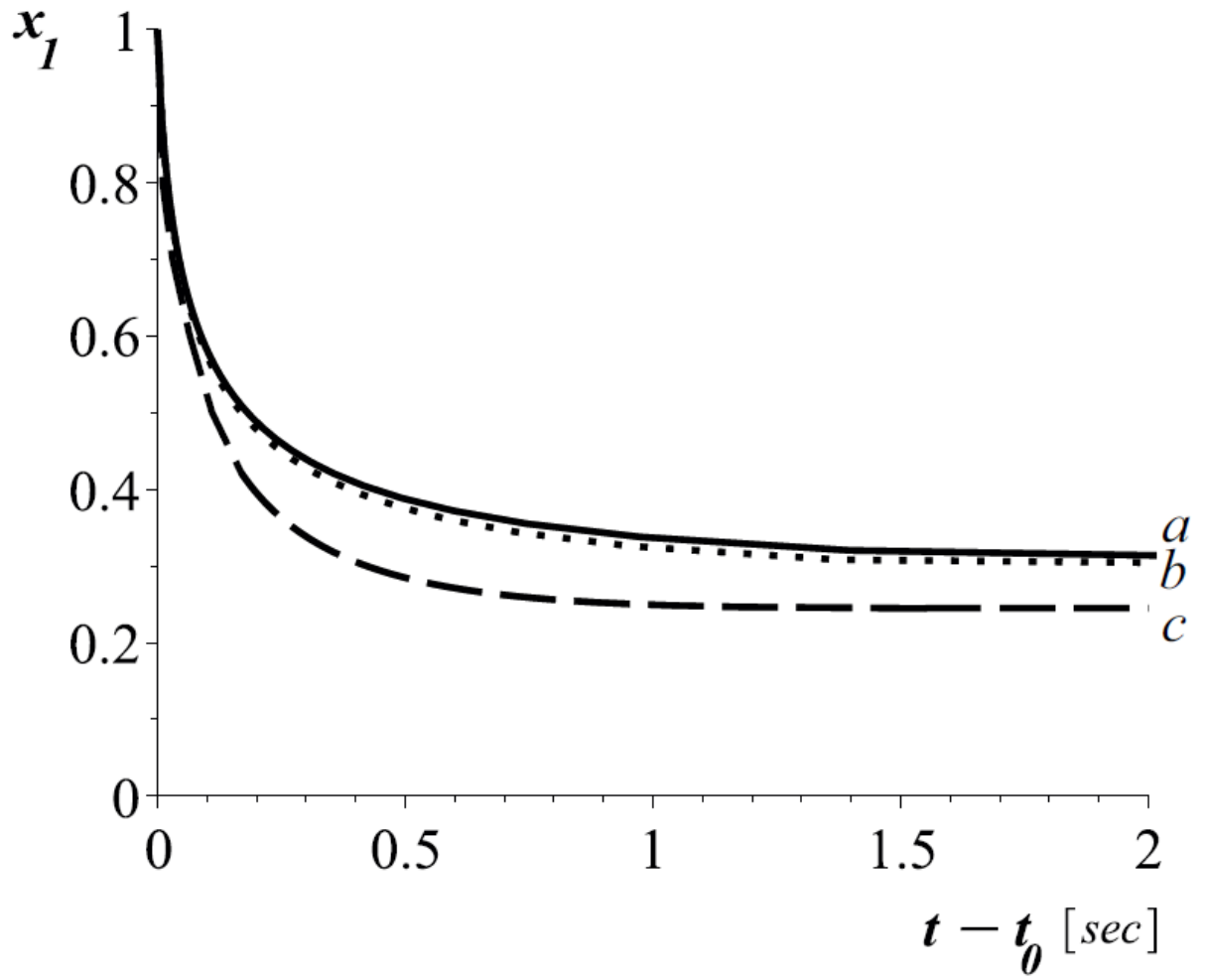


Рисунок 2.6 Молярная концентрация первого компонента x_1 как функция времени при

$x_{10} = 1$, $\zeta_1 = -0.8$, $\zeta_2 = -0.3$, $T_0 = 293K$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$. Здесь $n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7}$ (а), 0.04

(b), 0.4 (c).

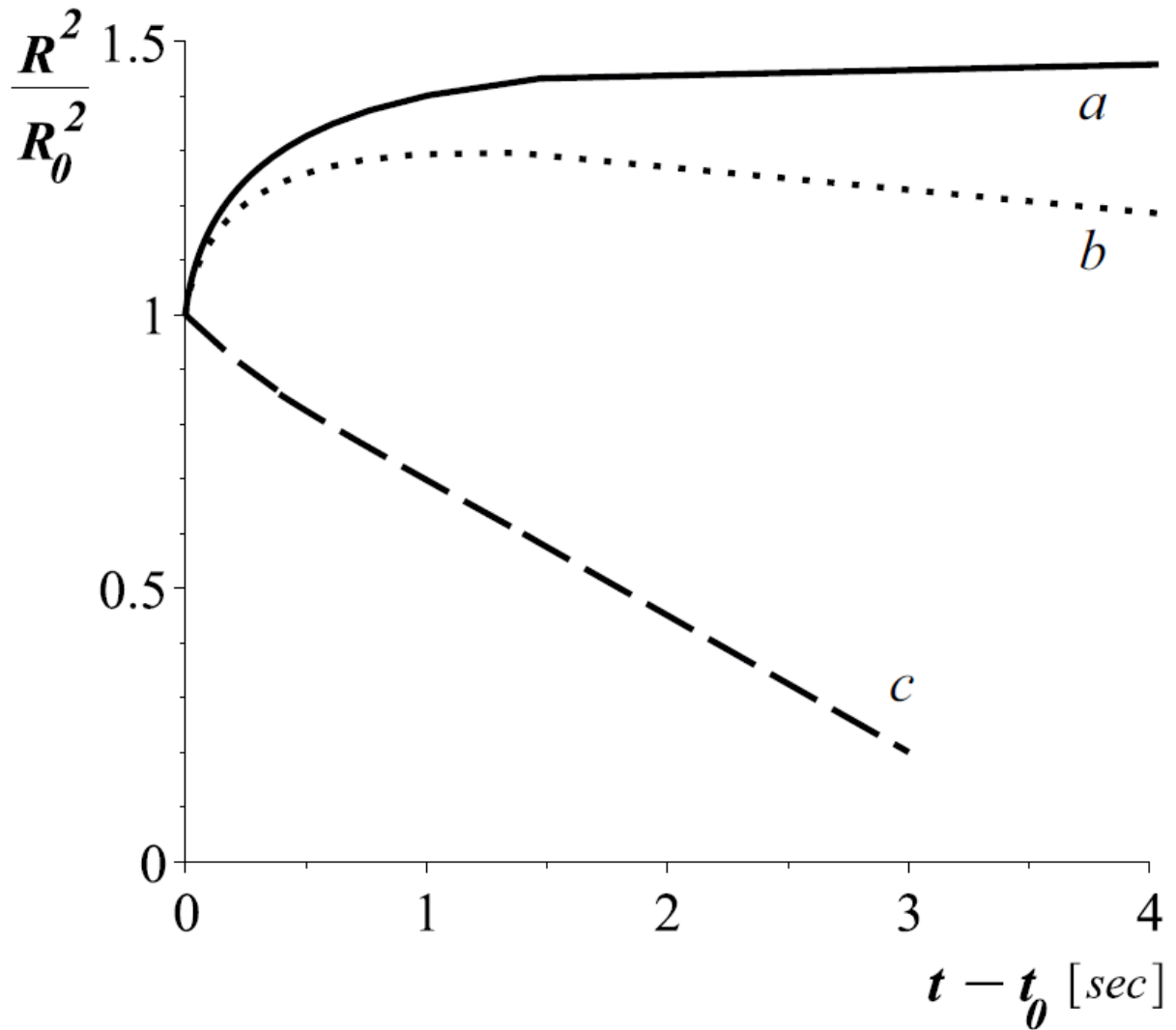


Рисунок 2.7 Относительное изменение квадрата радиуса капли как функция времени при $x_{10} = 1$, $\zeta_1 = -0.8$, $\zeta_2 = -0.3$, $T_0 = 293K$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$. Здесь $n_{1\infty}(1)/n_{2\infty}(1) \sim 4 \cdot 10^{-7}$ (a), 0.04 (b), 0.4 (c).

Рис. 2.5-2.7 демонстрируют поведение температуры, концентрации и радиуса капли во времени для трех различных значений отношения между концентрациями насыщенных паров первого и второго компонентов, что означает различные величины потоков этих компонентов на каплю. Как следует из рис.2.5-2.6 температура и концентрация первого компонента капли монотонно убывают до своих стационарных значений: (a) $\theta_s = -5 \cdot 10^{-9}$, $x_{1s} = 0.3$; (b) $\theta_s = -0.0005$, $x_{1s} = 0.29$; (c) $\theta_s = -0.0025$, $x_{1s} = 0.244$. На рис.2.7

изображено поведение квадрата радиуса капли со временем, которое качественно меняется с увеличением концентрации насыщенных паров первого компонента. Соответствующие значения для стационарной скорости

роста $\frac{(R\dot{R})_s}{R_0^2} = -3 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ (а), -0.025 с^{-1} (b), -0.12 с^{-1} (с), то есть, несмотря на то,

что кривые (b) и (с) демонстрируют рост радиуса капли при достижении стационарного режима, капля начнет испаряться.

В этой главе на основе уравнений (2.22), (2.24) и (2.46) в диффузионном режиме и (2.23), (2.25) и (2.47) в свободно-молекулярном режиме была проанализирована динамика изменения состава, размера и температуры растущей или испаряющейся бинарной капли со временем. В приближении идеального раствора была продемонстрирована возможность немонотонного роста капли. Численное исследование изменения во времени относительного квадрата радиуса капли, концентрации первого компонента и относительного отклонения температуры капли для различных отношений концентраций насыщенных паров для случая конденсации паров «серной кислоты» и «воды» наглядно продемонстрировало условия возникновения немонотонности в поведении радиуса.

Глава 3. Уравнения, описывающие эволюцию размера, состава и радиуса многокомпонентной капли во времени.

§ 3.1. Вывод уравнений для радиуса, температуры и концентрации капли с произвольным числом компонентов

В предыдущих главах рассматривалась задача о росте или испарении бинарной капли, хотя до определенного момента количество конденсирующихся компонент никакой роли для вывода общих соотношений не играло. Ясно, однако, что существует и специфика многокомпонентных задач, особенно в отношении разделения диффузионных потоков. Здесь мы добавим в рассмотрение уравнения для локальных плотностей диффузионных потоков компонентов паров и потока тепла в парогазовой смеси в присутствии стефановского течения.

Мы предполагаем, что время установления внутреннего теплового и химического равновесия в капле невелико по сравнению с временем изменения радиуса капли во времени, что позволит нам рассмотреть каплю внутренне однородной по составу и температуре.

Считаем каплю многокомпонентной, нумеруем компоненты индексом i и обозначаем число компонент в капле как k . Концентрацию частиц x_i i -го компонента в капле определим через число частиц N_i i -го компонента очевидным соотношением

$$x_i(t) = \frac{N_i(t)}{N(t)}, \quad (3.1)$$

где $\sum_{i=1}^k N_i = N$ - полное число частиц в капле. Многие параметры задачи являются функциями концентраций, поэтому для удобства будем в дальнейшем весь набор концентраций в капле $x_1, \dots, x_k$, обозначать как $\{x\}$.

Для скорости изменения концентрации во времени $\dot{x}_i$ из определения (3.1) имеем

$$\dot{x}_i = \frac{1}{N} (\dot{N}_i - x_i \dot{N}) = \frac{1}{N} \left(\dot{N}_i - x_i \sum_{j=1}^k \dot{N}_j \right). \quad (3.2)$$

Далее вернемся к уравнению для объема капли (1.3), но теперь уже будем учитывать зависимость среднего объема молекулы $v(\{x\}, T_d)$ в растворе с концентрациями $\{x\}$ от температуры

$$V = \frac{4\pi}{3} R^3 = v(\{x\}, T_d) N. \quad (3.3)$$

Вводя парциальные объемы каждого из конденсирующихся компонент как $v_i(\{x\}, T_d) = \partial V / \partial N_i$, для объема капли имеем с учетом (3.1)

$$V = \sum_{i=1}^k v_i(\{x\}, T_d) N_i = \sum_{i=1}^k v_i(\{x\}, T_d) x_i N \quad (3.4)$$

Очевидно, что парциальные объемы связаны со средним объемом на молекулу следующим образом

$$\sum_{i=1}^k v_i(\{x\}, T_d) x_i = v(\{x\}, T_d) \quad (3.5)$$

Продифференцировав (3.10) по времени, получим

$$\begin{aligned}\dot{V} &= 4\pi R^2 \dot{R} = \sum_{i=1}^k \frac{\partial V}{\partial N_i} \dot{N}_i + N \frac{\partial v(\{x\}, T_d)}{\partial T_d} \dot{T}_d = \\ &= \sum_{i=1}^k v_i(T_d) \dot{N}_i + \frac{4\pi R^3}{3} \frac{\partial \ln v(\{x\}, T_d)}{\partial T_d} \dot{T}_d.\end{aligned}\quad (3.6)$$

Ввиду сферической симметрии всей системы с началом отсчета в центре капли концентрации паров зависят только от расстояния до точки наблюдения. Суммарная концентрация частиц в парогазовой смеси $n(r, t)$ есть

$$n(r, t) = \sum_{i=1}^k n_i(r, t) + n_g(r, t). \quad (3.7)$$

Здесь $n_i(r, t)$ - концентрации конденсирующихся паров ($i=1\dots k$), $n_g(r, t)$ - концентрация пассивного неконденсирующегося газа-носителя.

Уравнение, определяющее баланс полного числа молекул компонентов в парогазовой смеси, в случае нестационарной диффузии можно записать как

$$\dot{N}_i(t) = -4\pi R^2(t) \left[j_i(R(t), t) - n_i(R(t), t) \dot{R}(t) \right], \quad (3.8)$$

$$\sum_{i=1}^k \dot{N}_i(t) + 4\pi \frac{d}{dt} \int_{R(t)}^{R_1(t)} dr r^2 n(r, t) = 0. \quad (3.9)$$

Здесь j_i - плотность потока молекул i -го компонента на каплю, $R(t)$ - текущий радиус капли, $R_1(t)$ - радиус сферы, окружающей каплю, причем поверхность этой сферы движется со скоростью $u(r, t)$ гидродинамического молекулярного потока парогазовой смеси,

$$\dot{R}_1 = u(r = R_1(t), t), \quad (3.10)$$

причем $u(r, t_0) = 0$, где t_0 - момент помещения капли в начало координат.

Уравнение для определения скорости гидродинамического течения $u(r, t)$ может быть найдено следующим образом. Продифференцируем уравнение (3.9) по времени и, используя (3.10), запишем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^k \dot{N}_i(t) + r^2 n(r, t) u(r, t) - \\ & - R^2(t) \dot{R}(t) n(R(t), t) + \int_{R(t)}^r dr_1 r_1^2 \frac{\partial n(r_1, t)}{\partial t} = 0. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Предполагаем, что давление P в парогазовой смеси вокруг капли быстро выравнивается и может рассматриваться постоянным. Тогда в приближении идеальности парогазовой среды (что достаточно хорошо соблюдается) имеем

$$n(r, t) T(r, t) = \tilde{n} T_0 = \frac{P}{k_B}, \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = - \frac{P}{k_B T^2(r, t)} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t}. \quad (3.13)$$

Здесь k_B - постоянная Больцмана, а $\tilde{n} \equiv n(r \rightarrow \infty, t) = \text{const}$.

