

УДК 532.529.6:532.787

ДИНАМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ПРИ РАДИАЛЬНОМ ТЕЧЕНИИ РАСТВОРА ВОКРУГ СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ

С. В. Амелькин, В. Л. Мокан

Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики СО РАН,
625000 Тюмень

В приближении адсорбционного слоя и ленгмюровской кинетики адсорбции исследуется локальное изменение концентрации нейтрального разбавленного раствора при его радиальном течении вокруг сферической полости. Используются метод пограничного слоя и разложение решения в асимптотический ряд по малому параметру, представляющему собой отношение времени установления адсорбционного равновесия к времени установления стационарного диффузионного потока вокруг полости. Полученные для нулевого приближения уравнения исследованы аналитически и численно. В случае высокочастотных колебаний полости в растворе найдено решение задачи, соответствующее процессу “выпрямленной” адсорбции или “подкачки” примеси в адсорбционный слой.

Введение. Экспериментально установлено, что прохождение ударных волн или воздействие интенсивного ультразвукового поля в ряде случаев приводит к существенному сокращению индукционного периода выделения твердой фазы в пересыщенных растворах [1, 2]. Эффект резко усиливается при возбуждении в растворе кавитации: наблюдается образование большого количества пар пузырьков — микрокристалл [3]. Исследованию указанного процесса посвящен ряд теоретических работ (см., например, обзор в [3]).

В данной работе в качестве возможного механизма сокращения индукционного периода выделения твердой фазы в пересыщенных растворах рассматривается локальное изменение насыщенности раствора при радиальном течении вокруг сферической полости, моделирующей газовой пузырек. Локальное изменение насыщенности раствора обусловлено нарушением адсорбционного равновесия растворенной примеси в тонком слое на поверхности раствор — полость при радиальном течении раствора вокруг сферической полости. Под адсорбцией понимается увеличение (положительная адсорбция) или уменьшение (отрицательная адсорбция) концентрации растворенного компонента на межфазной границе, связанное с некомпенсируемым со стороны полости далекодействующим электромагнитным взаимодействием молекул примеси с растворителем. Выбор полости в качестве объекта исследования вызван необходимостью исключить влияние тепловых процессов, имеющих место при расширении, сжатии или колебаниях газового пузырька в жидкости.

Неравновесная или динамическая адсорбция на поверхности газового пузырька изучалась ранее при решении классической задачи о влиянии поверхностно-активных веществ (ПАВ) на движение газового пузырька в жидкости [4, 5]. В последнее время опубликовано несколько работ по динамической адсорбции ПАВ при росте газового пузырька в рамках исследования кинетики формирования структуры объемных пен (см., например, [6]).

Работа выполнена в рамках программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (код проекта 00-15-96157).

Однако в общей постановке (расширение, сжатие и пульсации полости) задача о динамической адсорбции ранее не рассматривалась. Полученное в настоящей работе решение задачи, соответствующее процессу “выпрямленной” адсорбции или “подкачки” примеси в адсорбционный слой при высокочастотных колебаниях полости в растворе, представляет интерес при анализе физико-химических процессов в газожидкостных средах.

Постановка задачи. Рассмотрим сферическую полость радиуса R_0 в разбавленном растворе с растворенным нейтральным компонентом S с объемной концентрацией c_0 . Компонент S адсорбируется на межфазной границе раствор — полость, так что его концентрация вокруг сферической полости изменяется по закону $c_S = c_S^{(0)}(r)$, $r \geq R_0$, где r — модуль радиус-вектора сферической системы координат, начало которой совпадает с центром полости. Характерный размер Δ толщины адсорбционного слоя, на котором функция $c_S^{(0)}(r)$ быстро убывает (или возрастает) до значения c_0 , составляет обычно величину порядка нескольких нанометров [5]. На таком размере приемлемо макроскопическое и гидродинамическое описание.

Пусть в момент времени $t = 0$ радиус полости начинает изменяться по закону $R = R(t)$. Необходимо найти распределение компонента S вокруг сферической полости в последующие моменты времени. Рассмотрим ламинарное течение идеального несжимаемого раствора вокруг сферической полости. Будем пренебрегать влиянием адсорбции на движение границы полости, вызванным изменением коэффициента поверхностного натяжения. Так как раствор разбавленный, слабые тепловые эффекты растворения и адсорбции не учитываются. Таким образом, в постановке задачи отсутствуют какие-либо источники тепла и температурное поле является однородным. Совместно с условием несжимаемости раствора это означает отсутствие неравновесных перекрестных эффектов (термо- и бародиффузии).

