

Установление стационарного режима бинарной конденсации в приближении идеального раствора

Работу выполнил: Бланк И. А

Научный руководитель: проф. Кучма А.Е

Цель работы

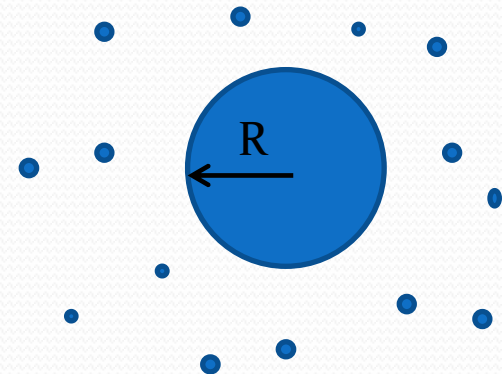
- Изучение закономерностей эволюции размера и состава капель при диффузионном режиме конденсации в приближении идеального раствора

Ранее установленные в других работах результаты

- В [1] численно установлена релаксация капли к стационарному составу
- Аналитически найдены значения стационарных концентраций [1]
- Найдены аналитически законы релаксации состава в предположении, что рост капель можно считать стационарным [3-5]
- В [6] установлены общие квадратурные соотношения, описывающие эволюцию состава и размера капли.

1. Общее решение задачи об эволюции размера и состава капли при диффузионном режиме конденсации

Следуя [6] мы рассматриваем парогазовую смесь из двух конденсирующихся паров и пассивного газа. В эту атмосферу помещается капля существенно закритического размера с некоторой концентрацией раствора. Вследствие наличия большого количества пассивного газа пренебрегаем стефановским течением парогазовой смеси и считаем процесс конденсации изотермическим. Пренебрегаем также взаимным влиянием диффузионных потоков. В этой смеси при заданных количествах паров рассматриваем каплю радиуса R .



Полное число молекул в капле $n = n_1 + n_2$

Относительная концентрация i-го компонента $x_i = n_i/n$

Объемная концентрация i-го компонента $c_i = \frac{n_i}{V}$

$$V = 4\pi R^3/3 \quad V = n_1 v_1 + n_2 v_2$$

Где v_1, v_2 - парциальные объемы молекул компонентов

Тогда, верны также следующие соотношения

$$x_i = \frac{c_i}{c_1 + c_2} \quad c_1 v_1 + c_2 v_2 = 1 \quad (1.1)$$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (1.2)$$

Эволюция числа частиц в капле описывается уравнением

$$\frac{dn_i}{dt} = 4\pi R^2 j_i, \text{ где } j_i = \frac{D_i}{R} (\rho_{io} - \rho_{i\infty}(x_i)) - \text{плотность}$$

потока i -го компонента через поверхность капли

ρ_{io} - объемная концентрация молекул пара i -го сорта на бесконечном удалении от капли

$\rho_{i\infty}(x_i)$ - объемная концентрация насыщенного пара i -го сорта вблизи плоской границы раствора с относительной концентрацией x_i

Можно переписать уравнение для объемной концентрации

$$\dot{c}_i + 3 \frac{\dot{R}}{R} c_i = 3 \frac{D_i}{R^2} (\rho_{io} - \rho_{i\infty}(x_i)) \quad (1.3)$$

При $c_i = c_{is} = \text{const}$ имеем соотношение

$$(R\dot{R})_s = \frac{D_i(\rho_{io} - \rho_{i\infty}(x_{1s}))}{c_{is}} \equiv \frac{\beta^2}{2} \quad (1.4)$$

Из (1.4) следует соотношение, по которому можно искать значения стационарной концентрации в растворе

$$\frac{D_1(\rho_{10} - \rho_{1\infty}(x_{1s}))}{D_2(\rho_{20} - \rho_{2\infty}(x_{2s}))} = \frac{c_{1s}}{c_{2s}} = \frac{x_{1s}}{1 - x_{1s}} \quad (1.5)$$