Используя уравнения (3.6) и (3.13) можем переписать (3.11), выразив гидродинамическую скорость $u(r, t)$ в переменных $\dot{N}_i, \dot{T}_d$,

$$\begin{aligned} u(r, t) = & \sum_{i=1}^k \left[v_i(T_d) \frac{T(r, t)}{T_d(t)} - \frac{1}{n(r, t)} \right] \frac{\dot{N}_i}{4\pi r^2} + \\ & + \frac{R^3}{3r^2} \frac{T(r, t)}{T_d(t)} \frac{\partial \ln v}{\partial T_d} \dot{T}_d + \frac{T(r, t)}{r^2} \int_{R(t)}^r dr_1 r_1^2 \frac{1}{T^2(r_1, t)} \frac{\partial T(r_1, t)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

В уравнения (3.14) появляются два вклада в скорость гидродинамического течения парогазовой среды $u(r, t)$ - от нестационарности температуры капли и локальной температуры парогазовой смеси.

Далее введем следующие обозначения: $h_{il}(\{x\}, T_d)$ - парциальная энтальпия i -го компонента в растворе внутри капли, $h_g(T(r, t))$ - энтальпия молекул пассивного газа, и $h_{ig}(T(r, t))$ - парциальная энтальпия молекул i -го компонента пара. Теперь условие постоянства энтальпии внутри шара радиуса $R_2(t)$ вне диффузионной сферы вокруг капли можно записать как

$$\sum_{i=1}^k h_{il}(\{x\}, T_d) N_i + 4\pi \int_{R(t)}^{R_2(t)} dr r^2 \left[\sum_{i=1}^k h_{ig}(T(r, t)) n_i(r, t) + h_g(T(r, t)) n_g(r, t) \right] = \text{const.} \quad (3.15)$$

Продифференцировав (3.15) по времени, получим

$$\sum_{i=1}^k \dot{T}_d \frac{\partial h_{il}(\{x\}, T_d)}{\partial T_d} N_i + \sum_{i=1}^k h_{il}(\{x\}, T_d) \dot{N}_i + 4\pi \frac{d}{dt} \int_{R(t)}^{R_2(t)} dr r^2 \left(h_g(T(r, t)) n_g(r, t) + \sum_{i=1}^k h_{ig}(T(r, t)) n_i(r, t) \right) = 0, \quad (3.16)$$

где скорость изменения радиуса $R_2(t)$, такая же как и скорость изменения радиуса $R_1(t)$, то есть равна скорости гидродинамического течения на соответствующем расстоянии от центра капли, то есть $\dot{R}_2(t) = u(r = R_2(t), t)$.

Вводя $c_{il}(\{x\}, T_d)$ парциальную теплоемкость i -го компонента в растворе капли, имеем

$$\sum_{i=1}^k \frac{\partial h_{il}(\{x\}, T_d)}{\partial T_d} N_i \equiv \sum_{i=1}^k c_{il}(\{x\}, T_d) x_i N = c_l(\{x\}, T_d) N. \quad (3.17)$$

Здесь $c_l(\{x\}, T_d)$ - средняя теплоемкость одной частицы в капле. Также будем использовать уравнения материального баланса для каждого из компонентов пара и пассивного газа в следующем виде

$$\dot{N}_i(t) + 4\pi \frac{d}{dt} \int_{R(t)}^{R_2(t)} dr r^2 n_i(r, t) = 0, \quad i = 1, 2 \dots k, \quad (3.18)$$

$$\frac{d}{dt} \int_{R(t)}^{R_2(t)} dr r^2 n_g(r, t) = 0. \quad (3.19)$$

Вводя обозначение $q_i(\{x\}, T_d) \equiv h_{ig}(T) - h_{il}(\{x\}, T)$ для парциальной теплоты испарения молекул i -го компонента, и, используя уравнения баланса (3.18) и (3.19), перепишем (3.16) с учётом (3.17)

$$\begin{aligned} \dot{T}_d N c_l(\{x\}, T_d) - \sum_{i=1}^k q_i(\{x\}, T_d) \dot{N}_i + \sum_{i=1}^k (h_{ig}(T_d) - h_{ig}(T_0)) \dot{N}_i + \\ + 4\pi \frac{d}{dt} \int_{R(t)}^{R_2(t)} dr r^2 \left[\sum_{i=1}^k (h_{ig}(T(r, t)) - h_{ig}(T_0)) n_i(r, t) + \right. \\ \left. + (h_g(T(r, t)) - h_g(T_0)) n_g(r, t) \right] = 0. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Как видно из поведения функции под знаком интеграла в уравнении (3.20), верхний предел в интеграле можно заменить на бесконечность.

Считая далее, что относительное отклонение профиля температуры от температуры T_0 вдали от капли невелико, удобно ввести изобарные теплоемкости c_g и c_{ig} молекул пассивного газа и i -го компонента пара

$$\begin{aligned}c_g(T(r,t)-T_0) &= h_g(T(r,t)) - h_g(T_0), \\c_{ig}(T(r,t)-T_0) &= h_{ig}(T(r,t)) - h_{ig}(T_0).\end{aligned}\tag{3.21}$$

С учётом (3.21) уравнение (3.20) может быть приведено к виду

$$\begin{aligned}\dot{T}_d N c_l(\{x\}, T_d) &= \sum_{i=1}^k q_i(\{x\}, T_d) \dot{N}_i - \sum_{i=1}^k c_{ig}(T(r,t)-T_0) \dot{N}_i - \\&- 4\pi \frac{d}{dt} \int_{R(t)}^{R_1(t)} dr r^2 (T(r,t)-T_0) \left[\sum_{i=1}^k c_{ig} n_i(r,t) + c_g n_g(r,t) \right].\end{aligned}\tag{3.22}$$

Используя (3.12), перепишем (3.22) в следующем виде

$$\begin{aligned}\dot{T}_d N c_l(\{x\}, T_d) &= \sum_{i=1}^k \left[q_i(\{x\}, T_d) - c_{ig}(T(r,t)-T_0) \right] \dot{N}_i - \\&- 4\pi \tilde{n} c_g T_0 \frac{d}{dt} \int_{R(t)}^{\infty} dr r^2 \left(1 - \frac{T_0}{T(r,t)} \right) \left[1 + \frac{T(r,t)}{T_0} \sum_{i=1}^k \frac{(c_{ig} - c_g) n_i(r,t)}{\tilde{n} c_g} \right].\end{aligned}\tag{3.23}$$

Отметим, что уравнения (3.2), (3.6), (3.8), (3.9), (3.14), (3.18), (3.19) и (3.23) являются общими. Они позволяют описать эволюцию состава, размера и температуры капли, если у нас имеются уравнения скоростей $\dot{N}_i$, концентраций паров $n_i(r,t)$ и газа-носителя $n_g(r,t)$, а также уравнения для локальной температуры $T(r,t)$ в парогазовой среде.

§ 3.2. Вывод соотношений для локальных плотностей потоков молекул компонентов, тепла, массовой и средней молекулярной скорости при произвольном числе компонентов

3.2.1. Уравнение баланса энергии и материального баланса. Для дальнейшего рассмотрения нам будут нужны явные выражения для локальных плотностей диффузионных потоков компонентов парогазовой

среды и локальной плотности теплового потока. В литературе [24],[43-45] нет подходящего для нашей задачи многокомпонентной системы со стефановским течением вывода подобных соотношений. Поэтому мы выведем их здесь самостоятельно.

Пренебрегая вязкостью парогазовой среды, запишем уравнение баланса энергии на единицу объема ε в парогазовой среде в следующем виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho \vec{u}_m^2}{2} + \varepsilon \right) = -\nabla \left[\left(\rho \frac{\vec{u}_m^2}{2} + h \right) \vec{u}_m + \vec{j}_q \right]. \quad (3.24)$$

Здесь

$$\rho \equiv \sum_{l=1}^k m_l n_l + m_g n_g \quad (3.25)$$

- массовая плотность парогазовой среды, m_i и m_g - массы молекул i -го компонента пара и пассивного газа соответственно, $\vec{u}_m$ - массовая скорость гидродинамического течения среды, то есть

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla (\rho \vec{u}_m) = 0, \quad (3.26)$$

$h = \varepsilon + P$ энтальпия на единицу объема в парогазовой смеси, $\vec{j}_q$ - плотность теплового потока в системе локального центра масс.

Уравнение баланса импульса запишем как

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{u}_m}{\partial t} + (\vec{u}_m \nabla) \vec{u}_m \right) = -\nabla P. \quad (3.27)$$

Уравнения материального баланса каждого из компонентов парогазовой смеси с учетом диффузионных потоков выглядят следующим образом

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla(n_i \vec{u}) = -\nabla \vec{J}_i, \quad i = 1, 2 \dots k, \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial n_g}{\partial t} + \nabla(n_g \vec{u}) = -\nabla \vec{J}_g, \quad (3.29)$$

где $\vec{u}$ - скорость гидродинамического потока молекул парогазовой смеси, введенная в предыдущем параграфе, $\vec{J}_i$ и $\vec{J}_g$ - плотности диффузионных потоков молекул i -го компонента пара и пассивного газа соответственно, таким образом

$$\sum_{i=1}^k \vec{J}_i + \vec{J}_g = 0. \quad (3.30)$$

Суммируя далее уравнения (3.28) и (3.29), с учетом (3.30) и (3.7), получим

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(n \vec{u}) = 0. \quad (3.31)$$

Дифференцирование выражения для массовой плотности (3.25) с использованием (3.28) - (3.30), даёт

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \left(\rho \left(\vec{u} + \sum_{i=1}^k (m_i - m_g) \vec{J}_i \right) \right) = 0. \quad (3.32)$$

Сравнив полученные уравнения (3.32) и (3.26), мы находим связь между молекулярной и массовой скоростями гидродинамического течения в виде

$$\vec{u}_m - \vec{u} = \frac{1}{\rho} \left(\sum_{i=1}^k (m_i - m_g) \vec{J}_i \right) \quad (3.33)$$

3.2.2. Производство энтропии и кинетические коэффициенты.

Запишем далее очевидное равенство

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho \vec{u}_m^2}{2} \right) + \nabla \left(\vec{u}_m \rho \frac{\vec{u}_m^2}{2} \right) = \frac{\vec{u}_m^2}{2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla (\vec{u}_m \rho) \right) + \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{\vec{u}_m^2}{2} + \vec{u}_m \nabla \frac{\vec{u}_m^2}{2} \right). \quad (3.34)$$

Используя уравнения (3.26) и (3.27) для правой части выражения (3.34), получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho \vec{u}_m^2}{2} \right) + \nabla \left(\vec{u}_m \rho \frac{\vec{u}_m^2}{2} \right) = \rho \vec{u}_m \left(\frac{\partial \vec{u}_m}{\partial t} + (\vec{u}_m \nabla) \vec{u}_m \right) = -\vec{u}_m \nabla P. \quad (3.35)$$

Дальнейшая подстановка (3.35) в (3.1) даёт

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\nabla [h \vec{u}_m + \vec{j}_q] + \vec{u}_m \nabla P. \quad (3.36)$$

Для дифференциала энергии в единице объема имеем фундаментальное термодинамическое уравнение

$$d\varepsilon = Tds + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \mu_g dn_g, \quad (3.37)$$

где s - энтропия на единицу объема, μ_i и μ_g - химические потенциалы на одну молекулу i -го компонента и пассивного газа соответственно. Из уравнения (3.37) имеем

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = T \frac{\partial s}{\partial t} + \sum_{i=1}^k \mu_i \frac{\partial n_i}{\partial t} + \mu_g \frac{\partial n_g}{\partial t}, \quad (3.38)$$

$$\nabla \varepsilon - T \nabla s - \sum_{i=1}^k \mu_i \nabla n_i - \mu_g \nabla n_g = 0. \quad (3.39)$$

Используя (3.38) и (3.39), можем записать

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = T \frac{\partial s}{\partial t} + \sum_{i=1}^k \mu_i \frac{\partial n_i}{\partial t} + \mu_g \frac{\partial n_g}{\partial t} - \\ - \bar{u} \left(\nabla \varepsilon - T \nabla s - \sum_{i=1}^k \mu_i \nabla n_i - \mu_g \nabla n_g \right). \end{aligned} \quad (3.40)$$

Далее можем преобразовать уравнение (3.40) следующим образом

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla (s \bar{u}) - s \nabla \bar{u} \right) + \sum_{i=1}^k \mu_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla (n_i \bar{u}) - n_i \nabla \bar{u} \right) + \\ + \mu_g \left(\frac{\partial n_g}{\partial t} + \nabla (n_g \bar{u}) - n_g \nabla \bar{u} \right) - \nabla (\varepsilon \bar{u}) + \varepsilon \nabla \bar{u}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Используя (3.28) – (3.30), упростим уравнение (3.41):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla (s \bar{u}) \right) - \sum_{i=1}^k (\mu_i - \mu_g) \nabla \vec{J}_i - \\ - \nabla (\varepsilon \bar{u}) + \left(\varepsilon - Ts - \sum_{i=1}^k \mu_i n_i - \mu_g n_g \right) \nabla \bar{u}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

С учётом

$$Ts + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i + \mu_g n_g = \varepsilon + P = h \quad (3.43)$$

уравнение (3.42) придет к следующему виду

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\nabla (h \bar{u}) + T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla (s \bar{u}) \right) - \sum_{i=1}^k (\mu_i - \mu_g) \nabla \vec{J}_i + \bar{u} \nabla P. \quad (3.44)$$

Сравнивая теперь (3.44) и (3.36), исключим производную $\partial \varepsilon / \partial t$ и запишем

уравнение для энтропии в единице объема:

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla (s \bar{u}) \right) = \sum_{i=1}^k (\mu_i - \mu_g) \nabla \vec{J}_i - \nabla (\vec{j}_q + h(\bar{u}_m - \bar{u})). \quad (3.45)$$

Уравнение (3.45) можно также преобразовать и записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} = & -\nabla \left(s\vec{u} + \frac{1}{T} \left(\vec{j}_q + h(\vec{u}_m - \vec{u}) - \sum_{i=1}^k (\mu_i - \mu_g) \vec{J}_i \right) \right) - \\ & - \sum_{i=1}^k \vec{J}_i \nabla \frac{(\mu_i - \mu_g)}{T} - (\vec{j}_q + h(\vec{u}_m - \vec{u})) \frac{\nabla T}{T^2}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Изменение полной энтропии S парогазовой среды во времени дается уравнением

$$\dot{S} = \frac{\partial}{\partial t} \int s dV = \int \frac{\partial s}{\partial t} dV. \quad (3.47)$$

Подставляя (3.46) в (3.47) и полагая, что член с дивергенцией уйдет после интегрирования, так как превратится в интеграл по поверхности, мы получим уравнение для производства энтропии в виде

$$\dot{S} = - \int \sum_{i=1}^k \vec{J}_i \nabla \frac{\tilde{\mu}_i}{T} dV - \int (\vec{j}_q + h(\vec{u}_m - \vec{u})) \frac{\nabla T}{T^2} dV, \quad (3.48)$$

где приведённый химический потенциал $\tilde{\mu}_i$ определён следующим образом

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i - \mu_g. \quad (3.49)$$

Полагая, что приведённый химический потенциал $\tilde{\mu}_i$ i -го компонента пара есть функция всех молекулярных долей пара $y_i \equiv n_i/n$, $i=1, \dots, k$, локальной температуры T и давления P , мы можем записать

$$\nabla \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) = \sum_{j=1}^k \frac{\partial}{\partial y_j} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) \nabla y_j + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) \nabla T + \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) \nabla P. \quad (3.50)$$

Так как мы рассматриваем случай, когда система приходит в состояние механического равновесия очень быстро, то есть считаем давление

постоянной величиной, можем пренебречь последним членом в (3.50). Используя термодинамическое равенство для производной по температуре от химического потенциала и вводя приведённую энтальпию $\tilde{h}_i$, можем записать

$$T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) = - (h_{ig} - h_g) = -T (c_{ig} - c_g) \equiv -\tilde{h}_i, \quad (3.51)$$

С учётом (3.50) и (3.51), из уравнения (3.48) получим изменение полной энтропии в виде квадратичной формы по термодинамическим силам и потокам

$$\dot{S} = - \int \sum_{i=1}^k \vec{J}_i \sum_{j=1}^k \frac{\partial}{\partial y_j} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) \nabla y_j dV - \int \vec{J}_q \frac{\nabla T}{T^2} dV. \quad (3.52)$$

Здесь термодинамические силы выражаются в виде $\sum_{j=1}^k \frac{\partial}{\partial y_j} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) \nabla y_j$ и $\frac{\nabla T}{T^2}$,

$\vec{J}_i$ – это локальная плотность молекулярного диффузионного потока i -го компонента пара, а молекулярный тепловой поток есть

$$\vec{J}_q \equiv \vec{j}_q + h(\vec{u}_m - \vec{u}) - \sum_{i=1}^k \tilde{h}_i \vec{J}_i. \quad (3.53)$$

Отметим, что потоки $\vec{J}_i$ и $\vec{J}_q$ определены в системе, которая движется со скоростью $\vec{u}$ молекулярного гидродинамического течения парогазовой смеси.