Основные уравнения и соотношения. В выбранной постановке задачи распределение примеси вокруг сферической полости описывается уравнением диффузии в потенциальном поле адсорбционного слоя с учетом конвективного переноса примеси радиальным течением раствора. Воспользуемся известным приближением адсорбционного слоя [5, 6], удовлетворительно согласующимся с экспериментальными данными. Для этого выделим адсорбционный слой $R \leq r \leq R + \Delta$ толщиной $\Delta \ll R$, в котором состояние примеси

определяется средней концентрацией в слое $\langle c \rangle = \Delta^{-1} R^{-2} \int_R^{R+\Delta} c_S(r) r^2 dr$. Замкнутое кинетическое уравнение для $\langle c \rangle$ следует из исходного уравнения диффузии в потенциальном поле адсорбционного слоя, если принять гипотезу “быстрого перемешивания” частиц в слое (малости производных $c_S(r)$ выше первого порядка). В результате получаем уравнение Ленгмюра [5, 6], в котором кинетические параметры α (частота перехода частиц с внешней границы внутрь слоя) и β (частота перехода частиц из слоя на внешнюю границу) выражаются через толщину слоя, коэффициент диффузии молекул примеси D и параметры потенциального поля адсорбционного слоя. Так как параметры потенциального поля адсорбционного слоя недостаточно точны, будем считать α и β феноменологическими параметрами.

Используя обменную модель Ленгмюра, уравнение для $\langle c \rangle$ легко получить из балансных соотношений для числа частиц, приходящих в адсорбционный слой и покидающих его. При этом уравнения для расширения и сжатия полости имеют разный вид в силу различного влияния течения раствора на среднюю концентрацию примеси в адсорбционном слое в этих случаях. При расширении полости имеем уравнение (без учета насыщения

адсорбционного слоя)

$$\frac{d\langle c \rangle}{dt} = -\left(\beta + 2R^{-1} \frac{dR}{dt}\right)\langle c \rangle + \left(\alpha + 2R^{-1} \frac{dR}{dt}\right)c_{\Delta}, \quad (1)$$

где c_{Δ} — концентрация примеси на внешней границе слоя. При сжатии полости имеем обычное уравнение Ленгмюра

$$\frac{d\langle c \rangle}{dt} = -\beta\langle c \rangle + \alpha c_{\Delta}. \quad (2)$$

В области значений $r \geq R + \Delta$ потенциальное поле адсорбционного слоя не действует, и уравнение для концентрации примеси c (индекс S опускаем) принимает вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{dR}{dt} \frac{R^2}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (3)$$

Граничное условие для уравнения (3) на внешней границе адсорбционного слоя следует из условия сохранения полного числа частиц в объеме. Используя уравнения (1)–(3) и учитывая быстрое уменьшение потока молекул примеси с ростом r , в случае расширения полости получаем

$$D\Delta^{-1} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R+\Delta} = -\beta\langle c \rangle + \alpha c_{\Delta},$$

в случае сжатия полости —

$$D\Delta^{-1} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R+\Delta} = -\left(\beta - 2R^{-1} \frac{dR}{dt}\right)\langle c \rangle + \left(\alpha - 2R^{-1} \frac{dR}{dt}\right)c_{\Delta}.$$

Начальные условия для уравнений (1)–(3) имеют вид

$$\langle c \rangle|_{t=0} = Ac_0, \quad c(0, r) = c_0, \quad A = \alpha\beta^{-1},$$

где A — коэффициент адсорбции.

Перейдем к безразмерным искомым величинам $x = \langle c \rangle / (Ac_0)$, $y = c/c_0$ и безразмерным переменным $t_1 = \beta t$, $\eta = r/R$, $a = R/R_0$. Введем числа Фурье $Fo_1 = D/(\beta\Delta^2)$, $Fo_2 = D/(\beta R_0^2)$ и адсорбционное число Пекле $Pe_a(t_1) = 2a^{-1} da/dt_1$, соответствующее произведению диффузионного числа Пекле Pe_d на Fo_2 . В случае расширения полости ($Pe_a > 0$) получаем систему уравнений для относительной концентрации примеси

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt_1} &= -(1 + Pe_a)x + (1 + A^{-1}Pe_a)y_{\Delta}, \\ a^2 \left[\frac{\partial y}{\partial t_1} - \frac{1}{2} Pe_a \left(\eta - \frac{1}{\eta^2} \right) \frac{\partial y}{\partial \eta} \right] &= Fo_2 \left(\frac{\partial^2 y}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \frac{\partial y}{\partial \eta} \right), \\ \sqrt{Fo_1 Fo_2} \frac{\partial y}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1+\sqrt{Fo_2}/(\sqrt{Fo_1}a)} &= Aa(y_{\Delta} - x), \quad x(0) = 1, \quad y(0, \eta) = 1. \end{aligned} \quad (4)$$