Интегрируя (1.4) получим закон роста капли при стационарном составе

$$R_s^2(t) = R_0^2 + \beta^2(t - t_0) \quad (1.6)$$

Можно в (1.3) воспользоваться соотношением

$$\dot{c}_i = 2 \frac{dc_i}{dR^2} R \dot{R}$$

И затем рассмотреть уравнение (1.3) в такой переменной

$$\Delta c_1 = c_1 - c_{1s}$$

Тогда, с использованием соотношений (1.1), (1.4), (1.5) можно получить уравнение

$$\frac{d\Delta c_1}{dR^2} + \frac{3}{2R^2} [1 + \Phi(\Delta c_1)] \quad (1.7)$$

а также выполнено соотношение

$$R\dot{R} = (R\dot{R})_s + \Psi(\Delta c_1) \quad (1.8)$$

Введены обозначения

$$\Psi(\Delta c_1) = D_1 v_1 (\rho_{1\infty}(x_{1s}) - \rho_{1\infty}(x_1)) + D_2 v_2 (\rho_{2\infty}(x_{2s}) - \rho_{2\infty}(x_2)) \quad \Psi(0) = 0$$

$$\Phi(\Delta c_1) = \frac{v_2}{R\dot{R}\Delta c_1} \{D_1 c_{2s} [\rho_{1\infty}(x_1) - \rho_{1\infty}(x_{1s})] - D_2 c_{1s} [\rho_{2\infty}(x_2) - \rho_{2\infty}(x_{2s})]\}$$

Полученная система (1.7), (1.8) описывает эволюцию состава и размера капли. Относительные концентрации выражены, как

$$x_1 = \frac{\Delta c_1 v_2 + c_{1s} v_2}{1 + c_{1s}(v_2 - v_1) + \Delta c_1(v_2 - v_1)} \quad x_2 = \frac{1 - \Delta c_1 v_2 - c_{1s} v_2}{1 + c_{1s}(v_2 - v_1) + \Delta c_1(v_2 - v_1)}$$

Интегрированием (1.7), (1.8) можем получить соотношения

$$R^2 = R_0^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \int_{\Delta c_1(R_0^2)}^{\Delta c_1(R^2)} \frac{dy}{y(1 + \Phi(y))} \right] \quad (1.9)$$

$$R^2(t) = R_0^2 + \beta^2(t - t_0) + 2 \int_{t_0}^t dt' \Psi(\Delta c_1(t')) \quad (1.10)$$

$$t - t_0 = -\frac{2R_0^2}{3} \int_{\Delta c_1(t_0)}^{\Delta c_1(t)} \frac{d\Delta c_1}{\Delta c_1} \frac{\exp \left\{ -\frac{2}{3} \int_{\Delta c_1(t_0)}^{\Delta c_1} \frac{dy}{y(1 + \Phi(y))} \right\}}{[\beta^2 + 2\Psi(\Delta c_1)][1 + \Phi(\Delta c_1)]} \quad (1.11)$$

Соотношения (1.9), (1.11) и (1.10), (1.11) попарно полностью описывают эволюцию состава и размера капли, растущей в диффузионном режиме при произвольных начальном размере и составе капли.

Поскольку функции $\rho_{i\infty}(x)$ монотонно возрастающие, имеет место неравенство

$$\Phi(\Delta c_1) > 0$$

И тогда из (1.7) или (1.9) видно, что для растущей капли величина Δc_1 монотонно стремится к нулю по мере роста капли, причем быстрее, чем $1/R^3$

2. Эволюция капель в приближении идеального раствора

Для выполнения конкретных расчетов нужно указать конкретный вид зависимости $\rho_{i\infty}(x)$. Простейшим примером таковой является приближение идеального раствора

$$\rho_{i\infty}(x_i) = x_i \rho_{i\infty}(1), \quad (2.1)$$

Зависимость $\Psi(\Delta c_1)$, $\Phi(\Delta c_1)$ от относительных концентраций представится в виде зависимости от $x_i - x_{is}$. Также из (1.2), (1.1) верны соотношения

$$x_1 - x_{1s} = -(x_2 - x_{2s}) \quad (2.2)$$

$$x_1 - x_{1s} = \frac{\Delta c_1}{(c_{1s} + c_{2s})[v_2(c_{1s} + c_{2s}) + (v_2 - v_1)\Delta c_1]} \quad (2.3)$$

Из (2.1), (2.2), (2.3) получаем

$$R\dot{R} = (R\dot{R})_s + \frac{\Delta c_1 [D_2 v_2 \rho_{2\infty}(1) - D_1 v_1 \rho_{1\infty}(1)]}{(c_{1s} + c_{2s})[v_2(c_{1s} + c_{2s}) + (v_2 - v_1)\Delta c_1]} \quad (2.4)$$

$$\Psi(\Delta c_1) = \frac{\Delta c_1 [D_2 v_2 \rho_{2\infty}(1) - D_1 v_1 \rho_{1\infty}(1)]}{(c_{1s} + c_{2s})[v_2(c_{1s} + c_{2s}) + (v_2 - v_1)\Delta c_1]} \quad (2.5)$$