Используя, что

$$h = \sum_{i=1}^k h_i n_i + h_g n_g = h_g n + \sum_{i=1}^k \tilde{h}_i n_i, \quad (3.54)$$

перепишем выражение (3.53) для молекулярного теплового потока в виде

$$\vec{J}_q = \vec{j}_q + h_g n (\vec{u}_m - \vec{u}) + \sum_{i=1}^k \tilde{h}_i (n_i (\vec{u}_m - \vec{u}) - \vec{J}_i). \quad (3.55)$$

Если градиенты концентраций компонентов и температуры малы, можем записать потоки как линейные функции термодинамических сил

$$\sum_{j=1}^k \frac{\partial}{\partial y_j} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) \nabla y_j \text{ и } \nabla T / T^2$$

$$\vec{J}_i = - \sum_{l=1}^k \bar{\alpha}_{il} T \sum_{j=1}^k \frac{\partial}{\partial y_j} \left(\frac{\tilde{\mu}_l}{T} \right) \nabla y_j - \bar{\beta}_i T^2 \frac{\nabla T}{T^2}, \quad i = 1, \dots, k, \quad (3.56)$$

$$\vec{J}_q = - \sum_{l=1}^k \bar{\delta}_l T \sum_{j=1}^k \frac{\partial}{\partial y_j} \left(\frac{\tilde{\mu}_l}{T} \right) \nabla y_j - \bar{\gamma} T^2 \frac{\nabla T}{T^2}, \quad (3.57)$$

где $\bar{\alpha}_{il}$, $\bar{\beta}_i$, $\bar{\delta}_l$, $\bar{\gamma}$ - кинетические коэффициенты. Все кинетические коэффициенты являются функциями y_i , $i = 1, \dots, k$, локальной температуры T и давления P . Согласно соотношениям Онзагера симметрии кинетических коэффициентов имеем

$$\bar{\alpha}_{ij} = \bar{\alpha}_{ji}, \quad \bar{\delta}_i = T \bar{\beta}_i. \quad (3.58)$$

С помощью соотношений симметрии (3.58) перепишем уравнения (3.56) и (3.57) следующим образом

$$\vec{J}_i = - \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k \bar{\alpha}_{il} \frac{\partial \tilde{\mu}_l}{\partial y_j} \nabla y_j - \bar{\beta}_i \nabla T, \quad i = 1, \dots, k, \quad (3.59)$$

$$\vec{J}_q = - T \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k \bar{\beta}_l \frac{\partial \tilde{\mu}_l}{\partial y_j} \nabla y_j - \bar{\gamma} \nabla T. \quad (3.60)$$

3.2.3. Коэффициенты диффузии, теплопроводности и скорость термодиффузии. Определим матрицу D_{ij} коэффициентов диффузии в парогазовой среде соотношением

$$D_{ij} \equiv \frac{1}{n} \sum_{l=1}^k \bar{\alpha}_{il} \frac{\partial \tilde{\mu}_l}{\partial y_j}. \quad (3.61)$$

Используя определение (3.61), удобно переписать уравнение (3.59) в виде

$$\vec{J}_i = -n \sum_{j=1}^k D_{ij} \left(\nabla y_j + k_{Tj} \frac{\nabla T}{T} \right). \quad (3.62)$$

Здесь безразмерный параметр k_{Tj} определяет вклад от j -го компонента в скорость термодиффузии i -го компонента [43]

$$k_{Tj} \equiv \frac{T}{n} \sum_{l=1}^k D_{jl}^{-1} \bar{\beta}_l, \quad (3.63)$$

где D_{jl}^{-1} - это элементы матрицы, обратной к матрице коэффициентов диффузии D_{ij}

$$\sum_{j=1}^k D_{ij}^{-1} D_{jl} = \delta_{il}. \quad (3.64)$$

Перепишем уравнение (3.62) в следующем виде

$$\nabla y_l = -\frac{1}{n} \sum_{i=1}^k D_{li}^{-1} \vec{J}_i - k_{Tl} \frac{\nabla T}{T}. \quad (3.65)$$

Уравнение (3.65) позволяет нам переписать выражение (3.60) для теплового потока в виде

$$\vec{J}_q = \frac{T}{n} \sum_{l=1}^k \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^k \bar{\beta}_j \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial y_i} D_{il}^{-1} \vec{J}_l - \kappa \nabla T, \quad (3.66)$$

где κ - коэффициент теплопроводности парогазовой смеси

$$\kappa = \bar{\gamma} - \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k \bar{\beta}_j \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial y_l} k_{Tl}. \quad (3.67)$$

Подставляя $\bar{\beta}_i = \frac{n}{T} \sum_{l=1}^k D_{il} k_{Tl}$ и $\frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial y_i} \equiv n \sum_{m=1}^k \bar{\alpha}_{jm}^{-1} D_{mi}$ и, используя (3.61),

(3.64) и условия (3.58), перепишем (3.66) для плотности теплового потока $\vec{J}_q$

$$\vec{J}_q = \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k k_{Tl} \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial y_l} \vec{J}_j - \kappa \nabla T. \quad (3.68)$$

3.2.4. Уравнение для локальной температуры. Используя условие постоянства давления, из определения $h = \varepsilon + P$ получаем $\partial \varepsilon / \partial t = \partial h / \partial t$, и уравнение (3.36) может быть переписано как уравнение для энтальпии h

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla \cdot (\vec{u}_m h + \vec{J}_q). \quad (3.69)$$

Плотность энтальпии парогазовой смеси связана с локальной температурой как

$$h = cT, \quad (3.70)$$

где c - объемная плотность полной теплоемкости

$$c \equiv \sum_{i=1}^k c_{ig} n_i + c_g n_g. \quad (3.71)$$

Подставляя (3.70) в уравнение (3.69) и добавляя к обеим частям член $\nabla \cdot (c \vec{u} T)$, получим

$$\frac{\partial(cT)}{\partial t} + \nabla(c\vec{u}T) = -\nabla(\vec{j}_q + cT(\vec{u}_m - \vec{u})) \quad (3.72)$$

или

$$c\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u}\nabla T\right) + T\left(\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(c\vec{u})\right) = -\nabla(\vec{j}_q + cT(\vec{u}_m - \vec{u})). \quad (3.73)$$

Как следует из определения (3.71)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(c\vec{u}) = \sum_{i=1}^k c_{ig} \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla(n_i \vec{u}) \right) + c_g \left(\frac{\partial n_g}{\partial t} + \nabla(n_g \vec{u}) \right). \quad (3.74)$$

Подставляя (3.74) в уравнение (3.73) с учётом (3.28) – (3.30) и (3.33), получим

$$c\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u}\nabla T\right) = -\nabla\left(\vec{j}_q + \frac{cT}{\rho}\left(\sum_{i=1}^k (m_i - m_g) \vec{J}_i\right)\right) + T\sum_{j=1}^k (c_{jg} - c_g) \nabla \vec{J}_j \quad (3.75)$$

или в эквивалентной форме

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\vec{u} + \sum_{i=1}^k \frac{c_{ig} - c_g}{c} \vec{J}_i \right) \nabla T = \\ & = -\frac{1}{c} \nabla \left[\vec{j}_q + T \sum_{i=1}^k \left(\frac{c(m_i - m_g)}{\rho} + c_{ig} - c_g \right) \vec{J}_i \right]. \end{aligned} \quad (3.76)$$

Переходя в уравнении (3.76) от локальной плотности теплового потока $\vec{j}_q$ в

системе центра масс к плотности теплового потока $\vec{J}_q$ с помощью (3.55),

(3.33) и используя выражение для $\vec{J}_q$ (3.68), окончательно мы найдем

уравнение для нестационарного профиля температуры $T(r, t)$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \left(\vec{u} + \sum_{i=1}^k \frac{c_{ig} - c_g}{c} \vec{J}_i \right) \nabla T = \frac{1}{c} \nabla \left(\kappa \nabla T - \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k k_{Tl} \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial y_l} \vec{J}_j \right). \quad (3.77)$$

Из этого уравнения следует, что нам необходимо знать зависимость химического потенциала от молекулярных долей.

3.2.5. Химический потенциал парогазовой смеси. Рассматривая парогазовую смесь как идеальную, мы можем выразить химические потенциалы μ_i i -го компонента пара и μ_g пассивного газа через соответствующее плотности n_i и n_g как

$$\mu_i = k_B T \ln(\Lambda_i^3(T) n_i), \quad (3.78)$$

$$\mu_g = k_B T \ln(\Lambda_g^3(T) n_g), \quad (3.79)$$

где Λ_i и Λ_g - характерные длины де Бройля, зависящие только от температуры смеси и свойств компонентов. С учётом (3.7) и (3.12), запишем химические потенциалы μ_i и μ_g через молекулярные доли y_i

$$\mu_i = k_B T \ln\left(\Lambda_i^3(T) y_i \frac{P}{T}\right), \quad i = 1, \dots, k, \quad (3.80)$$

$$\mu_g = k_B T \ln\left(\Lambda_g^3(T) \left(1 - \sum_{j=1}^k y_j\right) \frac{P}{T}\right). \quad (3.81)$$

Как следует из уравнений (3.80), (3.81) и (3.49), частные производные $\partial\mu_i/\partial y_j$, $\partial\mu_g/\partial y_j$ и $\partial\tilde{\mu}_i/\partial y_j$ для идеальной смеси при фиксированном давлении P и температуре T есть

$$\frac{\partial\mu_i}{\partial y_j} = \frac{k_B T}{y_j} \delta_{ij}, \quad (3.82)$$

$$\frac{\partial \mu_g}{\partial y_j} = -\frac{k_B T}{y_g}, \quad (3.83)$$

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial y_j} = k_B T \left(\frac{1}{y_j} \delta_{ij} + \frac{1}{y_g} \right) = k_B T \frac{y_g \delta_{ij} + y_j}{y_j y_g}. \quad (3.84)$$

3.2.6. Окончательная форма уравнений для плотностей пара и температуры. Используя определение молекулярных долей $y_i \equiv n_i/n$ и уравнение (3.12), перепишем выражение (3.62) для молекулярного диффузионного потока $\vec{J}_i$, как

$$\vec{J}_i = -\sum_{j=1}^k D_{ij} \left[\nabla n_j + \left(n_j + \tilde{n} \frac{T_0}{T} k_{Tj} \right) \frac{\nabla T}{T} \right], \quad i=1, \dots, k. \quad (3.85)$$

Подставляя (3.85) в (3.28) и (3.77), получим

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \left\{ n_i \vec{u} + \sum_{j=1}^k D_{ij} \left[\nabla n_j + \left(n_j + \tilde{n} \frac{T_0}{T} k_{Tj} \right) \frac{\nabla T}{T} \right] \right\} = 0, \quad i=1, \dots, k, \quad (3.86)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} + \left\{ \vec{u} - \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \frac{c_{ig} - c_g}{c} D_{ij} \left[\nabla n_j + \left(n_j + \tilde{n} \frac{T_0}{T} k_{Tj} \right) \frac{\nabla T}{T} \right] \right\} \nabla T = \\ = \frac{1}{c} \nabla \left\{ \kappa \nabla T + k_B \tilde{n} T_0 \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k k_{Tl} \left(\frac{1}{n_l} \delta_{jl} + \frac{1}{n_g} \right) \times \right. \\ \left. \times \sum_{i=1}^k D_{ji} \left[\nabla n_i + \left(n_i + \tilde{n} \frac{T_0}{T} k_{Ti} \right) \frac{\nabla T}{T} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.87)$$

Уравнения (3.86) и (3.87) представляют собой систему взаимосвязанных уравнений для локальных нестационарных плотностей и температуры в многокомпонентной парогазовой смеси, которая течёт с гидродинамической скоростью $\vec{u}$ при фиксированном давлении P . В случае,

когда материальный и тепловые потоки в парогазовой среде вызваны нестационарным и неизотермическим ростом или испарением сферической капли, задача имеет сферическую симметрию и радиальная скорость $u(r, t)$ совпадает со скоростью стефановского течения и определяется из (3.14). В соответствии с этим перепишем граничные условия для уравнений (3.86) и (3.87) вдали от капли и на поверхности капли в следующем виде

$$n_i(r, t) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} n_{i0}, \quad n_i(R(t), t) = n_{i\infty}(\{x\}, T_d), \quad (3.88)$$

$$T(r, t) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} T_0, \quad T(R(t), t) = T_d(t). \quad (3.89)$$

Теперь выражение в фигурных скобках в (3.86) в точности представляет собой плотность потока $\vec{j}_i$ молекул пара i -го компонента в системе отсчёта, связанной с центром капли,

$$\vec{j}_i = n_i \vec{u} - \sum_{j=1}^k D_{ij} \left[\nabla n_j + \left(n_j + \tilde{n} \frac{T_0}{T} k_{Tj} \right) \frac{\nabla T}{T} \right]. \quad (3.90)$$

§ 3.3. Случай малых концентраций конденсирующихся паров в парогазовой среде

В предыдущих параграфах мы вывели общие связанные уравнения неизотермического диффузионного роста или испарения капли, которые включают в себя уравнения (3.2), (3.6) и (3.8) для скоростей $\dot{x}_i$, $\dot{V}$ и $\dot{N}_i$, уравнения (3.14) и (3.23) для $u(r, t)$ и $T_d(t)$, (3.86) и (3.87) для $n_i(r, t)$ и $T(r, t)$. Упростим эту систему уравнений, считая, что концентрации паров

компонентов в парогазовой смеси значительно меньше, чем концентрация пассивного газа. В нулевом порядке по малости имеем

$$\sum_{i=1}^k y_i \ll 1, \quad (3.91)$$

и коэффициенты диффузии D_{ii} стремятся к конечной величине D_i . В первом порядке малости по (3.91), в соответствии с определениями (3.61) и уравнением (3.84) можем записать

$$\alpha_{ii} \sim y_i, \quad i=1,2,\dots,k, \quad \alpha_{ij} \sim y_i y_j, \quad j \neq i, \quad (3.92)$$

$$D_{ii} \approx D_i \left(1 + \sum_{l=1}^k \varepsilon_{il} y_l \right), \quad (3.93)$$

$$D_{ij} \approx \lambda_{ij} y_i, \quad j \neq i, \quad (3.94)$$

где коэффициенты ε_{il} и λ_{ij} не зависят от молекулярных долей. Расширяя результат из работы [44], полученный для бинарной смеси, положим также

$$\beta_i \sim y_i, \quad i=1,2,\dots,k, \quad k_{Ti} \approx \lambda_{Ti} y_i, \quad j \neq i, \quad (3.95)$$

где коэффициент λ_{Ti} не зависит от плотностей паров.