В случае сжатия полости ($Pe_a < 0$) изменяются кинетическое уравнение для x и граничное условие для y :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt_1} &= y_{\Delta} - x, \\ \sqrt{Fo_1 Fo_2} \frac{\partial y}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1+\sqrt{Fo_2}/(\sqrt{Fo_1}a)} &= Aa[-(1 - Pe_a)x + (1 - A^{-1}Pe_a)y_{\Delta}]. \end{aligned}$$

Выполним оценку параметров задачи, входящих в систему уравнений (4). Значение коэффициента адсорбции ($A > 1$ при положительной адсорбции, $A < 1$ при отрицательной адсорбции) для большинства веществ лежит в интервале $A \approx 0,5 \div 2$. Следовательно,

значения выражающихся через него коэффициентов системы уравнений (4) имеют порядок единицы. Число Фурье Fo_1 , соответствующее отношению характерного времени выхода молекулы примеси из адсорбционного слоя к характерному времени диффузии в нем, также порядка единицы. Число Фурье Fo_2 , соответствующее отношению характерного времени установления адсорбционного равновесия к характерному времени установления стационарного диффузионного потока вокруг полости, порядка величины Δ^2/R_0^2 , и, следовательно, $Fo_2 \ll 1$.

Приближение пограничного слоя. Воспользуемся малостью параметра Fo_2 при старшей производной в уравнении диффузии и введем переменную $\xi = (\eta - 1)/\sqrt{Fo_2}$. Введение этой переменной обусловлено тем, что для исследуемых интенсивных быстропротекающих процессов основное возмущение адсорбционного равновесия происходит в тонком диффузионном слое.

Решение задачи x и y будем искать в виде асимптотического ряда

$$x = x^{(0)} + \sqrt{Fo_2} x^{(1)} + \dots, \quad y = y^{(0)} + \sqrt{Fo_2} y^{(1)} + \dots$$

Тогда для нулевого приближения при условии $Pe_a \gg \sqrt{Fo_2}$ в случае расширения полости имеем уравнения

$$\begin{aligned} \frac{dx^{(0)}}{dt_1} &= -(1 + Pe_a)x^{(0)} + (1 + A^{-1}Pe_a)y_{\Delta}^{(0)}, \quad a^2 \left[\frac{\partial y^{(0)}}{\partial t_1} - \frac{3}{2} Pe_a \xi \frac{\partial y^{(0)}}{\partial \xi} \right] = \frac{\partial^2 y^{(0)}}{\partial \xi^2}, \\ \sqrt{Fo_1} \frac{\partial y^{(0)}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1/(\sqrt{Fo_1}a)} &= Aa(y_{\Delta}^{(0)} - x^{(0)}), \quad x^{(0)}(0) = 1, \quad y^{(0)}(0, \xi) = 1, \end{aligned} \quad (5)$$

в случае сжатия полости (при дополнительном условии $a \gg \sqrt{Fo_2}$) —

$$\begin{aligned} \frac{dx^{(0)}}{dt_1} &= y_{\Delta}^{(0)} - x^{(0)}, \\ \sqrt{Fo_1} \frac{\partial y^{(0)}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1/(\sqrt{Fo_1}a)} &= Aa[-(1 - Pe_a)x^{(0)} + (1 - A^{-1}Pe_a)y_{\Delta}^{(0)}]. \end{aligned} \quad (6)$$

Переходя в уравнениях (5), (6) к переменным Плессета — Цвика, известным для задачи о динамике роста парового пузырька [7]:

$$\tau = \int_0^{t_1} a^4(s) ds, \quad z = a^3 \xi,$$

в случае расширения полости получим уравнения

$$\frac{dx^{(0)}}{d\tau} = -(a^{-4} + Pe_a)x^{(0)} + (a^{-4} + A^{-1}Pe_a)y_{\Delta}^{(0)}; \quad (7)$$

$$\frac{\partial y^{(0)}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 y^{(0)}}{\partial z^2}; \quad (8)$$

$$a^2 \sqrt{Fo_1} \frac{\partial y^{(0)}}{\partial z} \Big|_{z=a^2/\sqrt{Fo_1}} = A(y_{\Delta}^{(0)} - x^{(0)}), \quad x^{(0)}(0) = 1, \quad y^{(0)}(0, z) = 1, \quad (9)$$