$$\Phi(\Delta c_1) = \frac{\Phi(0)}{1 + a\Delta c_1} \quad \Phi(0) = \frac{D_1 c_{2s} \rho_{1\infty}(1) + D_2 c_{1s} \rho_{2\infty}(1)}{(R\dot{R})_s (c_{1s} + c_{2s})^2} \quad (2.6)$$

$$a = \frac{(R\dot{R})_s (c_{1s} + c_{2s})(v_2 - v_1) + D_2 v_2 \rho_{2\infty}(1) - D_1 v_1 \rho_{1\infty}(1)}{(R\dot{R})_s (c_{1s} + c_{2s})^2 v_2}$$

Используем (2.6) в (1.9). Можно явно вычислить интеграл в (1.9)

$$\frac{R^2}{R_0^2} = \left| \frac{\Delta c_1(R_0^2)}{\Delta c_1(R^2)} \right|^{\frac{2}{3(1+\Phi(0))}} \times \left| \frac{1 + \Phi(0) + a\Delta c_1(R_0^2)}{1 + \Phi(0) + a\Delta c_1(R^2)} \right|^{\frac{2\Phi(0)}{3(1+\Phi(0))}} \quad (2.7)$$

Также можно видеть, что (2.4) можно переписать в виде

$$\dot{R}R = \frac{(R\dot{R})_s(1 + a\Delta c_1)}{1 + b\Delta c_1} = \frac{1}{2} \frac{\beta^2(1 + a\Delta c_1)}{1 + b\Delta c_1} \quad b \equiv \frac{v_2 - v_1}{v_2(c_{1s} + c_{2s})} \quad (2.8)$$

Из (2.8) видно, что рост капли может быть немонотонным, поскольку скорость роста $\dot{R}$ при $\Delta c_1 = -1/a$ обращается в ноль.

Учтем (2.7) и (2.8) в подынтегральном выражении (1.11), получим

$$\begin{aligned}
 t - t_0 = & \quad (2.9) \\
 = & -\frac{2R_0^2}{3} \int_{\Delta c_1(t_0)}^{\Delta c_1(t)} \frac{d\Delta c_1 (1 + b\Delta c_1)}{\Delta c_1} \frac{\left| \frac{\Delta c_1(R_0^2)}{\Delta c_1(R^2)} \right|^{\frac{2}{3(1+\Phi(0))}} \times \left| \frac{1 + \Phi(0) + a\Delta c_1(R_0^2)}{1 + \Phi(0) + a\Delta c_1(R^2)} \right|^{\frac{2\Phi(0)}{3(1+\Phi(0))}}}{[\beta^2(1 + a\Delta c_1 + \Phi(0))]}
 \end{aligned}$$

Соотношение (2.9) дает зависимость состава капли от времени, и вместе с (2.7) полностью описывает эволюцию размера и состава капли. Зависимость радиуса капли от времени не заданную явно, можно рассматривать как параметрическую, где параметром служит величина Δc_1 . Вычисляемая по (2.9) зависимость $\Delta c_1(t)$ при подстановке в (2.7) задает $R(t)$

(2.7), (2.9) полностью описывают эволюцию состава и размера капли в приближении идеального раствора

3. Эволюция капли находящейся в смеси конденсацирующихся паров серной кислоты и воды

Считаем пар кислоты пересыщенным, а пар воды слабо недосыщенным. Для паров серной кислоты (1) и воды (2) можно ввести следующий малый параметр

$$\varepsilon \equiv \frac{D_1 \rho_{1\infty}(1)}{D_2 \rho_{2\infty}(1)}, \quad (3.1)$$

Рассмотрим уравнение на нахождения стационарных концентраций

$$\frac{D_1 (\rho_{10} - \rho_{1\infty}(x_{1s}))}{D_2 (\rho_{20} - \rho_{2\infty}(x_{2s}))} = \frac{x_{1s}}{1 - x_{1s}} \quad (3.2)$$

Напомним, величина пересыщения пара дается

$$\zeta_i \equiv \frac{\rho_{i0} - \rho_{i\infty}(1)}{\rho_{i\infty}(1)} \quad (3.3)$$

Откуда

$$\rho_{i0} = \rho_{i\infty}(1)(1 + \zeta_i) \quad (3.4)$$

Предположим, что следующие условия выполнены совместно

$$|\zeta_2| \ll 1 \quad \varepsilon \ll 1 \quad \varepsilon \ll |\zeta_2|$$

Тогда, используя (3.4) в (3.2) можно найти приближенное выражение для стационарной концентрации кислоты

$$x_{1s} \cong -\zeta_2 \left(1 + \varepsilon \frac{(\zeta_2 + \zeta_1 + 1)(\zeta_2 + 1)}{\zeta_2^2} \right) \quad (3.5)$$