Как следует из уравнений (3.86) и (3.87) с учётом (3.71), (3.92) - (3.95), в первом порядке малости по (3.91) имеем

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = D_i \Delta n_i, \quad i=1,2,\dots,k, \quad (3.96)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c_g n_{g0}} \Delta T + \frac{k_B T_0}{c_g} \sum_{i=1}^k \lambda_{Ti} D_i \Delta n_i. \quad (3.97)$$

Уравнение (3.97) можно переписать, используя (3.96),

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{k_B T_0}{c_g n_{g0}} \sum_{l=1}^k \lambda_{Tl} \frac{\partial n_l}{\partial t} = \frac{\kappa}{c_g n_{g0}} \Delta T. \quad (3.98)$$

Упростим теперь уравнения для скоростей $\dot{N}_i(t)$ изменения числа молекул i -го компонента в капле и скорости изменения температуры $\dot{T}_d$ капли во времени. Подставляя уравнения (3.90), (3.93) и (3.94) в (3.8) и (3.23), в первом порядке по малому параметру (3.91) имеем

$$\dot{N}_i(t) = 4\pi R^2(t) D_i \left. \frac{\partial n_i(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R(t)}, \quad i=1, 2, \dots, k, \quad (3.99)$$

$$\dot{T}_d N c_l(\{x\}, T_0) = \sum_{i=1}^k q_i(\{x\}, T_0) \dot{N}_i - 4\pi n_{g0} c_g \int_{R(t)}^{\infty} dr r^2 \frac{\partial T(r, t)}{\partial t}. \quad (3.100)$$

Так относительное отклонение температуры капель от начальной температуры системы мало, заменим $q_i(T_d)$ на $q_i(T_0)$ и $c_l(T_d)$ на $c_l(T_0)$. Подставив далее уравнение (3.97) в подынтегральный член в (3.100), получим

$$\begin{aligned} 4\pi n_{g0} c_g \int_{R(t)}^{\infty} dr r^2 \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = \\ = \kappa 4\pi \int_{R(t)}^{\infty} dr r^2 \Delta T + k_B T_0 \sum_{i=1}^k \lambda_{Ti} D_i 4\pi \int_{R(t)}^{\infty} dr r^2 \Delta n_i. \end{aligned} \quad (3.101)$$

Очевидны следующие соотношения

$$4\pi D_i \int_{R(t)}^{\infty} dr r^2 \Delta n_i = -4\pi R^2(t) D_i \left. \frac{\partial n_i(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R(t)} = -\dot{N}_i, \quad i=1, 2, \dots, k, \quad (3.102)$$

$$4\pi \int_{R(t)}^{\infty} dr r^2 \Delta T = -4\pi R^2(t) \left. \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R(t)}. \quad (3.103)$$

Используя (3.102) и (3.103) окончательно имеем для изменения температуры капли

$$\begin{aligned} \dot{T}_d N c_l(\{x\}, T_0) = \sum_{i=1}^k \left(q_i(\{x\}, T_0) + k_B T_0 \lambda_{Ti} \right) \dot{N}_i + \\ + 4\pi R^2(t) \kappa \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R(t)}. \end{aligned} \quad (3.104)$$

Заметим, что условие $\frac{k_B T_0 \lambda_{Ti}}{q_i(\{x\}, T_d)} \ll 1$ выполняется ниже критической точки.

Используем теперь следующее упрощение – будем рассматривать тепло- и массоперенос стационарными. Решая уравнения (3.96) и (3.98) с граничными условиями (3.88) и (3.89) для случая стационарных профилей плотностей пара и температуры парогазовой среды, получим

$$\dot{N}_i = 4\pi D_i R(t) \left[n_{i0} - n_{i\infty}(\{x\}, T_d) \right], \quad i=1, 2, \dots, k, \quad (3.105)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R(t)} = \frac{T_0 - T_d(t)}{R(t)}. \quad (3.106)$$

В отличие от упрощения парциальных теплот испарения $q_i(T_0)$ и средней теплоемкости $c_l(T_0)$ в уравнении (3.100), нам следует сохранить T_d как аргумент в концентрации насыщенных паров $n_{i\infty}(\{x\}, T_d)$ в уравнении (3.105) вследствие экспоненциальной зависимости $n_{i\infty}(\{x\}, T_d)$ от температуры капли.

С помощью уравнений (3.104) – (3.106) и (3.3), (3.4) и (3.6) мы можем переписать систему взаимосвязанных уравнений, определяющих эволюцию

капли при её росте или испарении в многокомпонентной парогазовой среде в случае стационарных диффузионных и тепловых потоков в виде

$$\dot{T}_d = \frac{3v(\{x\}, T_0)}{R^2(t)c_l(\{x\}, T_0)} \left\{ \sum_{i=1}^k q_i(\{x\}, T_0) \times \right. \quad (3.107)$$

$$\left. \times D_i [n_{i0} - n_{i\infty}(\{x\}, T_d)] + \kappa [T_0 - T_d] \right\},$$

$$R\dot{R} = \sum_{i=1}^k v(\{x\}, T_0) D_i [n_{i0} - n_{i\infty}(\{x\}, T_d)] +$$

$$+ \frac{\partial \ln v(\{x\}, T_0)}{\partial T_0} \frac{v(\{x\}, T_0)}{c_l(\{x\}, T_0)} \times \quad (3.108)$$

$$\times \left\{ \sum_{i=1}^k q_i(\{x\}, T_0) D_i [n_{i0} - n_{i\infty}(\{x\}, T_d)] + \kappa [T_0 - T_d] \right\},$$

$$\dot{x}_i(t) = \frac{3v_l(\{x\}, T_0)}{R(t)^2} \left\{ D_i [n_{i0} - n_{i\infty}(\{x\}, T_d)] - \right. \quad (3.109)$$

$$\left. - x_i(t) \sum_{j=1}^k D_j [n_{j0} - n_{j\infty}(\{x\}, T_d)] \right\}, \quad i = 1, 2 \dots k.$$

Интегрирование этой системы уравнений зависит от выбора начального состояния капли и парогазовой среды, а также модели раствора в капле, которая определяет зависимости $v(\{x\}, T_0)$, $c_l(\{x\}, T_0)$, $q_i(\{x\}, T_0)$ и $n_{i\infty}(\{x\}, T_d)$. Начальные условия для данной системы уравнений выглядят как

$$x_i(t_0) = x_{i0}, \quad i = 1, 2 \dots k, \quad T_d(t_0) = T_0, \quad R(t_0) = R_0. \quad (3.110)$$

В стационарном приближении для потоков (3.105) коэффициенты диффузии D_i считаются постоянными, и существует следующая связь между

парциальными теплотами конденсации $q_i(\{x\}, T_d)$ и равновесными концентрациями паров $n_{i\infty}(\{x\}, T_d)$

$$q_i(\{x\}, T_d) = k_B T_d^2 \frac{\partial \ln n_{i\infty}(\{x\}, T_d)}{\partial T_d}, \quad i = 1, 2, \dots, k.$$

Очевидно, что в стационарном режиме роста капли для всех $i = 1, 2, \dots, k$ $\dot{x}_i = 0$ и $\dot{T}_d = 0$. Обозначив за соответствующие стационарные значения концентрации x_{is} и температуры T_{ds} , имеем для них из (3.107) и (3.109)

$$D_i [n_{i0} - n_{iR}(\{x_s\}, T_{ds})] - x_{is} \sum_{j=1}^k D_j [n_{j0} - n_{j\infty}(\{x\}, T_{ds})] = 0, \quad (3.111)$$

$$\sum_{i=1}^k q_i(\{x_s\}, T_{ds}) D_i [n_{i0} - n_{i\infty}(\{x_s\}, T_{ds})] - \kappa(T_{ds} - T_0) = 0. \quad (3.112)$$

И скорость изменения радиуса капли тогда определяется из (3.108) с учётом (3.109) следующим образом

$$(\dot{RR})_s = \sum_{i=1}^k D_i [n_{i0} - n_{i\infty}(\{x_s\}, T_{ds})] v(\{x_s\}, T_{ds}). \quad (3.113)$$

§ 3.4. Приближение идеального раствора

Для более подробного анализа системы (3.107)-(3.109) используем приближение идеального раствора в капле. Связь характеристик идеального раствора с соответствующими чистыми компонентами выражается следующим образом

$$v(\{x\}, T_d) = \sum_{i=1}^k v_i(T_d) x_i, \quad (3.114)$$

$$q_i(\{x\}, T_d) = q_i(T_d), \quad (3.115)$$

$$c_l(\{x\}, T_d) = \sum_{i=1}^k c_{il}(T_d) x_i. \quad (3.116)$$

Для концентрации насыщенного пара вблизи плоской границы, считая раствор в капле идеальным, имеем

$$n_{i\infty}(\{x\}, T_d) = x_i n_{i\infty}(T_d), \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (3.117)$$

здесь $n_{i\infty}(T_d)$ - концентрация насыщенного пара вблизи плоской границы капли чистой жидкости i -го компонента. Вводя, как и во второй главе, относительное отклонение температуры капли от температуры среды θ следующим образом

$$\theta \equiv \frac{T_d - T_0}{T_0}$$

и считая его малым $\theta \ll 1$, можем полагать для равновесной концентрации

$$n_{i\infty}(T_d) = n_{i\infty}(T_0) \exp(\beta_i \theta), \quad (3.118)$$

где, как и раньше,

$$\beta_i \equiv \frac{q_i(T_0)}{k_B T_0}.$$

Пересыщение определяется как и в (1.18)

$$\zeta_i \equiv \frac{n_{i0} - n_{i\infty}(T_0)}{n_{i\infty}(T_0)}.$$

Для дальнейшего упрощения вида уравнений (3.107) – (3.109) введем величину I_i следующим образом

$$I_i \equiv I_i(x_i, \theta) = D_i n_{i\infty}(T_0) [\zeta_i + 1 - x_i \exp(\beta_i \theta)]. \quad (3.119)$$

При этом $I = \sum_{l=1}^k I_l$. Тогда система уравнений (3.107) – (3.109), описывающих эволюцию концентрации, температуру и радиус капли в приближении идеального раствора, переписывается в виде

$$\dot{x}_i = \frac{3}{R^2} (I_i - x_i I) \sum_{j=1}^k v_j(T_d) x_j, \quad (3.120)$$

$$\dot{T}_d = \frac{3 \sum_{i=1}^k v_i(T_d) x_i}{R^2 \sum_{i=1}^k c_{il}(T_d) x_i} \left(\sum_{i=1}^k q_i(T_d) I_i - \kappa(T_d - T_0) \right), \quad (3.121)$$

$$R\dot{R} = \sum_{i=1}^k v_i(T_d) I_i + \frac{R^2}{3} \dot{T}_d \frac{\partial \ln \sum_{i=1}^k v_i(T_d) x_i}{\partial T_d}. \quad (3.122)$$

По-прежнему, считая относительное отклонение температуры капли от температуры среды малой величиной и соответственно малым тепловое расширение капли, можем записать для (3.114) – (3.116)

$$v_i(T_d) = v_i(T_0) \equiv v_i, q_i(T_d) = q_i(T_0) \equiv q_i, c_{il}(T_d) = c_{il}(T_0) \equiv c_{il}. \quad (3.123)$$

Отсюда для системы (3.120) – (3.122) получаем

$$\dot{x}_i = \frac{3}{R^2} (I_i - x_i I) \sum_{j=1}^k v_j x_j, \quad (3.124)$$

$$\dot{\theta} = \frac{3k_B \sum_{i=1}^k v_i x_i}{R^2 \sum_{i=1}^k c_{il} x_i} \left(\sum_{i=1}^k \beta_i I_i - \frac{\kappa \theta}{k_B} \right), \quad (3.125)$$

$$R\dot{R} = \sum_{i=1}^k v_i I_i. \quad (3.126)$$

Тогда в установившемся стационарном режиме роста капли имеем для (3.124) – (3.126)

$$I_{is} = x_{is} I_s, \quad (3.127)$$

$$\frac{\kappa\theta_s}{k_B} = I_s \sum_{i=1}^k \beta_i x_{is}, \quad (3.128)$$

$$(R\dot{R})_s = I_s \sum_{i=1}^k v_i x_{is}. \quad (3.129)$$

Выражая далее x_{is} из (3.127) с учетом (3.119), получим для стационарной концентрации i –ого компонента

$$x_{is} = \frac{D_i n_{i\infty}(T_0)(\zeta_i + 1)}{I_s + D_i n_{i\infty}(T_0) \exp(\beta_i \theta_s)}. \quad (3.130)$$

Помня о том, что $\sum_{i=1}^k x_i = 1$, имеем

$$\sum_{i=1}^k \frac{D_i n_{i\infty}(T_0)(\zeta_i + 1)}{I_s + D_i n_{i\infty}(T_0) \exp(\beta_i \theta_s)} = 1. \quad (3.131)$$

Подставив затем (3.130) в (3.128) имеем для стационарной температуры

$$\frac{\kappa\theta_s}{k_B} = I_s \sum_{i=1}^k \frac{\beta_i D_i n_{i\infty}(T_0)(\zeta_i + 1)}{I_s + D_i n_{i\infty}(T_0) \exp(\beta_i \theta_s)}. \quad (3.132)$$

Так как очевидно должно выполняться $x_{is} > 0$, то система нелинейных уравнений (3.131) и (3.132) должна решаться в области, где

$$I_s + D_i n_{i\infty}(T_0) \exp(\beta_i \theta_s) > 0. \quad (3.133)$$

Нетрудно убедиться, что решение этой системы единственно. Считая формально, что уравнение (3.131) определяет в неявном виде функцию $I_s^{(1)} = I_s^{(1)}(\theta_s)$, заметим, что в области, определяемой (3.133), эта функция является строго убывающей, так как из (3.131) имеем

$$I_s^{(1)}(\theta_s) \xrightarrow{\theta_s \rightarrow -\infty} D_i n_{i\infty}(T_0)(\zeta_i + 1) > 0, \quad (3.134)$$

$$I_s^{(1)}(\theta_s) \xrightarrow{\theta_s \rightarrow +\infty} -\infty. \quad (3.135)$$

Аналогично будем считать, что уравнение (3.132) задает функцию $I_s^{(2)} = I_s^{(2)}(\theta_s)$. Перепишем (3.132) в виде

$$\sum_{i=1}^k \left(1 - \frac{1}{1 + I_s \exp(-\beta_i \theta_s) / D_i n_{i\infty}(T_0)} \right) \beta_i D_i n_{i\infty}(T_0)(\zeta_i + 1) = \frac{\kappa \theta_s}{k_B}. \quad (3.136)$$

Отсюда видно, что при $\theta_s \rightarrow -\infty$ функция $I_s^{(2)}$ должна принимать отрицательные значения, и при $\theta_s \rightarrow +\infty$ - положительные значения, то есть $I_s^{(2)}$ монотонно возрастает. Таким образом, решение уравнения $I_s^{(1)}(\theta_s) = I_s^{(2)}(\theta_s)$ является единственным. Теперь по найденным из (3.131) и (3.131) значениям I_s и θ_s все стационарные концентрации x_{is} вычисляются единственным образом с помощью формулы (3.130), и стационарные значения скорости роста капли находятся из (3.129).

В данной главе мы вывели общие связанные уравнения, полностью определяющие эволюцию многокомпонентной микрокапли, которая растет или испаряется в атмосфере произвольного числа паров и пассивного газа.

Хотя эти уравнения в общем случае являются сложными, они составляют строгую основу для анализа переходных и установившихся процессов в системах с микрокаплями. Эта система уравнений позволяет учесть эффекты нестационарности диффузии и теплопроводности, тепловой диффузии, зависимости диффузии пара от концентрации паров и другие перекрестные эффектов в многокомпонентных парогазовой среде, стефановское течение и движение границы капель, а также эффекты неидеальности раствора в капле. В качестве частного случая мы получили замкнутую систему уравнений для эволюции капель в случае малых примесей паров в газовой среде паров. В приближении идеального раствора были получены явные уравнения для нахождения стационарных концентраций в капле и было показано, что решение этих уравнений единственно.