в случае сжатия —

$$\frac{dx^{(0)}}{d\tau} = a^{-4}(y_{\Delta}^{(0)} - x^{(0)}), \quad (10)$$

$$a^2 \sqrt{Fo_1} \frac{\partial y^{(0)}}{\partial z} \Big|_{z=a^2/\sqrt{Fo_1}} = A[-(1 - a^4 Pe_a)x^{(0)} + (1 - A^{-1}a^4 Pe_a)y_{\Delta}^{(0)}].$$

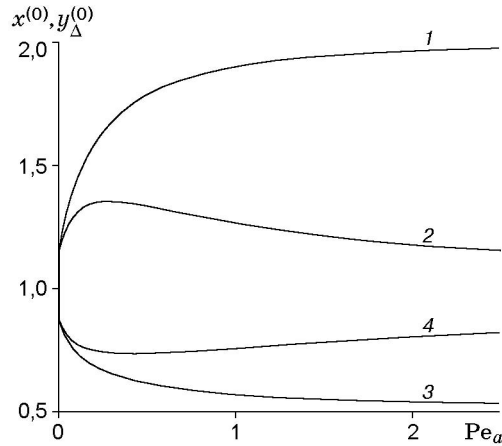


Рис. 1. Зависимости $x^{(0)}(Pe_a)$ (кривые 1, 3), $y_{\Delta}^{(0)}(Pe_a)$ (кривые 2, 4) для автомодельного решения при отрицательной (кривые 1, 2) адсорбции ($A = 0,5$, $Fo_1 = 0,25$) и положительной (кривые 3, 4) адсорбции ($A = 2$, $Fo_1 = 1$)

Автомодельное решение. При экспоненциальном расширении полости (например, на заднем фронте ударной волны) по закону $a(t_1) = \exp(Pe_a t_1/2)$ (соответственно $a(\tau) = (1 + 2Pe_a \tau)^{1/4}$, где $Pe_a > 0$ — постоянная величина) при $t_1 > Pe_a^{-1}$ задача допускает автомодельное решение вида $y^{(0)}(z, \tau) = \varphi(z/a^2)$, $y_{\Delta}^{(0)}$, $x^{(0)} = \text{const}(\tau)$. Представляя решение задачи в указанном виде, из уравнений (7), (8) и граничного условия (9) находим

$$x^{(0)} = \frac{2A^{-1}\sqrt{Fo_1}(A + Pe_a)}{\sqrt{2\pi Pe_a}(A - 1) \operatorname{erfc}(\sqrt{Pe_a/(2Fo_1)}) \exp(Pe_a/(2Fo_1)) + 2\sqrt{Fo_1}(1 + Pe_a)},$$

$$y_{\Delta}^{(0)} = \frac{2\sqrt{Fo_1}(1 + Pe_a)}{\sqrt{2\pi Pe_a}(A - 1) \operatorname{erfc}(\sqrt{Pe_a/(2Fo_1)}) \exp(Pe_a/(2Fo_1)) + 2\sqrt{Fo_1}(1 + Pe_a)},$$

где $\operatorname{erfc}(w)$ — дополнительный интеграл вероятностей.

Зависимости $x^{(0)}(Pe_a)$, $y_{\Delta}^{(0)}(Pe_a)$ приведены на рис. 1. Представляет интерес поведение величины $y_{\Delta}^{(0)}$, так как при расширении полости средняя концентрация примеси в адсорбционном слое не может быть больше (при $A < 1$) или меньше (при $A > 1$) равновесной концентрации в объеме раствора, а величина $x^{(0)}$ ограничена значением A^{-1} . Как следует из представленной аналитической зависимости и данных на рис. 1, в случае отрицательной адсорбции $y_{\Delta}^{(0)}$ вначале растет с увеличением Pe_a как $1 + (1 - A)\sqrt{\pi Pe_a/(2Fo_1)}$, а при $Pe_a > 0,25$ постепенно уменьшается до равновесного значения $y_{\Delta}^{(0)} = 1$. В случае положительной адсорбции $y_{\Delta}^{(0)}$ вначале уменьшается с ростом Pe_a как $1 - (A - 1)\sqrt{\pi Pe_a/(2Fo_1)}$, а при $Pe_a > 0,25$ постепенно увеличивается до равновесного значения $y_{\Delta}^{(0)} = 1$. Такое поведение решения при $Pe_a > 0,25$ обусловлено тем, что возмущение равновесия в адсорбционном слое “насыщается”, а течение успевает сносить молекулы примеси из сильно утонченного диффузионного слоя в адсорбционный. Следовательно, величина $y_{\Delta}^{(0)}$ стремится к равновесному значению $y_{\Delta}^{(0)} = 1$. Таким образом, при расширении полости в силу различного действия течения на состояние примеси в адсорбционном и внешнем диффузионном слоях, а также существования предельно возможного возмущения равновесия в адсорбционном

слое изменение насыщенности раствора во внешнем диффузионном слое ограничено и достигает максимума при определенном значении числа Пекле $Pe_a^*(Fo_1, A)$.