Используем следующие значения параметров

$$\rho_{2\infty}(1) = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \quad v_1 = 9 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 \quad v_2 = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3,$$

$$D_2 = 10^{-1} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \quad \varepsilon \sim 10^{-7}$$

Возьмем значения пересыщений паров

$$\zeta_1 = 5 \quad \zeta_2 = -0.01$$

Согласно предъявленным данным по (3.5) можно получить значение стационарной концентрации кислоты

$$x_{1s} = 0.010056,$$

А с учетом

$$c_{1s} = \frac{x_{1s}}{v_2 - (v_2 - v_1)x_{1s}} \quad c_{2s} = \frac{1 - x_{1s}}{v_2 - (v_2 - v_1)x_{1s}}$$

значения объемных концентраций

$$c_{1s} = 3.447 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}, \quad c_{2s} = 3.23 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$$

Тогда, можно рассчитать значение всех параметров формул (2.7), (2.9) по (2.4) (2.5), (2.6).

$$\Phi(0) = 18.62 \quad a = 5.3967 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3, \\ b = -6.12 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3, (R\dot{R})_s = 2.779 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с},$$

Рассмотрим сперва в начальный момент времени каплю чистой воды, т.е. $\Delta c_{10} = -c_{1s}$ и с . $R_0 = 10^{-4}$ см . На рисунках 1,2,3,4 произведены расчеты концентрации кислоты в капле от ее радиуса, концентрации кислоты в капле от времени, радиуса капли от времени соответственно. Как видно, зависимость размера капли от ее состава немонотонно и имеет минимум, соответствующий смене знака скорости роста капли, как это обнаруживает и показанная на рис. 4 временная зависимость радиуса капли от времени. На рис. 3 показано, что немонотонный рост капли имеет место при монотонной релаксации состава капли к стационарному.

На рис 5,6,7 показаны аналогичные расчеты для капли с начальным условием чистой кислоты, т.е. $\Delta c_{10} = 1/v_1 - c_{1s}$. Как мы видим, в этом случае все зависимости имеют монотонный характер и капля растет непрерывно не испаряясь.