Глава 4. Нестационарный и неизотермический рост или испарение неидеальной многокомпонентной капли в диффузионном режиме для модельных систем

§ 4.1. Учёт неидеальности раствора в капле

Будем численно решать систему взаимосвязанных дифференциальных уравнений на размер, состав и температуру многокомпонентной капли (3.107) - (3.109) для различных моделей реальных парогазовых систем. Для каждой смеси рассмотрим далее три физических ситуации. В первой самый простой предполагаем идеальный раствор в капле, и процесс конденсации или испарения будет рассматриваться изотермическим. Во второй ситуации – конденсация или испарение происходят неизотермически, но раствор в капле по-прежнему идеальный, здесь зависимости средних объемов и относительных теплот испарения, выглядят следующим образом

$$v(\{x\}, T_d) = \sum_{i=1}^k x_i(t) v_i(T_d), \quad (4.1)$$

$$\beta_i(\{x\}, T_d) = \frac{q_i(\{x\}, T_d)}{k_B T_d} = -T_d \frac{\partial \ln P_i(T_d)}{\partial T_d}. \quad (4.2)$$

Наконец, в третьей ситуации конденсация или испарение протекают неизотермически, и раствор в капле оказывается неидеальным. Неидеальность будем описывать с помощью коэффициентов активности $\gamma_i(\{x\}, T_d)$ для компонента i в растворе ($i = 1, 2, \dots, k$), которые для молярной

и температурной зависимости i -ого компонента для концентраций насыщенных паров и безразмерных парциальных теплот конденсации позволяют записать следующие соотношения

$$n_{i\infty}(\{x\}, T_d) = \gamma_i(\{x\}, T_d) n_{i\infty}(T_d), \quad (4.3)$$

$$\beta_i(\{x\}, T_d) = -T_d \frac{\partial \ln P_i(T_d)}{\partial T_d} - T_d \frac{\partial \ln \gamma_i(\{x\}, T_d)}{\partial T_d}. \quad (4.4)$$

В частности, $\gamma_i(\{x\}, T_d) = 1$ соответствует идеальному раствору в капле.

Для коэффициентов активности будем использовать эмпирические данные, в которых выражения для γ_i ищутся в форме Вильсона [48,50]. Выражения для среднего объема $v(\{x\}, T_d)$ на одну молекулу в капле с раствором с концентрациями $\{x\} = x_1, \dots, x_k$ и температурой T_d и давления насыщенных паров $P_{i\infty}(T_d)$ вблизи плоской границы с чистой жидкостью i -го компонента с температурой T_d будут браться на основе физико-химических данных из [46-49].

Очевидно, что тепловые эффекты должны тормозить процесс роста или испарения капли, тем не менее, более аккуратное рассмотрение, связанное с коэффициентами активности, показывает, что влияние тепловых эффектов может быть более сложным. Как мы увидим ниже, в некоторых случаях именно неизотермичность процесса конденсации приводит к нетривиальному эффекту немонотонного роста радиуса капли, то есть изначально испаряющаяся капля перейдет в дальнейшем к устойчивому росту.

§ 4.2. Численное моделирование эволюции капли в атмосфере двух паров

Первый рассматриваемый случай – это конденсация паров этанола($i=1$) и воды($i=2$). В качестве начальных условий выберем

$$T_0 = 293\text{K}, R_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}, \zeta_1 = \zeta_2 = 1. \quad (4.5)$$

Данные для аппроксимаций парциального объема молекулы $v(\{x\}, T_d)$ и давлений насыщенных паров возьмем из [46,47]. Рассмотрим два противоположных случая – капля, изначально состоящая из чистого этанола, $x_{10} = 1$, и капля, изначально содержащая только воду, $x_{10} = 0$. Помимо этого рассмотрим случай, когда пересыщение воды равно $\zeta_2 = -1$, то есть в атмосфере не содержится пара второго компонента, что очевидно должно привести к тому, что капля любого начального состава превратится в каплю с преобладающей долей этанола $x_1 \approx 1$, что видно из рис.4.1 линия (с). Также рис.4.1 демонстрирует, что в случае равных пересыщений обоих компонентов $\zeta_1 = \zeta_2 = 1$, стационарные концентрации этанола и воды будут примерно одинаковы для случая как изотермической $x_{1st} = 0.53$ (а), так и неизотермической конденсации $x_{1st} = 0.51$ (b), это является следствием того, что концентрации насыщенных паров этанола и воды примерно равны и соответственно потоки этих паров на каплю также примерно одинаковы.

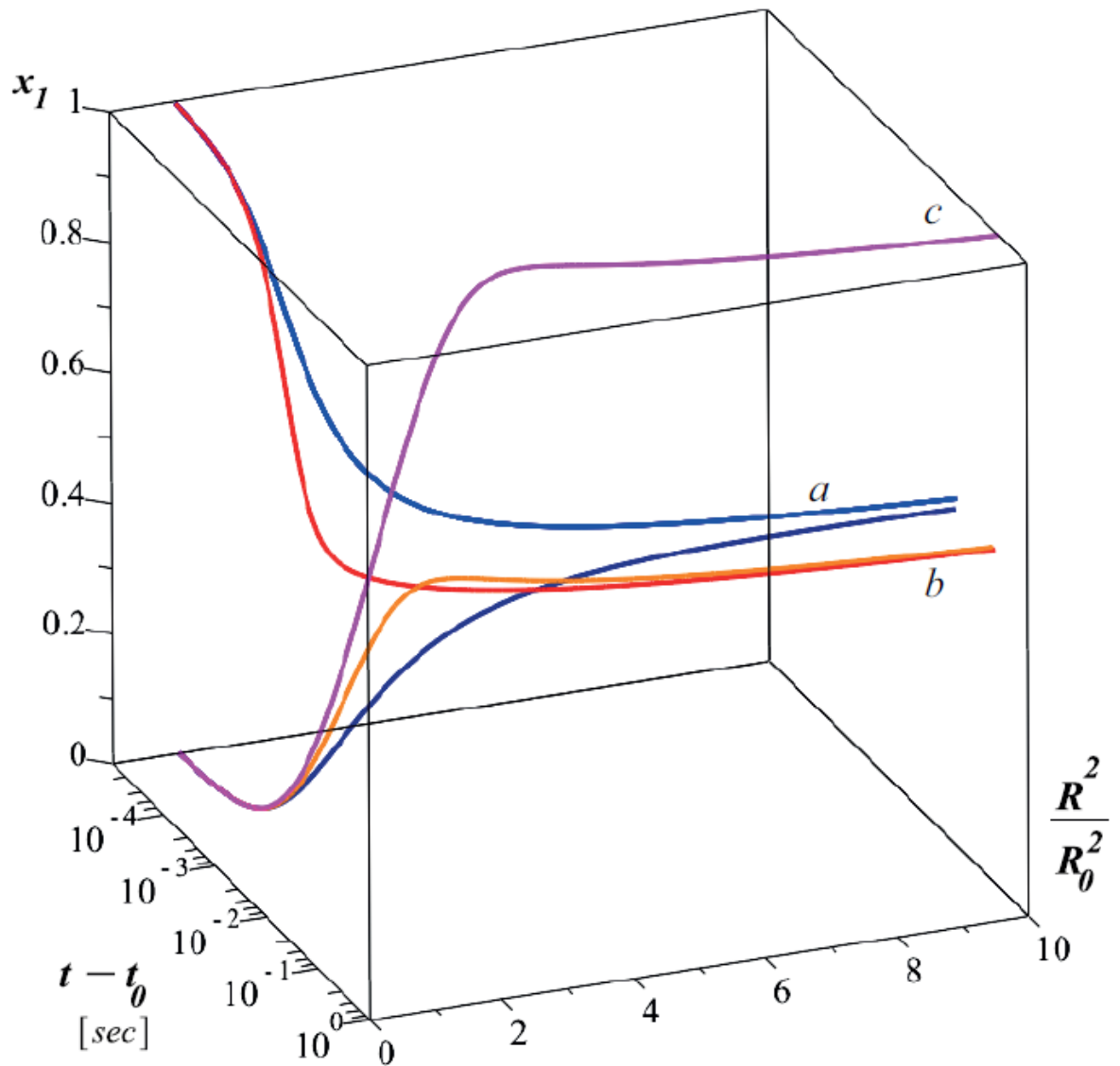


Рис.4.1 Молярная концентрация первого компонента x_1 как функция времени и относительного квадрата радиуса капли при конденсации этанола($i=1$) и воды($i=2$), вычисленная при $T_0 = 293\text{K}$, $R_0 = 5 \cdot 10^{-4}\text{см}$ согласно (3.108) и (3.109). Здесь (a) – изотермический и идеальный случай и пересыщения паров $\zeta_1 = \zeta_2 = 1$, (b) – изотермический и идеальный случай и $\zeta_1 = 1$, $\zeta_2 = -1$, (c) – не изотермический и идеальный случай и $\zeta_1 = \zeta_2 = 1$.

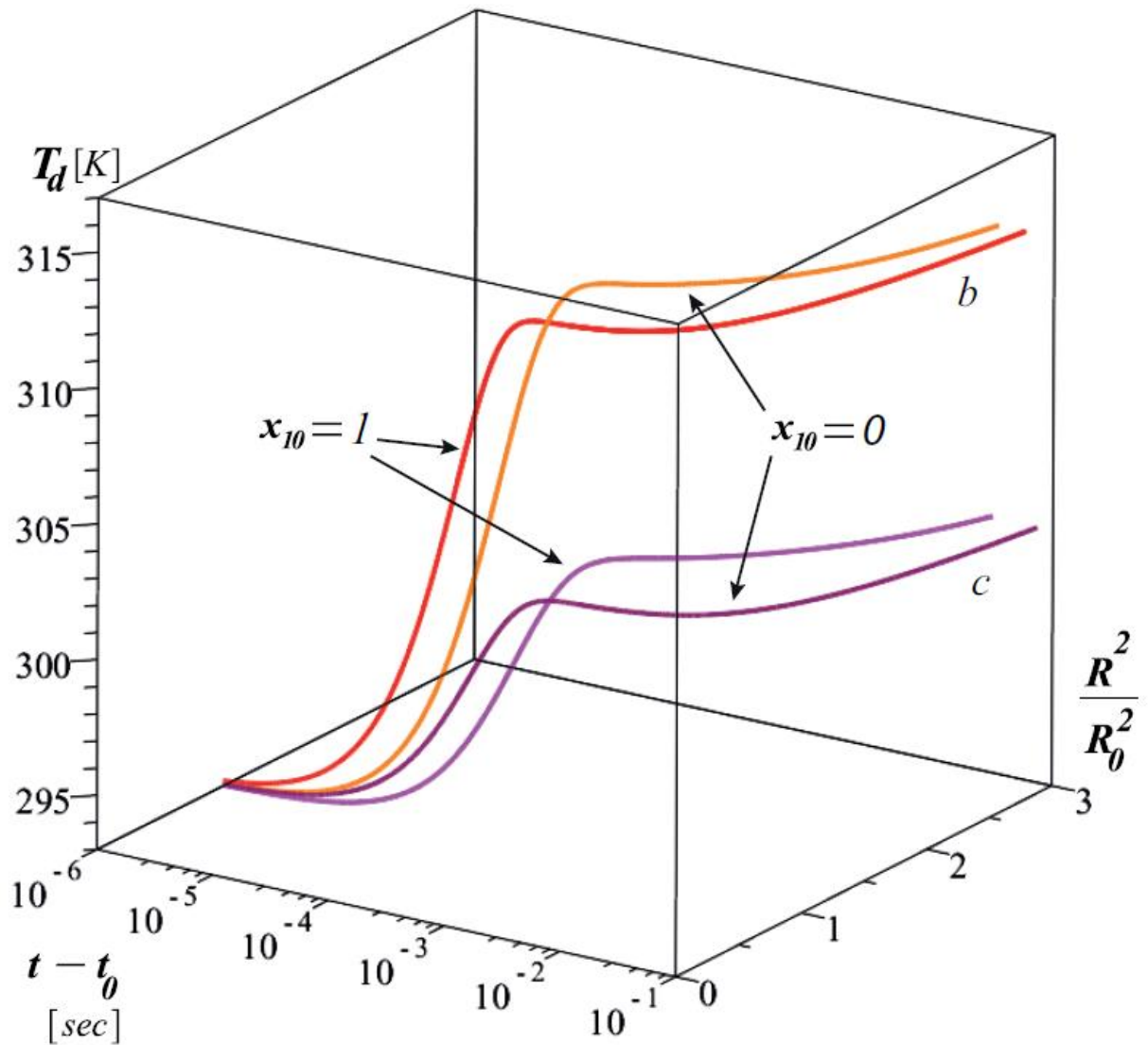


Рис.4.2 Температура капли T_d как функция времени и относительного квадрата радиуса капли при конденсации этанола($i=1$) и воды($i=2$), вычисленная при $T_0 = 293\text{K}$, $R_0 = 5 \cdot 10^{-4}\text{cm}$ согласно (3.107) и (3.108). Здесь (b) – неизо термический и идеальный случай и $\zeta_1 = \zeta_2 = 1$, (c) - неизо термический и идеальный случай и $\zeta_1 = 1$, $\zeta_2 = -1$.

Стационарные значения температуры капли $T_{dst} = 313\text{K}$ для пересыщений $\zeta_1 = \zeta_2 = 1$ и $T_{dst} = 302\text{K}$ для $\zeta_1 = 1$, $\zeta_2 = -1$. На рис.4.2 показано, что даже конденсация одного этанола ведет к значительно увеличению температуры капли, но одновременная конденсация этанола и воды ведет к нагреванию больше 20K.

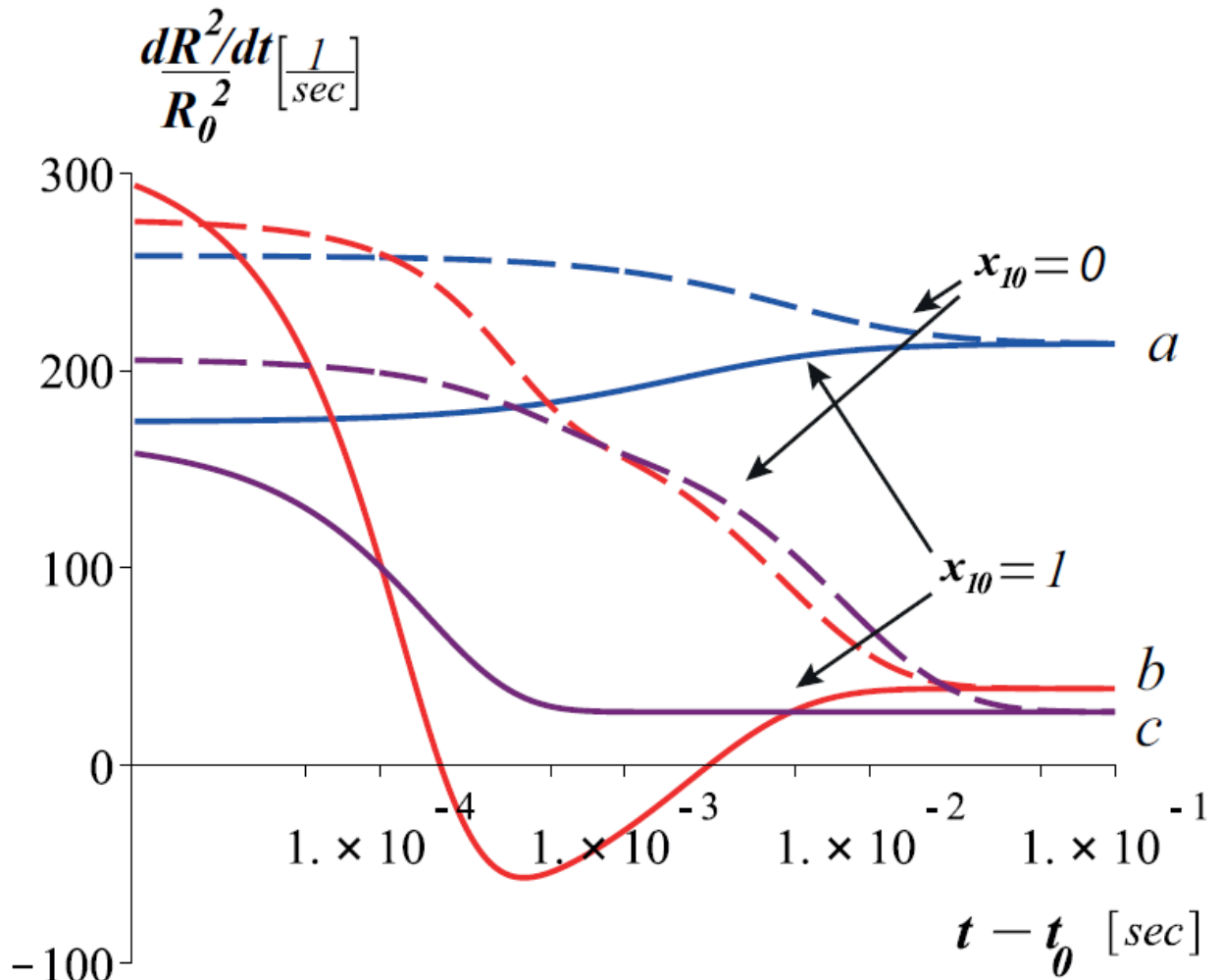


Рис.4.3 Квадрат относительной скорости роста капли как функция времени при конденсации этанола($i=1$) и воды($i=2$), вычисленный при $T_0 = 293\text{K}$, $R_0 = 5 \cdot 10^{-4}\text{см}$ согласно (3.108). Здесь (а) - изотермический и идеальный случай и $\zeta_1 = \zeta_2 = 1$, (б) - неизотермический и идеальный случай с $\zeta_1 = \zeta_2 = 1$, (с) - неизотермический и идеальный случай и $\zeta_1 = 1$, $\zeta_2 = -1$.