Численное решение. Для произвольной зависимости $a(t_1)$ решение уравнения диффузии (8) с граничным и начальным условием (9) можно представить через потенциал простого слоя:

$$y^{(0)}(\tau, z) = 1 + \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\nu(\lambda)}{\sqrt{\tau - \lambda}} \exp\left(-\frac{(z - a^2(\lambda))^2}{4(\tau - \lambda)}\right) d\lambda.$$

Далее стандартным способом [8] получаем интегральное уравнение для функции $\nu(\tau)$

$$\nu(\tau) = \frac{4A(x^{(0)} - 1)}{a^2\sqrt{Fo_1}} - \int_0^\tau (a^2(\tau) - a^2(\lambda))\nu(\lambda)G(\tau, \lambda) d\lambda - \frac{2A}{a^2} \int_0^\tau (\tau - \lambda)\nu(\lambda)G(\tau, \lambda) d\lambda, \quad (11)$$

$$G(\tau, \lambda) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_1}(\tau - \lambda)^3} \exp\left(-\frac{(a^2(\tau) - a^2(\lambda))^2}{4Fo_1(\tau - \lambda)}\right),$$

которое совместно с кинетическим уравнением (7) определяет решение задачи. Аналогичное интегральное уравнение можно записать для сжатия полости (здесь оно не приводится).

Уравнения (7), (10), (11) решались численно для различных зависимостей $a(t_1)$. Уравнения (7), (10) решались методом Рунге — Кутты четвертого порядка, а интегральное уравнение (11) — путем последовательного циклического интегрирования с использованием формул Ньютона — Котеса открытого типа для вычисления интегралов. Численная схема была протестирована на автомоделном решении для экспоненциального расширения полости в растворе и показала хорошее согласие численного и аналитического решений с погрешностью, соответствующей погрешностям метода Рунге — Кутты и формул Ньютона — Котеса открытого типа.

Случай расширения исследовался для зависимости радиуса полости от времени вида $a(t_1) = (1 + vt_1)^\gamma$ (соответственно $a(\tau) = [1 + (4\gamma + 1)v\tau]^{\gamma/(4\gamma+1)}$). Зависимость адсорбционного числа Пекле от времени имеет вид $Pe_a = 2v\gamma(1 + vt_1)^{-1}$. Установлено, что при отрицательной адсорбции $y_\Delta^{(0)}$ возрастает до максимального значения $y_{\Delta \max}^{(0)}$, а затем уменьшается до равновесного значения $y_\Delta^{(0)} = 1$. Положительная адсорбция характеризуется минимальным значением $y_{\Delta \min}^{(0)}$. В области значений $Pe_a(0) < 1$ имеем $y_{\Delta \max}^{(0)} \sim 1 + (1 - A)\sqrt{Pe_a(0)/Fo_1} = 1 + (1 - A)\sqrt{2v\gamma/Fo_1}$, $y_{\Delta \min}^{(0)} \sim 1 - (A - 1)\sqrt{Pe_a(0)/Fo_1} = 1 - (A - 1)\sqrt{2v\gamma/Fo_1}$. Поведение величины $y_\Delta^{(0)}$ соответствует изменению со временем числа Пекле $Pe_a(t_1)$, которое асимптотически убывает как t_1^{-1} , что приводит, очевидно, к восстановлению адсорбционного равновесия. Результаты численного решения в случае линейного роста радиуса полости ($\gamma = 1$) представлены на рис. 2.

Случай сжатия рассматривался при изменении радиуса полости по закону Рэлея $Pe_a(t_1) = -1,83(a\beta T)^{-1}\sqrt{2(a^{-3} - 1)/3}$ (T — время заполнения полости) [9]. Результаты расчетов представлены на рис. 3. Видно, что в случае сжатия полости поведение величин $x^{(0)}$ и $y_\Delta^{(0)}$ противоположно их поведению в случае расширения: медленное изменение на начальной стадии процесса, а затем быстрый рост при положительной адсорбции или быстрое уменьшение при отрицательной адсорбции. Так как в процессе сжатия полости по закону Рэлея абсолютное значение числа Пекле $|Pe_a(t_1)|$ постоянно увеличивается (от нуля в начальный момент времени до бесконечности при схлопывании полости), проведем анализ поведения величин $x^{(0)}$ и $y_\Delta^{(0)}$ в зависимости от Pe_a .