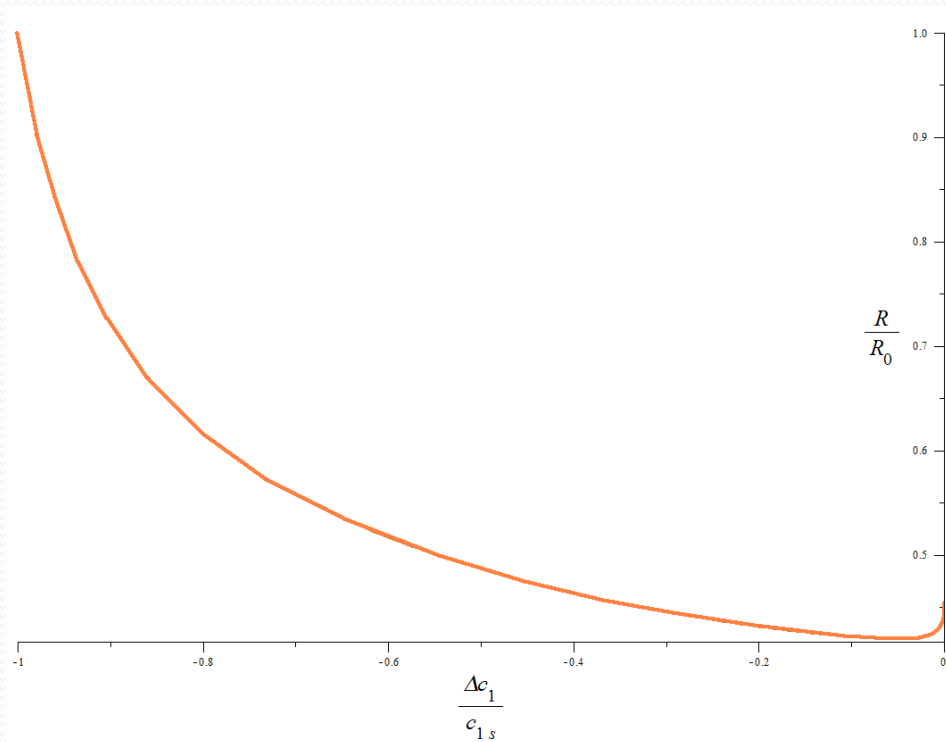


Рис.1 Расчет зависимости радиуса капли от концентрации кислоты в ней

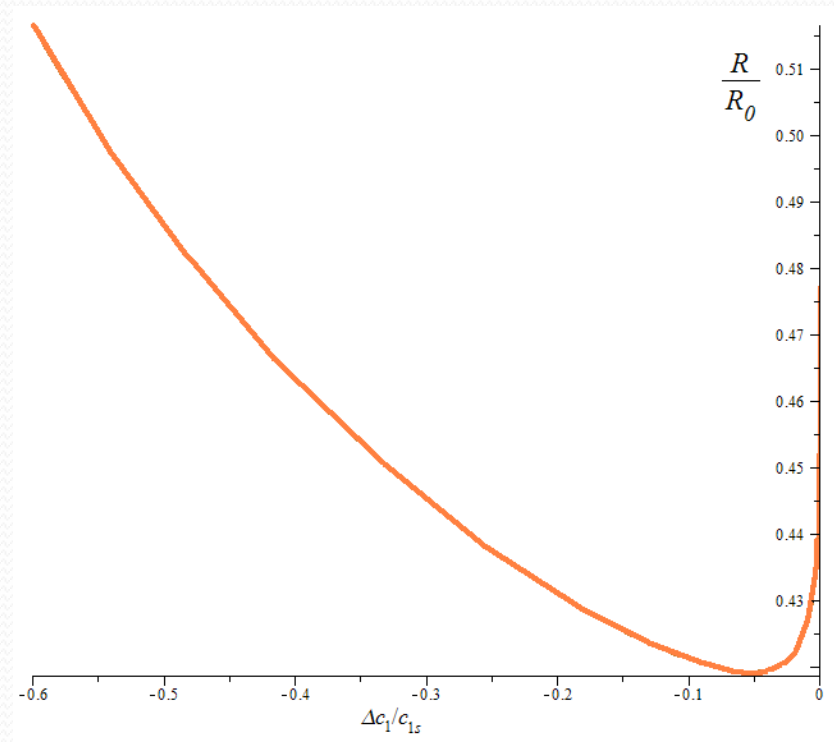


Рис.2 Расчет зависимости радиуса капли от концентрации кислоты в ней

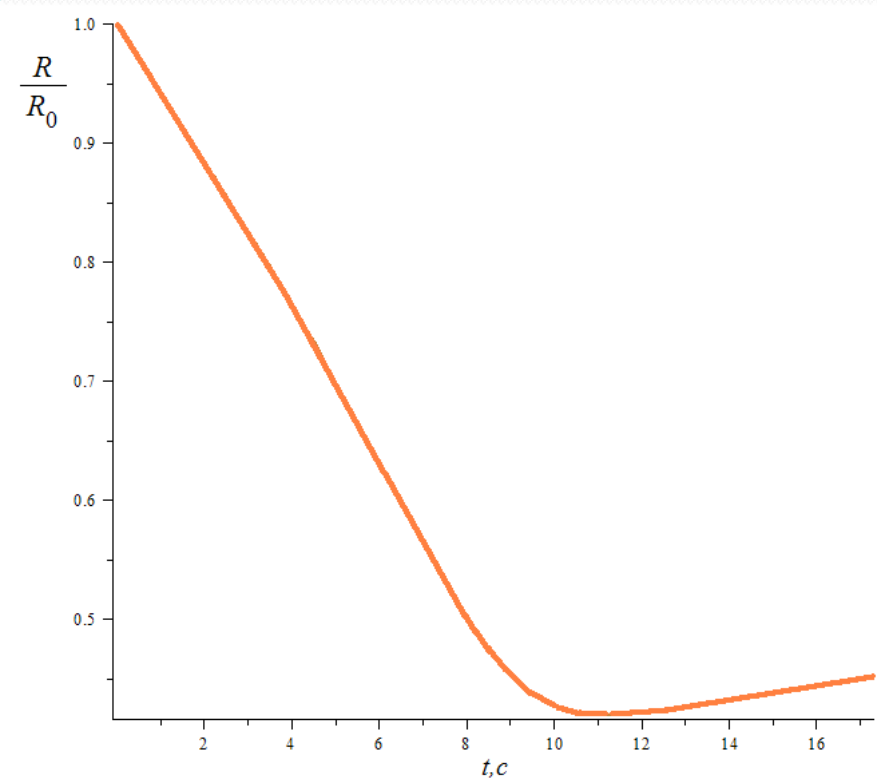


Рис.3 Расчет зависимости радиуса капли от времени

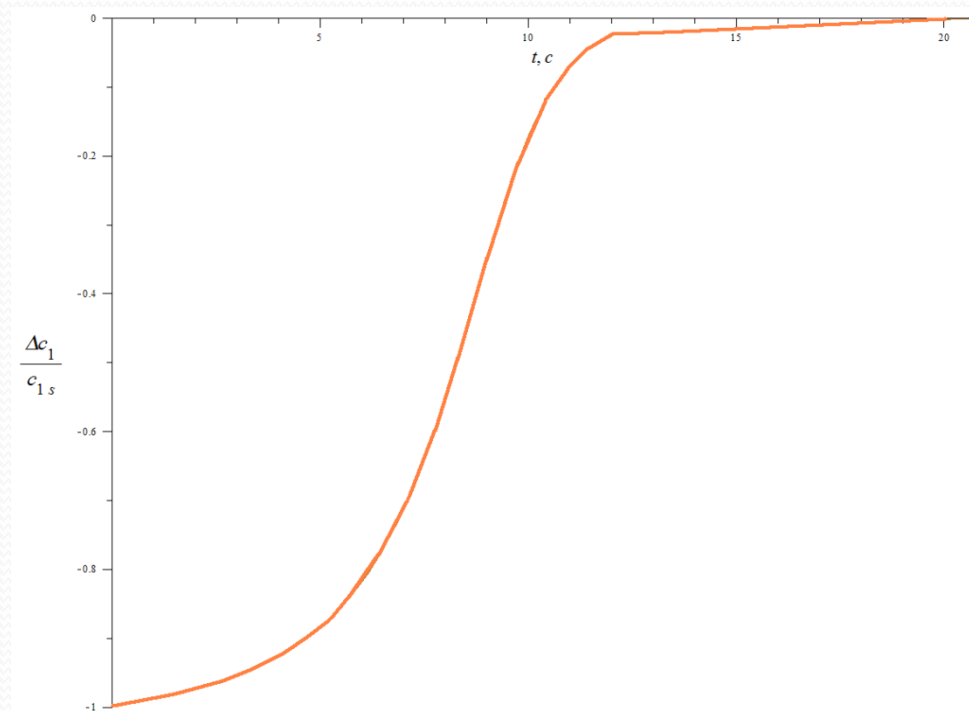


Рис.4 Расчет зависимости концентрации кислоты от времени

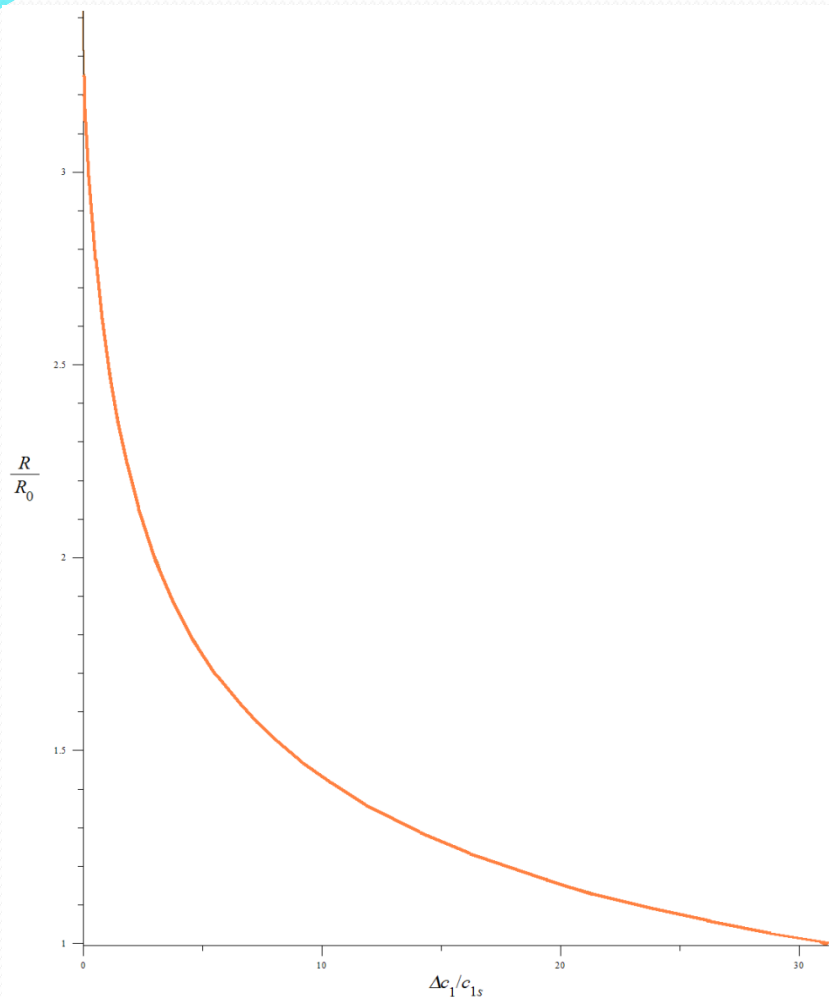


Рис.5 Расчет зависимости радиуса капли от концентрации кислоты в ней

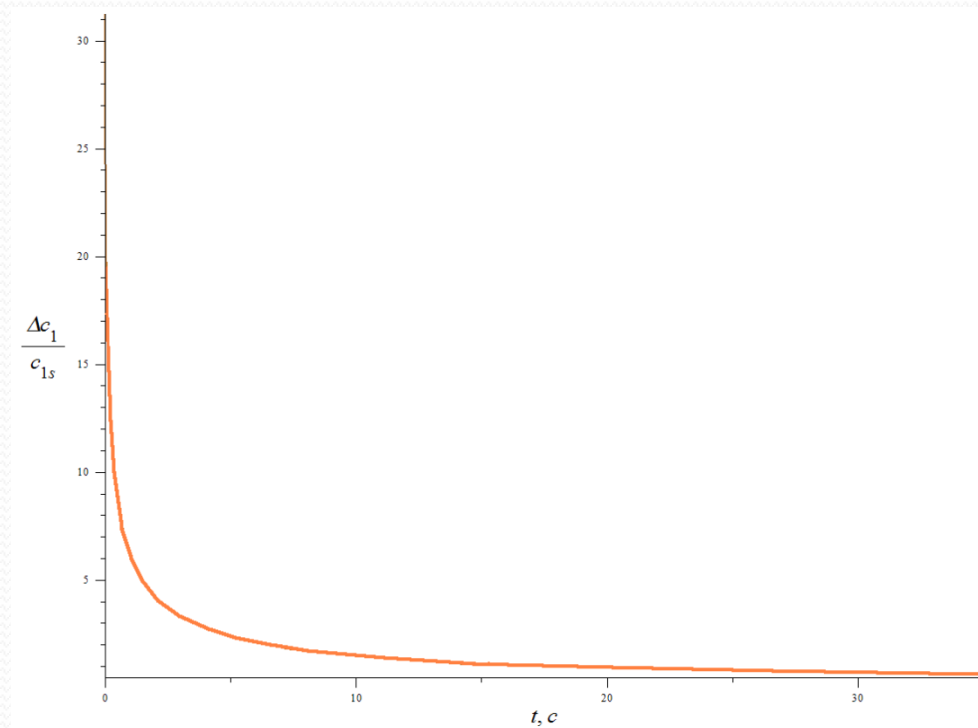


Рис.6 Расчет зависимости концентрации кислоты от времени