Рис.4.3 демонстрирует, что в случае неизотермической конденсации капля, изначально состоящая из чистого этанола, имеет на некотором промежутке времени отрицательные значения для скорости роста радиуса, то есть капля испаряется. Это может быть объяснено следующим образом. Сразу после помещения в парогазовую среду, капля этанола начинает

поглощать воду и этанол примерно в одинаковом количестве, однако при этом разогревается. Этанол начинает больше испаряться и замещаться молекулами воды, чей объем почти в три раза меньше, чем объем молекул этанола. Это приводит к тому, что на малом промежутке времени скорость изменения радиуса капли может быть отрицательной. Это уменьшение радиуса капли, появляющееся только в неизотермическом случае, означает, что именно изменение температуры капли влияет на текущие значения концентрации насыщенных паров $n_{i\infty}(\{x_i(t)\}, T_d)$. Но так как стационарные

значения для скорости роста радиуса капли положительны $\frac{(dR^2/dt)_s}{R_0^2} = 213\text{с}^{-1}$

(а), 39с^{-1} (b), 27с^{-1} (с), а значит, в стационарном режиме капля растет. Также можно заметить, что температурный эффект тормозит конденсацию и скорость роста капли, состоящая изначально из этанола, ниже скорости роста капли, изначально состоящей из воды, как в изотермическом, так и в неизотермическом случае. Мы полагаем, бинарные смеси воды и других спиртов (1-пропанол, 1-бутанол), будут иметь аналогичные эффекты, поскольку значения, которые являются существенными для этого анализа, довольно близки с соответствующими значениями у этанола.

Рассмотрим теперь конденсацию паров серной кислоты($i=1$) и воды($i=2$) в условиях земной атмосферы. Начальные условия в такой задаче

$$\zeta_1 = 10, \zeta_2 = -0.3, R_0 = 10^{-3}\text{см}, T_0 = 293\text{K}. \quad (4.6)$$

Аппроксимации для концентрационных и температурных зависимостей для объема молекулы в растворе и давления насыщенных паров взяты из [47,48].

Этот случай интересен тем, что огромная разница в давлениях насыщенных

паров $\frac{P_{1\infty}(1)}{P_{2\infty}(1)} \sim 10^{-6}$ приводит к неочевидным эффектам.

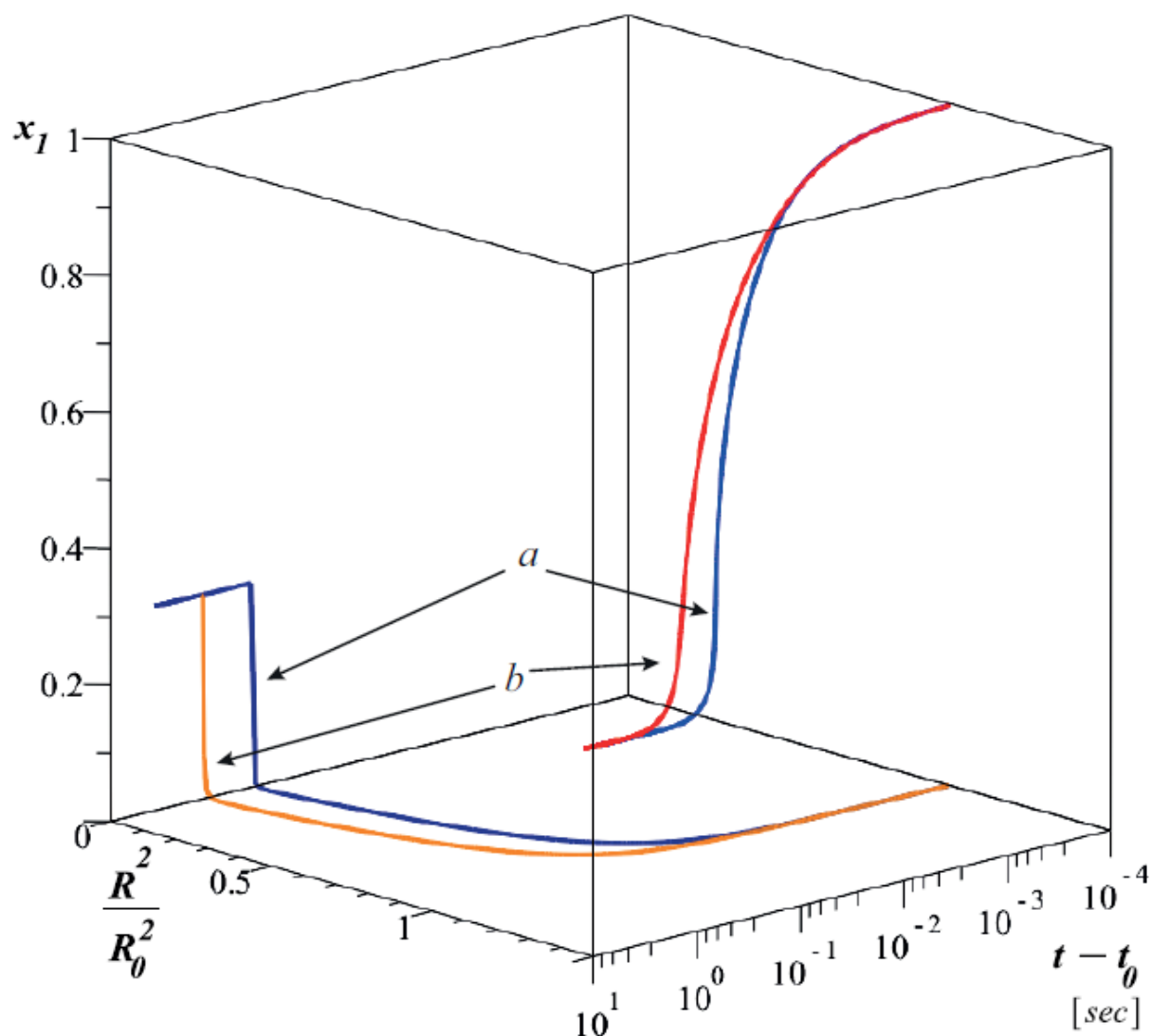


Рис.4.4 Молярная концентрация первого компонента x_1 как функция времени и относительного квадрата радиуса капли при конденсации серной кислоты($i=1$) и воды($i=2$), вычисленная при $T_0 = 293\text{K}$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$, $\zeta_1 = 10$, $\zeta_2 = -0.3$ согласно (3.109) и (3.108). Здесь (a) – изотермический и идеальный случай, (b) – неизотермический и идеальный случай.

На рис.4.4 продемонстрирована зависимость молярной концентрации серной кислоты от времени и квадрата радиуса капли. Как и в главе 1, после упрощения уравнения для стационарных значений молярной концентрации с учетом большой разницы между давлением насыщенных паров, можно обнаружить, что содержание серной кислоты в капле определяется содержанием воды в атмосфере $x_{1st} \approx -\zeta_2$. Это приводит нас к тому, что для снижения кислотности капли нам нужно увеличить часть водяного пара в атмосфере. Верхние ветви на графике, являются более гладкими, чем нижние, вследствие большой разницы между потоками паров серной кислоты и воды. Помимо этого на рис.4.4 показано немонотонное поведение радиуса капли со временем – капля, изначально состоящая из воды, начинает испаряться при $\zeta_2 = -0.3$, поток же серной кислоты всегда идет на каплю, так как её пар всегда является пересыщенным по отношению к раствору в капле. Однако вследствие большой разницы в концентрациях насыщенных паров, поток воды во много раз больше потока кислоты, и поэтому долгое время поток серной кислоты слишком мал для компенсации оттока воды. Когда же содержание воды придет в равновесие между жидкой и газовой фазами, для поддержания стационарной концентрации, которая будет меняться из-за постоянного притока кислоты в каплю, поток воды пойдет к капле тоже. Также как и в предыдущем случае может наблюдаться замедление роста из-за теплового эффекта.

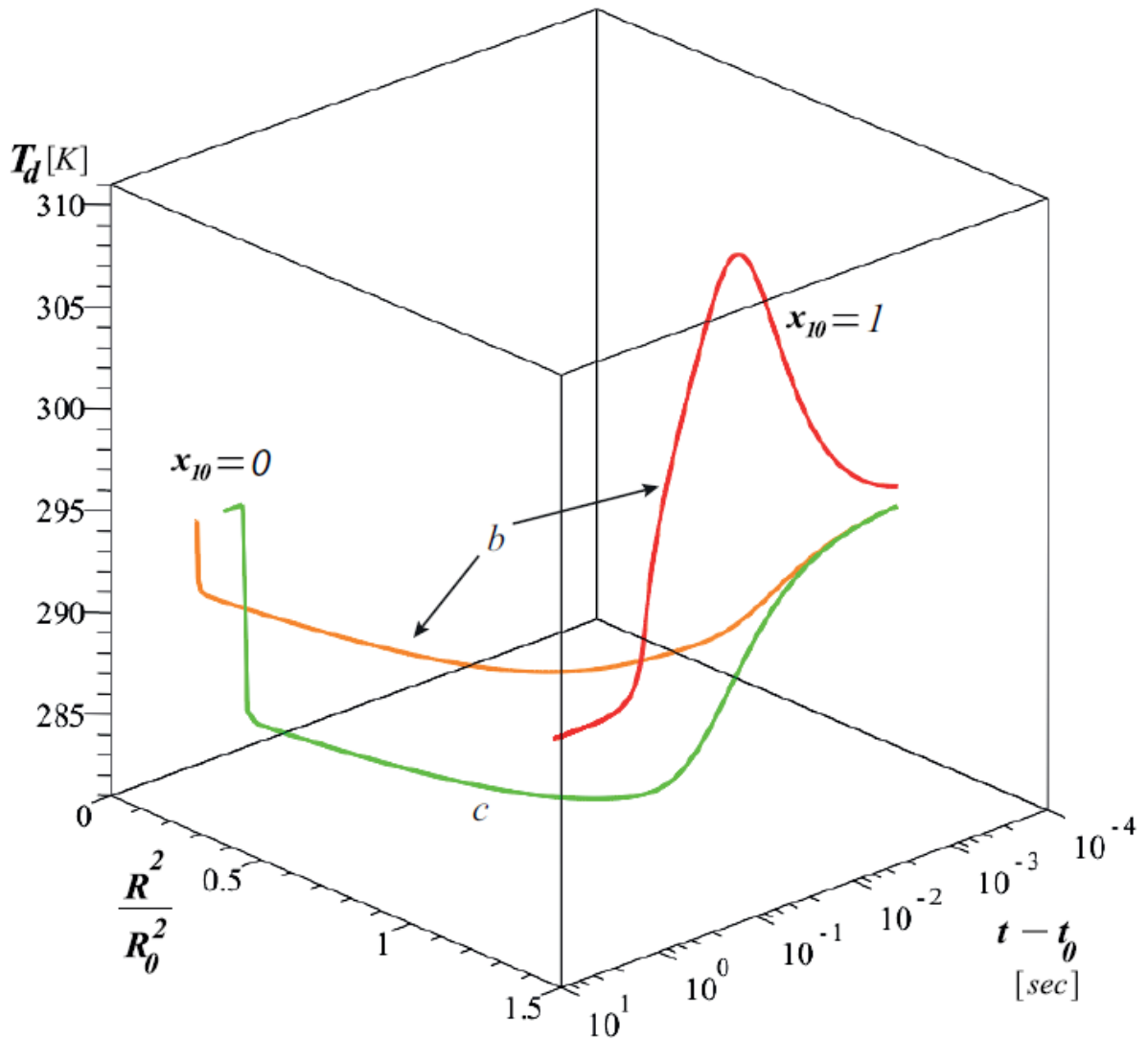


Рис.4.5 Температура капли T_d как функция времени и относительного квадрата радиуса капли при конденсации серной кислоты ($i=1$) и воды ($i=2$), вычисленная при $T_0 = 293\text{K}$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$, $\zeta_1 = 10$, $\zeta_2 = -0.3$ согласно (3.107) и (3.108). Здесь (b) – неизотермический и идеальный случай, (c) – неизотермический и неидеальный случай.

Стационарная температура капли практически такая же, как температура окружающей среды $\Delta T_{dst} = 10^{-6}\text{K}$ (b) и $7 \cdot 10^{-6}\text{K}$ (c), но к стационарным значениям температура идет различными способами, которые определяются исходным составом капли, как показано на рис.4.5. Причиной охлаждения является отток воды, который происходит до тех пор пока капля

почти не испарится, и молярные концентрации не придут к стационарным значениям.

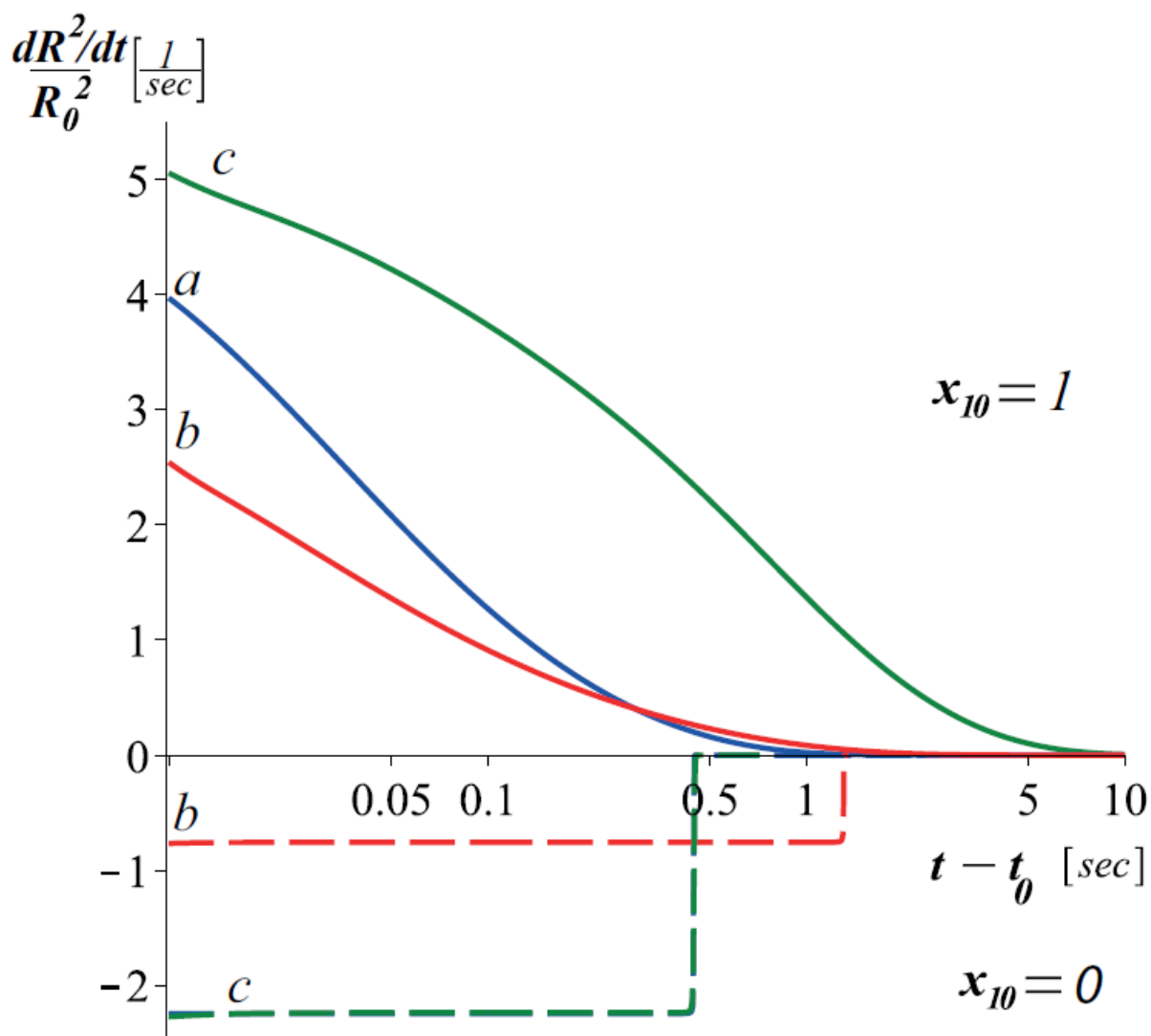


Рис.4.6 Квадрат относительной скорости роста капли как функция времени при конденсации серной кислоты($i=1$) и воды($i=2$), вычисленный при $T_0 = 293\text{K}$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$, $\zeta_1 = 10$, $\zeta_2 = -0.3$ согласно (3.108). Здесь (а) – изотермический и идеальный случай, (b) – неизотермический и идеальный случай, (с) - неизотермический и неидеальный случай.