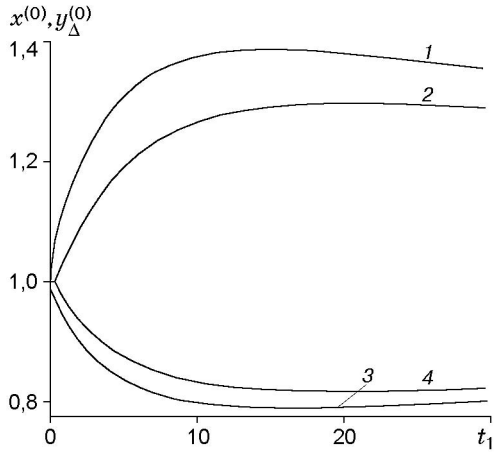


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости $x^{(0)}(t_1)$, $y_{\Delta}^{(0)}(t_1)$ при линейном расширении полости ($\gamma = 1$, $v = 0,1$) (обозначения те же, что на рис. 1)

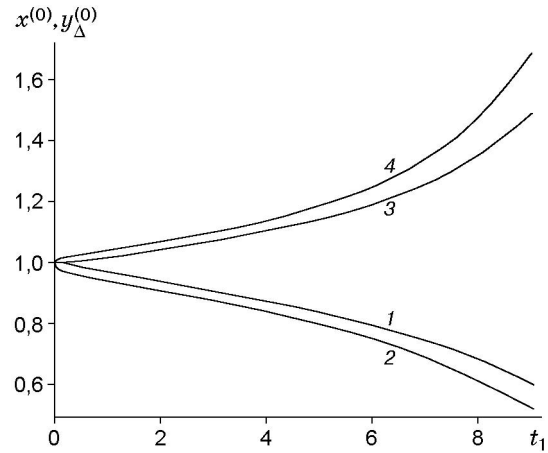


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $x^{(0)}(t_1)$, $y_{\Delta}^{(0)}(t_1)$ при сжатии полости по закону Рэлея ($\beta T = 15$) (обозначения те же, что на рис. 1)

Если диффузионную составляющую потока на внешней границе адсорбционного слоя считать величиной порядка единицы, то конвективная составляющая имеет порядок числа Пекле Re_a . При $|Re_a| \ll 1$ конвективная составляющая мала, и диффузионный поток молекул примеси от внешней границы адсорбционного слоя поддерживает квазиравновесное состояние. С ростом числа Пекле до $|Re_a| \sim 1$ конвективная и диффузионная составляющие потока на внешней границе становятся величинами одного порядка: диффузионный поток молекул примеси от внешней границы компенсируется их конвективным притоком из адсорбционного слоя. В этой области значений числа Пекле устанавливается квазистационарное медленно растущее или убывающее решение для $x^{(0)}$ и $y_{\Delta}^{(0)}$. Приравнявая диффузионную и конвективную составляющие потока вблизи внешней границы адсорбционного слоя, с учетом граничного условия находим $x^{(0)} \sim y_{\Delta}^{(0)} \sim A$. При больших абсолютных значениях числа Пекле ($|Re_a| \gg 1$) в случае сжатия в уравнении (5) можно пренебречь диффузионной составляющей потока $\partial^2 y^{(0)} / \partial \xi^2$ и перейти к системе кинетических уравнений для $x^{(0)}$ и $y_{\Delta}^{(0)}$.

Рассмотрим уравнения при экспоненциальном законе уменьшения радиуса полости $a(t_1) = \exp(Re_a t_1 / 2)$, который выполняется при подходе к ней ударной волны. В силу постоянства величины $Re_a < 0$ анализ упрощается, а полученные результаты справедливы при любых $|Re_a(t_1)| \gg 1$. Из уравнений (5), (6) и соответствующего граничного условия получаем

$$\frac{dx^{(0)}}{dt_1} = y_{\Delta}^{(0)} - x^{(0)}, \quad \frac{dy_{\Delta}^{(0)}}{dt_1} = \frac{3Re_a^2}{2Fo_1} (Ax^{(0)} - y_{\Delta}^{(0)}). \quad (12)$$