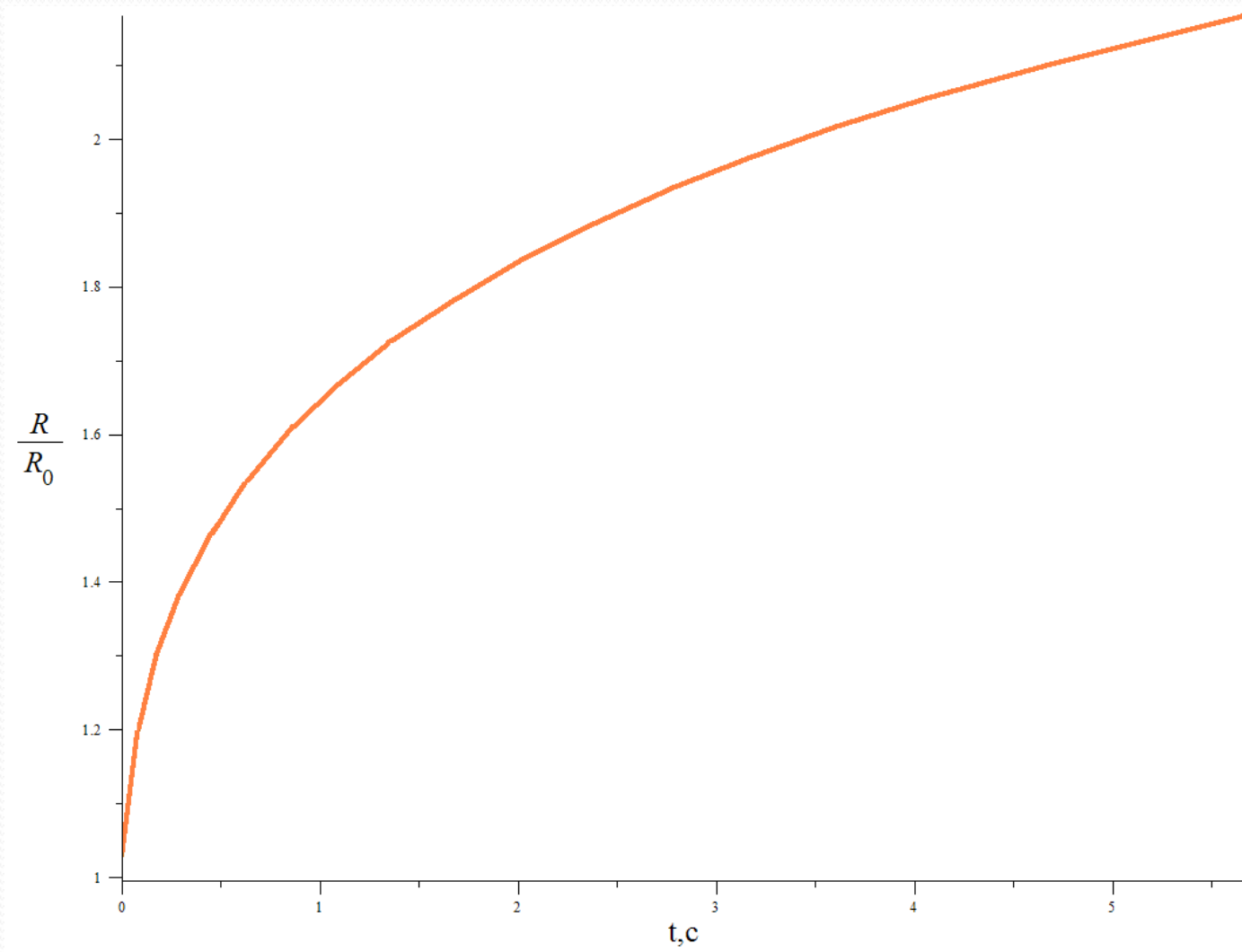


Рис.7 Расчет зависимости радиуса капли от времени

Выводы

На основе общих соотношений получены конкретные выражения, описывающие динамику роста и состава капли в приближении идеального раствора при произвольных начальном составе и размере капли. Произведены расчеты эволюции капли находящейся в смеси пересыщенного пара серной кислоты и слабо недосыщенного пара воды. Расчетами показано, что при монотонной релаксации состава капли к стационарному может иметь место немонотонный рост капли. При определенном значении концентрации кислоты в капле, определяемом пересыщениями и отношением