Рис.4.6 показывает, что скорость роста капли любого начального состава после установления стационарного режима почти равны нулю

$\frac{(dR^2/dt)_s}{R_0^2} = 7 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$ (а), $7 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$ (b), $4.5 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ (с). Это означает, что

радиус остается неизменным в течение длительного времени, например, для капли, изначально содержащей только серную кислоту, эта величина в стационарном режиме примерно в 1.2 раза больше начального радиуса.

§ 4.3. Численное моделирование эволюции капли в атмосфере трех паров

Следующий рассматриваемый случай – конденсация паров серной кислоты($i=1$), азотной кислоты($i=2$) и воды($i=3$) в условиях земной атмосферы. Начальные условия

$$\zeta_1 = 10, \zeta_2 = 1, \zeta_3 = -0.3, R_0 = 10^{-3} \text{ см}, T_0 = 253 \text{ K}. \quad (4.7)$$

Такая низкая начальная температура была выбрана для использования коэффициентов активности, вычисленных в [49], отсюда же возьмем значения для давлений насыщенных паров.

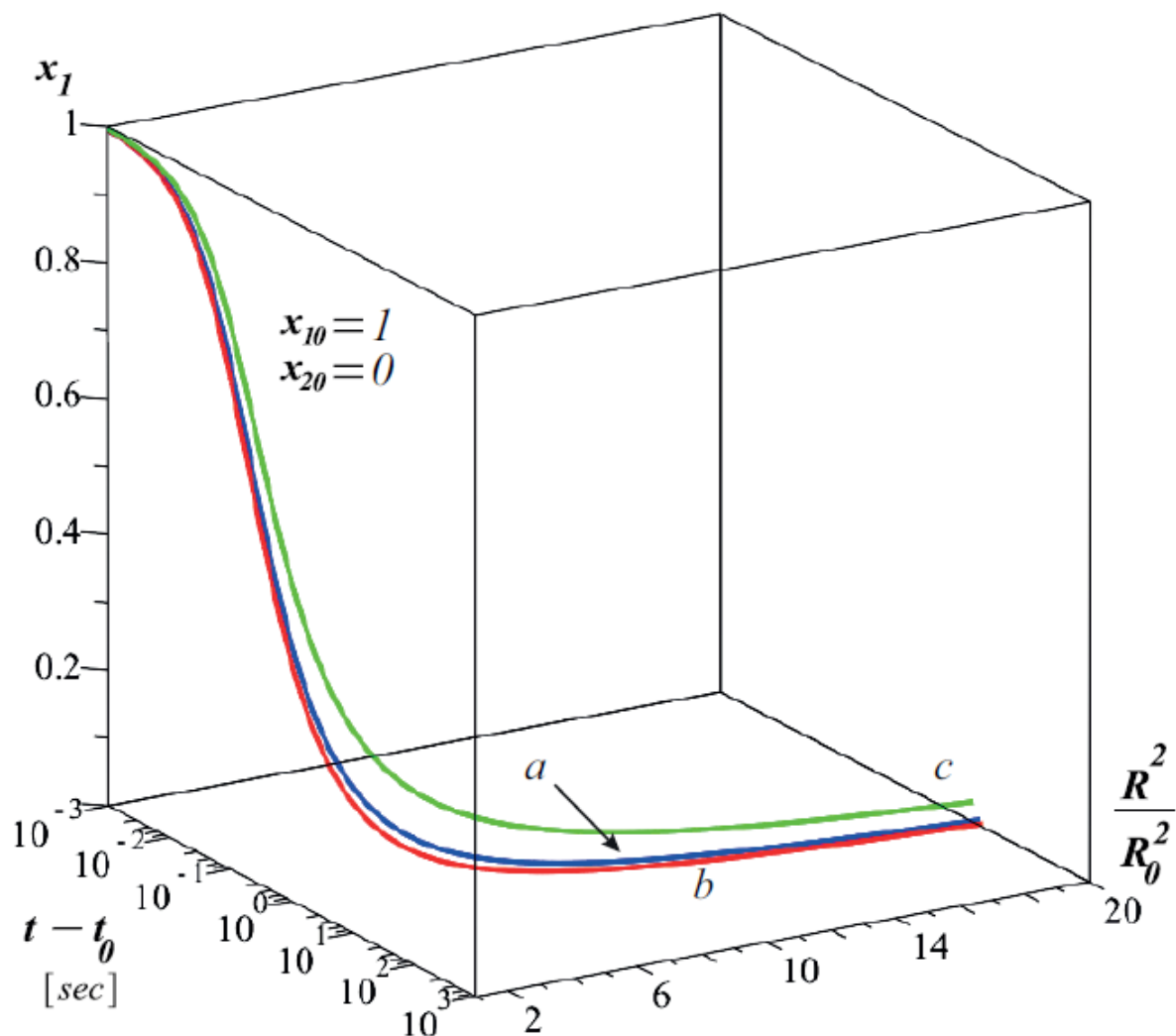


Рис.4.7 Молярная концентрация первого компонента x_1 как функция времени и относительного квадрата радиуса капли при конденсации серной кислоты($i=1$), азотной кислоты($i=2$) и воды($i=3$), вычисленная при $T_0 = 253\text{K}$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$, $\zeta_1 = 10$, $\zeta_2 = 1$, $\zeta_2 = -0.3$ согласно (3.108) и (3.109). Здесь (a) – изотермический и идеальный случай, (b) – не изотермический и идеальный случай, (c) - не изотермический и неидеальный случай.

На рис.4.7 заметно, что нет большой разницы между идеальным и неидеальным рассмотрением для релаксации концентрации серной кислоты к стационарным значениям, которые во всех трех случаях почти нулевые $x_{1st} = 1.2 \cdot 10^{-7}$ (a), $1.2 \cdot 10^{-7}$ (b), $1.4 \cdot 10^{-7}$ (c), потому что поток серной кислоты

значительно меньше по сравнению с потоками азотной кислоты и воды, вследствие большой разницы в давлениях насыщенных паров.

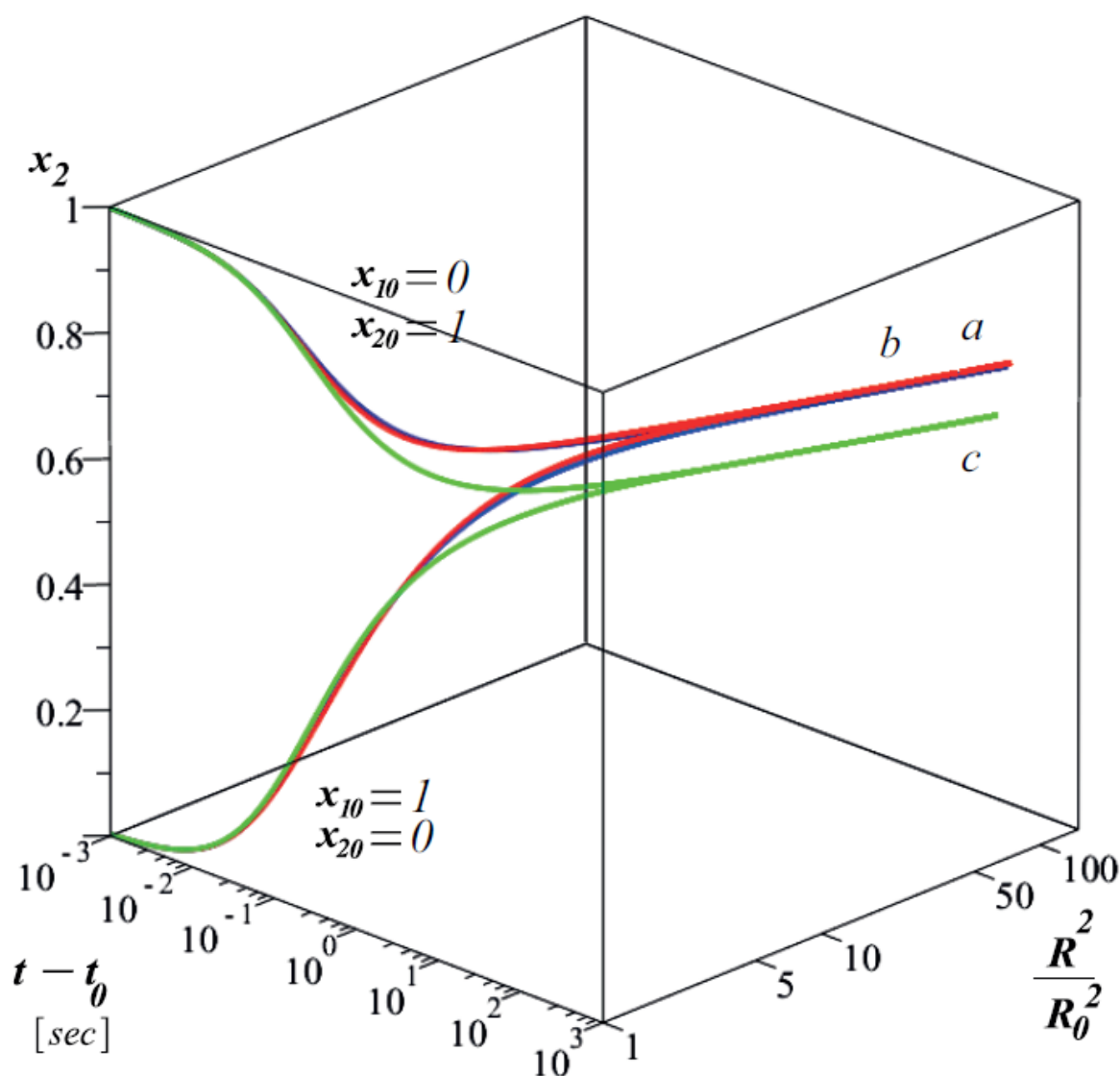


Рис.4.8 Молярная концентрация второго компонента x_2 как функция времени и относительного квадрата радиуса капли при конденсации серной кислоты($i=1$), азотной кислоты($i=2$) и воды($i=3$), вычисленная при $T_0 = 253\text{K}$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$, $\zeta_1 = 10, \zeta_2 = 1$, $\zeta_2 = -0.3$ согласно (3.108) и (3.109). Здесь (a) – изотермический и идеальный случай, (b) – неизотермический и идеальный случай, (c) - неизотермический и неидеальный случай.

Рис.4.8 демонстрирует эволюцию концентрации азотной кислоты, стационарные значения концентрации у кислоты больше, чем у воды

$x_{2st} = 0.69$ (a), 0.7 (b), 0.61 (c), что является следствием разницы в пересыщениях паров. Азотная кислота в рассмотренных случаях конденсируется в капли, так как её пар всегда является пересыщенным по отношению к раствору в капле, и, несмотря на по-прежнему большую разницу между потоками воды и серной кислоты, поток азотной кислоты сравним по величине с оттоком воды, поэтому капля растет без какого-либо уменьшения радиуса, даже если один из паров является недосыщенным. Также на рис.4.7-4.8 продемонстрировано, что капля, изначально содержащая тройную смесь H_2SO_4 , HNO_3 и H_2O , эволюционирует так, что в стационарном режиме содержит практически уже только бинарную смесь HNO_3 и H_2O . Этот результат воспроизводит явление природы - полярные стратосферные облака содержат капельки, состоящие только из азотной кислоты и воды. Тем не менее, серная кислота вносит значительный вклад в переходной стадии нагрева капли, как показано на рис.4.9. Можно заметить, что капля, изначально состоящая только из серной кислоты, быстро нагревается и далее с поступлением азотной кислоты и воды начинает релаксировать к стационарной температуре $\Delta T_{dst} = 9.3 \cdot 10^{-3}$ К (b), $1.5 \cdot 10^{-2}$ К (c), температура капли хоть и превышает температуру окружающей среды, но не существенно.

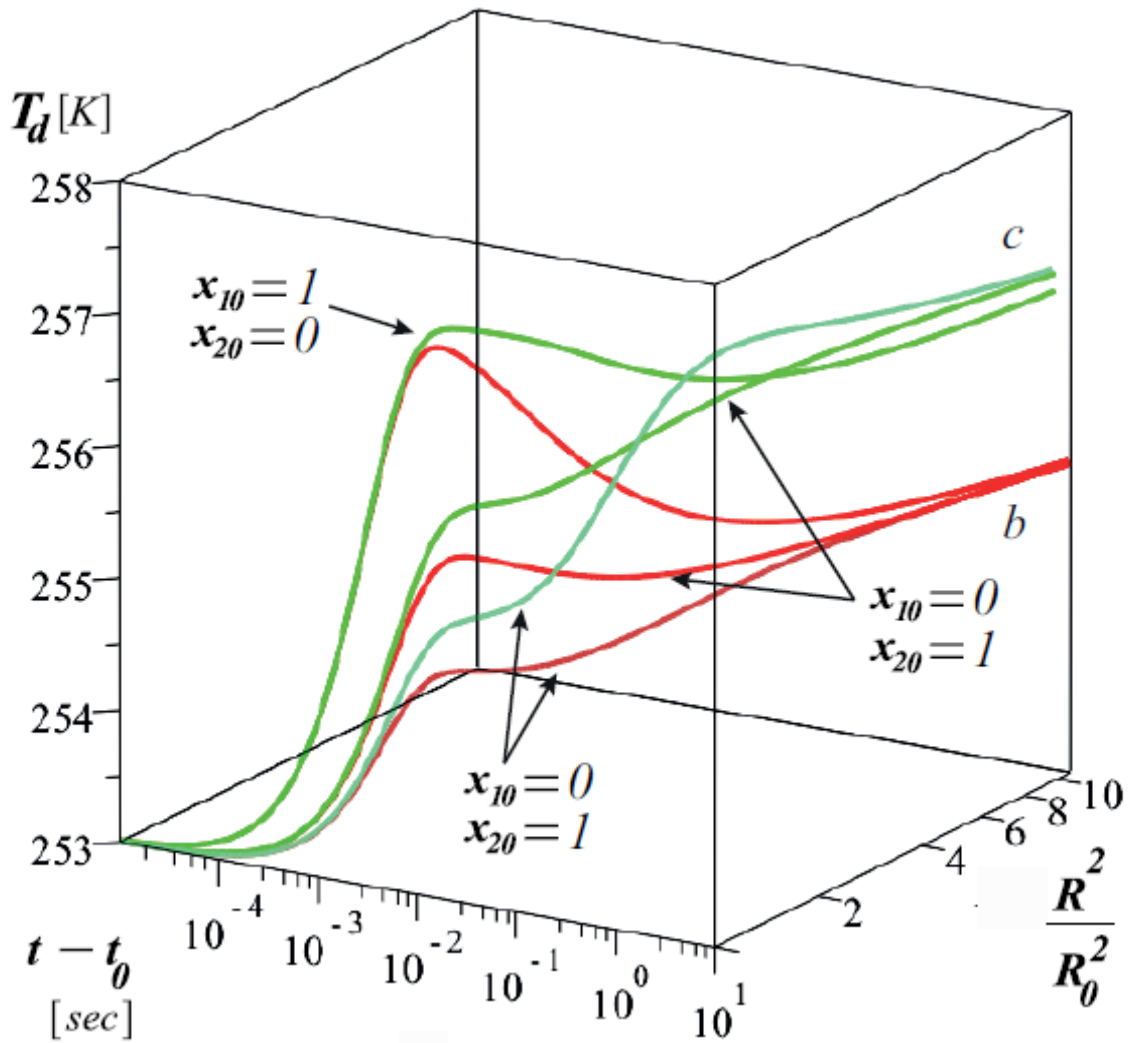


Рис.4.9 Температура капли T_d как функция времени и относительного квадрата радиуса капли при конденсации серной кислоты($i=1$), азотной кислоты($i=2$) и воды($i=3$), вычисленная при $T_0 = 253\text{K}$, $R_0 = 10^{-3}\text{см}$, $\zeta_1 = 10$, $\zeta_2 = 1$, $\zeta_3 = -0.3$ согласно (3.107) и (3.108). Здесь (b) – неизотермический и идеальный случай, (c) - неизотермический и неидеальный случай.