Характеристические показатели системы уравнений (12) имеют вид

$$\mu_{\pm} = -(G + 1)/2 \pm ((G + 1)^2/4 + G(A - 1))^{1/2}, \quad G = 3Re_a^2/(2Fo_1).$$

Положительный характеристический показатель $\mu_+ \approx A - 1$ (с точностью до величины порядка G^{-1}). Следовательно, при больших абсолютных значениях числа Пекле

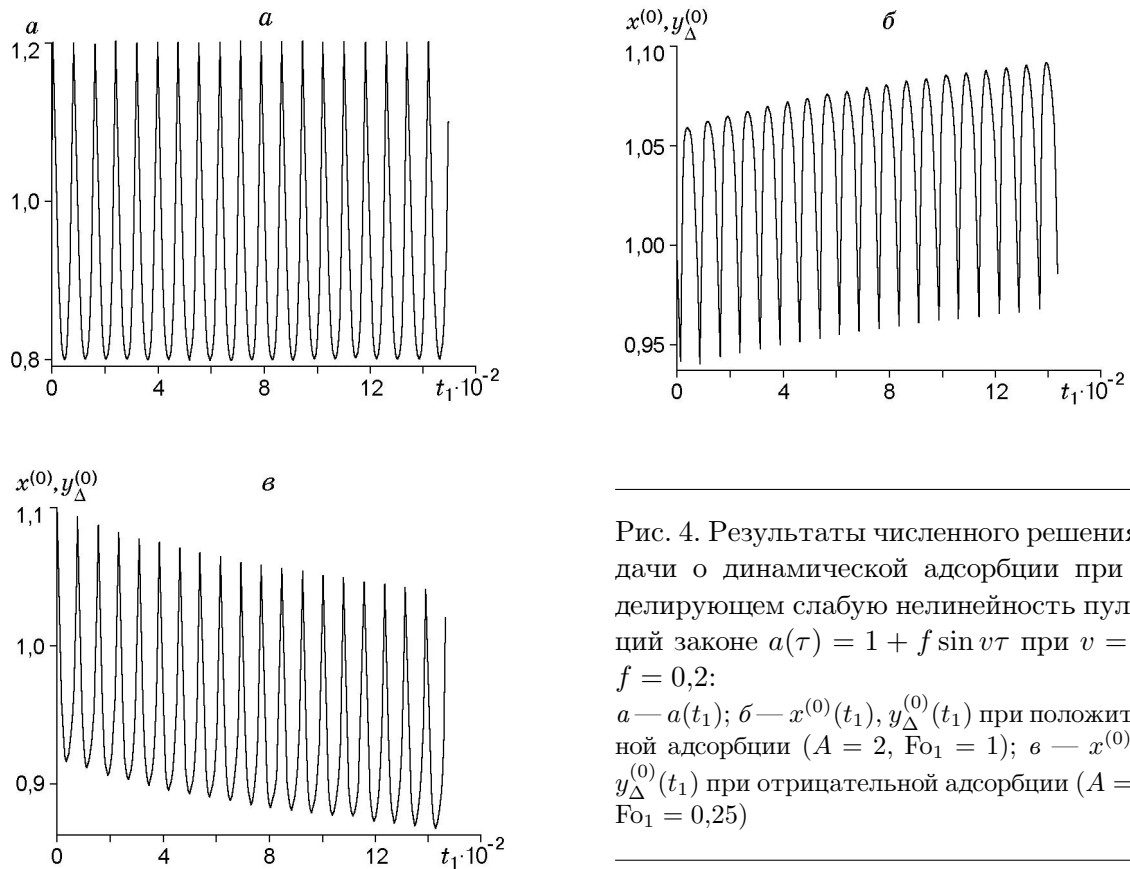


Рис. 4. Результаты численного решения задачи о динамической адсорбции при моделирующем слабую нелинейность пульсаций законе $a(\tau) = 1 + f \sin v\tau$ при $v = 0,1$, $f = 0,2$:

a — $a(t_1)$; δ — $x^{(0)}(t_1), y_{\Delta}^{(0)}(t_1)$ при положительной адсорбции ($A = 2, \text{Fo}_1 = 1$); ϵ — $x^{(0)}(t_1), y_{\Delta}^{(0)}(t_1)$ при отрицательной адсорбции ($A = 0,5, \text{Fo}_1 = 0,25$)

($|\text{Re}_a| \gg 1$) кинетика адсорбции определяется только коэффициентом адсорбции, а относительная концентрация примеси как в адсорбционном слое, так и на его внешней границе экспоненциально растет ($A > 1$) или убывает ($A < 1$): $x^{(0)}, y_{\Delta}^{(0)} \sim \exp((A - 1)t_1) = \exp((\alpha - \beta)t)$. Отметим, что при $|\text{Re}_a| \gg 1$ необходимо учитывать влияние течения раствора на распределение примеси в адсорбционном слое и, следовательно, решать точную задачу диффузии примеси в потенциальном поле адсорбционного слоя.