парциальных объемов молекул паров происходит смена знака скорости роста, а зависимость радиуса капли от концентрации имеет минимум.

Список литературы

- 1. M. Kulmala, T. Vesala, P.E. Wagner. An analytical expression for the rate of binary condensational particle growth// Proceedings of the Royal Society of London. Series A. 1993. V.441. P. 589–605.
- 2. T. Vesala & M. Kulmala. Comparisons of uncoupled, film theoretical and exact solutions for binary droplet evaporation and condensation// Physica A. 1993. V.192. P. 107-123.
- 3. T. Vesala, M. Kulmala, R. Rudolf, A. Vrtala, P. E. Wagner. Models for condensational growth and evaporation of binary aerosol particles// Journal of Aerosol Science. 1997. V.28. P. 565-598.
- 4. Ф.М. Куни, А.А. Лезова. Установление стационарной концентрации бинарного раствора в капле при ее росте в парогазовой среде.// Коллоидный журнал. 2009. Т.71. №4. С. 563-565.
- 5. F.M. Kuni, A.A. Lezova, A.K. Shchekin. The laws of establishing stationary composition in a droplet condensing in a binary vapor–gas environment// Physica A. 2009. V.388. P. 3728–3736.
- 6. А.Е. Кучма, А.К. Щекин, Ф.М. Куни. Динамика изменения размера и состава закритической капли при бинарной конденсации// Коллоидный журнал. 2009. Т.73. №2. С. 215-224.