В этой главе, используя упрощенную систему, описывающую эволюцию радиуса, состава и температуры многокомпонентной капли, которая может расти или испаряться в смеси паров и газа-носителя, мы провели численное моделирование систем, близким к реальным с использованием различных физико-химических приближений и моделей.

Была продемонстрирована возможность немонотонного роста радиуса капли не только в случае большого различия в давлениях насыщенных паров, как при конденсации серной кислоты и воды, но и немонотонное поведение, происходящее из-за сильного роста температуры и различия молекулярных размеров при конденсации этанола и воды. Также была продемонстрирована возможность большого нагрева капли в конденсации этанола и вода и в другом случае для капли серной кислоты и воды на небольшом промежутке времени. Эффект, когда тройная капля переходит в бинарную был продемонстрирован при конденсации серной кислоты, азотной кислоты и воды в капли. При этом отмечено, что эволюция радиуса, температуры и состава происходит похожим образом в ситуации с изотермической конденсацией и идеальным раствором в капле, неизотермической конденсацией и неидеальным раствором, отличаясь лишь во временных масштабах и стационарных значениях.

Заключение

В данной работе построено теоретическое описание нестационарной эволюции во времени размера эволюция размера, состава и температуры сферической свободноподвешенной микрокапли во времени при произвольных начальных условиях. Основные результаты сформулированы в 5 пунктах и представлены ниже:

1. Построено аналитическое решение задачи для изотермического роста или испарения бинарной капли в диффузионном режиме в атмосфере двух конденсирующихся паров и неконденсирующегося газа-носителя. Отмечена возможность немонотонного роста и указаны необходимые для его возникновения условия на основе выражений для стационарных значений скорости роста и концентрации капли.

2. Получена замкнутая система уравнений для размера, температуры и состава бинарной капли, неизотермически растущей или испаряющейся в диффузионном или свободно-молекулярном режиме в квазистационарных условиях. В приближении идеального раствора численно продемонстрирована возможность немонотонного роста капли для различных отношений концентраций насыщенных паров.

3. Построена система взаимосвязанных уравнений определяющих эволюцию размера, температуры и состава свободной сферической многокомпонентной капли во времени, учитывающая различные режимы роста капли – диффузионный или свободно-молекулярный, наличие

перекрестных эффектов диффузии и теплопроводности, стефановское течение и неидеальность раствора внутри капли. Эта система определяет искомые радиус, температуру капли и концентрации в капле как функции времени при произвольных начальных условиях (начальных размере и температуре капли и концентрациях раствора в капле). В качестве важного для практики частного случая мы получили замкнутую систему уравнений для эволюции капель в случае малых примесей паров в газовой среде паров. Данное исследование позволяет предсказывать не только стационарные значения концентраций, температуры капли и скорости ее роста или испарения с учётом различных, ранее не учитывавшихся эффектов, но и проследить выход концентраций, скорости роста и температуры капли на эти стационарные значения.

4. Найдены соотношения для стационарных значений радиуса, температуры и состава капли при произвольном числе компонентов в системе.

5. В численных расчетах были исследованы влияние пересыщений и свойств конденсирующихся компонентов на температуру капли, состав и радиус для реальных бинарных и трехкомпонентной систем. Была отмечена возможность существенно немонотонного поведения радиуса капли при конденсации паров серной кислоты и воды, вследствие большой разницы в давлениях насыщенных паров, что приводит к существенной разнице в диффузионных потоках. Также немонотонность радиуса капли была

продемонстрирована как следствие большого нагрева капли при существенном различии размеров молекул.

Благодарности

Автор диссертации благодарит профессора Щёкина Александра Кимовича за научное руководство, терпение, неоценимую помощь в ходе выполнения настоящей работы и в подготовке и представлении её к защите.

Автор выражает благодарность профессору Кучме Анатолию Евдокимовичу за плодотворное сотрудничество, а также благодарит преподавателей и сотрудников кафедры статистической физики Санкт-Петербургского Государственного Университета. Кроме того, автор благодарит своих родителей и друзей за участие и моральную поддержку.

Список литературы

1. *Fuchs, N.A.* Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media / N.A Fuchs // *London: Pergamon.* 1959.
2. *Райст, П.* Аэрозоли. Введение в теорию // М.: Мир.1987.
3. *Seinfeld, J. H.* Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change / J.H.Seinfeld, S.N.Pandis // *J. Wiley.* New York. 2006. 2nd edition.
4. *Pruppacher, H.R.* Microphysics of Clouds and Precipitation / H.R.Pruppacher, J.D.Klett // Springer. 2010.
5. *Newbold, F.R.* A model for evaporation of a multicomponent droplet / F.R.Newbold, N.R.Amundson // *AIChE J.* 1973. Vol.19. P.22.
6. *Kulmala, M.* An Analytical Expression For the Rate of Binary Condensational Particle Growth / M.Kulmala, T.Vesala, P.E.Wagner // *Proc. Royal Soc. London A.* 1993. Vol.441. P.589.
7. *Vesala, T.* Comparisons of Uncoupled, Film Theoretical and Exact Solutions for Binary Droplet Evaporation and Condensation / T.Vesala, M.Kulmala // *Physica A.* 1993. Vol.192. P. 107.
8. *Vesala, T.* Models for condensational growth and evaporation of binary aerosol particles / T.Vesala, M.Kulmala, R.Rudolf, A.Vrtala, P.E.Wagner // *J.Aerosol Sci.* 1997. Vol. 28. P. 565.
9. *Mattila, T.* On the condensational growth of a multicomponent droplet / T.Mattila, M.Kulmala, T.Vesala // *J. Aerosol Sci.* 1997. Vol.28. P.553.

10. Qu, X. Non-isothermal droplet evaporation and condensation in the near-continuum regime / X.Qu, E.J.Davis, B.D.Swanson // *J. Aerosol Sci.* 2001. Vol.32, P.1315.
11. Kosuge, S. Slow evaporation and condensation on a spherical droplet in the presence of a noncondensable gas / S.Kosuge, K.Aoki, M.Hatano // *Phys. Fluids*. 2010. Vol.22. P. 067101.
12. Holyst, R. Heat transfer at the nanoscale: evaporation of nanodroplets / R.Holyst, M.Litniewski // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol.100. P.055701.
13. Kang, S. W. Analysis of condensation droplet growth in rarefied and continuum environments // *AIAA Journal*. 1967. Vol.5. P.1288.
14. Волков, Ф.Г. Тепловая и диффузионная релаксация испаряющейся капли с внутренним тепловыделением / Ф.Г.Волков, А.М.Головин // *Прикладная механика и техническая физика*. 1970. Vol.1.P.78.
15. Kotake, S. Evaporation and combustion of a fuel droplet / S.Kotake, T.Okazaki., / *Int. J. Heat MassTransfer*. 1969. Vol.12. P.595.
16. Chang, R. Interfacial conditions and evaporation rates of a liquid drop. / R.Chang, E.J.Davis // *J. Colloid Interface Sci.*1974. Vol.47. P.65.
17. Kuni, F.M. The laws of establishing stationary composition in a droplet condensing in a binary vapor–gas environment / F.M.Kuni, A.A. Lezova, A.K. Shchekin // *Physica A*. 2009. Vol. 388. P.3728.

18. Куни, Ф.М. Степенные законы установления стационарной концентрации бинарного раствора в капле при ее росте в парогазовой среде / Ф.М.Куни, А.А.Лезова // *Коллоидный журнал*. 2009. Vol.71:4. P.563.
19. Kuchma, A.E. Simultaneous establishing of stationary growth rate and composition of supercritical droplets at isothermal binary condensation in the diffusion-controlled regime / / A.E.Kuchma, A.K. Shchekin, F.M. Kuni // *Physica A*. 2011. Vol. 390. P. 3308.
20. Кучма, А.Е. Динамика изменения размера и состава закритической капли при бинарной конденсации / А.Е.Кучма, А.К.Щёкин, Ф.М.Куни // *Коллоидный журнал* . 2011. Vol.72. P.215.
21. Щёкин, А.К. Тепловые эффекты при стационарной бинарной конденсации паров в закритическую каплю / А.К.Щёкин, Ф.М. Куни, А.А. Лезова // *Коллоидный журнал*. 2011. Vol.73:3. P.392.
22. Kuchma, A.E. Self-Similar Regime of Diffusion Growth of a Droplet in a Vapor-Gas Medium with Allowance for Stefan's Flow / A.E.Kuchma, A.K. Shchekin // *Nucleation Theory and Applications*. Dubna. 2011. P. 203.
23. Кучма, А.Е., Автомоделный режим роста капли при учете стефановского течения и зависимости коэффициента диффузии от состава парогазовой среды / А.Е.Кучма, А.К.Щёкин // *Коллоидный журнал* . 2012. Vol.74: 2. P.231.
24. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике // М:Интеллект 4-е издание. 2008.

25. *Torres, D.J.* A discrete multicomponent fuel model / D.J.Torres, P.J.O'Rourke, A.A.Amsden // *Atomization and Sprays*. 2003. Vol.13. P.131.
26. *Smith, J.M.* Introduction to chemical engineering thermodynamics / J.M.Smith, H.C.Van Ness, M.M.Abbot // *The McGraw-Hill Companies, Inc.* 2001. 6th edition.
27. *Sirignano, W.A.* Fluid Dynamics and Transport of Droplet and Sprays // *Cambridge University Press*. 2000.
28. *Xue, H.* Experimental studies of droplet evaporation kinetics: validation of models for binary and ternary aqueous solutions / H.Xue, A.M.Moyle, N.Magee, J.Y.Harrington, D.Lamb // *J. Atmos. Sci.* 2005. Vol. 62. P. 4310.
29. *Russell, A.G.* Verification of a Mathematical Model for Aerosol Nitrate and Nitric Acid Formation and Its Use for Control Measure Evaluation / A.G.Russell, G.R.Cass // *Atmospheric Environment*. 1986.Vol.20. P.2011.
30. *Zhang, K.M.* Modeling urban and regional aerosols - Development of the UCD Aerosol Module and implementation in CMAQ model / K.M. Zhang, A.S. Wexler // *Atmospheric Environment*. 2008. Vol.42. P.3166.
31. *Rosenfeld, D.* Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution// *Science*. 2000. Vol.287. P.1793.
32. *Feingold, G.* Cloud processing of aerosol as modeled by a large eddy simulation with coupled microphysics and aqueous chemistry / G.Feingold, S.M.Kreidenweis // *J. Geophys. Res.* 2002. Vol.107. P.4687.

33. *Seto, J.* Artificial cloud seeding using liquid carbon dioxide: comparisons of experimental data and numerical analyses / J.Seto, K.Tomine, K.Wakimizu, K.Nishiyama // *J. Appl. Meteor. Climatol.* 2011. Vol.50. P.1417.
34. *Sazhin, S. S.* Modelling of heating, evaporation and ignition of fuel droplets: combined analytical, asymptotic and numerical analysis // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2005. Vol.22. P. 174.
35. *Sazhin, S. S.* Multi-component droplet heating and evaporation: numerical simulation versus experimental data / S.S.Sazhin, A.E.Elwardany, P.A.Krutitskii, V.Depredurand, G.Castanet, F.Lemoine, E.M.Sazhina, M.R.Heikal // *Int. J. Therm. Sci.* 2011. Vol.50. P.1164.
36. *Fisenko, S.P.* Evaporative cooling of micron-sized droplets in a low-pressure aerosol reactor / S.P.Fisenko, W.N.Wang, I.W.Lenggoro, K. Okuyama // *Chem. Eng. Sci.* 2006. Vol.61. P.6029.
37. *Iskandar, F.* Simple synthesis of GaN nanoparticles from gallium nitrate and ammonia aqueous solution under a flow of ammonia gas / F.Iskandar, T.Ogi, K.Okuyama // *Mater. Lett.* 2006. Vol.60. P.73.
38. *Devarakonda, V.* / V.Devarakonda , A.K.Ray // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2000. Vol.221. P.104.
39. *Davis, E.J.* A history of single aerosol particle levitation // *Aerosol Sci. Technol.* 1997. Vol.26. P. 212.

40. *Yarin, A.L.* Evaporation of acoustically levitated droplets of binary liquid mixtures / A.L.Yarin, G.Brenn, D.Rensink // *Int. J. Heat Fluid Flow*. 2002. Vol. 23. P.471.
41. *Brenn, G.* Evaporation of acoustically levitated multi-component liquid droplets / G.Brenn, L.J.Deviprasath, F.Durst, C.Fink // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2007. Vol.50. P.5073.
42. *Lim, E.W.C.* Experimental and Computational Studies of Liquid Aerosol Evaporation / E.W.C. Lim, S.H.Koh, L.K.Lim, S.H.Ore, B.K.Tay, Y.Ma, C.-H.Wang // *Journal of Aerosol Science*. 2008. Vol. 39. P. 618.
43. *Ландау, Л.Д.* Теоретическая физика, том VI, Гидродинамика / Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц // М.: Наука. 1986. 3-е изд.
44. *Берд, Р.* Явления переноса / Р.Берд, В.Стюарт, Е.Лайтфут // М.: Химия. 1974.
45. *Гиршфельдер, Дж.* Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж.Гиршфельдер, Ч.Кертисс, Р.Берд //, М.:Изд-во Иностранной литературы. 1961.
46. *Liley, P.E.* Physical and Chemical Data. Section 2 / P.E.Liley, G.H.Thomson, D.G. Friend, T.E.Daubert, E.Buck // McGraw-Hill Companies, Inc. 1999.
47. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* / D.W.Green, R.H.Perry // McGraw-Hill eBooks. 2008. 8th edition.

48. *Taleb, D.-E.* Vapor pressures in the ternary system water-nitric acid-sulphuric acid at low temperature: A reexamination / D.-E.Taleb, J.-L.Ponche, P.Mirabel // *J.Geophys.Res.* 1996. Vol.101. P. 25,967.
49. *Jaeger-Voirol, A.* Vapor pressures in the ternary system water-nitric acid-sulfuric acid at low temperatures / A.Jaeger-Voirol, J.L.Ponche, P.Mirabel // *Journal of Geophysical Research.* 1990.Vol.95.