Существенное различие кинетики адсорбции при расширении и сжатии полости приводит к задаче о динамической адсорбции в случае попеременного расширения и сжатия, в частности при пульсациях полости (например, после прохождения ударной волны или в ультразвуковом поле). На рис. 4 представлены результаты численного решения задачи при моделирующем слабую нелинейность пульсаций законе изменения радиуса полости от времени τ вида $a(\tau) = 1 + f \sin v\tau$, $f < 1$, $\text{Re}_a \sim 2fv \cos v\tau$; соответствующая зависимость $a(t_1)$ приведена на рис. 4, a . В случае положительной адсорбции (рис. 4, δ) средняя по периоду относительная концентрация примеси растет как в адсорбционном слое $\langle x^{(0)} \rangle_T$, так и на его внешней границе $\langle y_{\Delta}^{(0)} \rangle_T$ (“подкачка” примеси), в случае отрицательной адсорбции наблюдается противоположная зависимость (рис. 4, ϵ). На рис. 4, δ, ϵ зависимости $x^{(0)}(t_1), y_{\Delta}^{(0)}(t_1)$ практически совпадают. Со временем увеличение или уменьшение средней по периоду относительной концентрации примеси замедляется и выходит на насыщение. Увеличение амплитуды числа Пекле Re_a приводит к более высоким скорости “подкачки” и значениям $\langle x^{(0)} \rangle_T$ и $\langle y_{\Delta}^{(0)} \rangle_T$ в пределе насыщения.

Полученное решение задачи в случае пульсаций полости описывает процесс “выпрямленной” адсорбции по аналогии с известными процессами “выпрямленной” теплопередачи

при колебаниях паровых пузырьков и “выпрямленной” диффузии при колебаниях газовых пузырьков в жидкости [10].

Обсуждение результатов. Установлено локальное изменение насыщенности разбавленного раствора при радиальном течении жидкости вокруг сферической полости. При расширении полости изменение насыщенности ограничено и достигает максимума при определенном значении числа Пекле Re_a^* . При сжатии полости изменение насыщенности ограничено только временем заполнения полости и может достигать высоких значений при $|Re_a| \gg 1$. В случае пульсаций полости наблюдаются ограниченные увеличение (при положительной адсорбции) или уменьшение (при отрицательной адсорбции) средней по периоду концентрации примеси в адсорбционном слое и на его внешней границе (процесс “выпрямленной” адсорбции).

Требуемую для существенного нарушения адсорбционного равновесия скорость стенки полости u оценим из условия $Re_a \gg \sqrt{Fo_2}$, соответствующего условию $u \gg u_* = \sqrt{\beta D}$. Для характерных значений параметров $\beta \approx 10^7 \text{ с}^{-1}$, $D \approx 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ имеем $u_* = 0,1 \text{ м/с}$. Скорость стенки полости при прохождении ударной волны $u \sim \sqrt{p_0/\rho}$ (p_0 — амплитуда давления в жидкости, ρ — плотность жидкости), причем $u = 10 \div 100 \text{ м/с}$ при $p_0 = 0,1 \div 10 \text{ МПа}$ соответственно ($\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$). Для полости радиуса $R \approx 10 \text{ мкм}$ такие скорости движения стенки соответствуют значению адсорбционного числа Пекле $Re_a \sim 1$. В случае пульсаций полости радиуса R_0 с частотой ω и амплитудой δR требуемое условие имеет вид $\delta R \omega \sim \sqrt{p_0/\rho} \delta R/R_0 \gg u_*$, где p_0 соответствует, например, амплитуде давления в звуковом поле. Следовательно, значение относительной амплитуды пульсаций $\delta R/R_0$ не должно быть слишком малым, что реализуется при резонансном возбуждении колебаний газовых пузырьков малого радиуса ($R_0 \approx 10 \div 100 \text{ мкм}$) с частотой колебаний $\omega \approx 10^5 \div 10^6 \text{ Гц}$, соответствующей частоте ультразвука. Таким образом, необходимые для осуществления рассматриваемых процессов физические условия достигаются при прохождении ударной волны через содержащий мелкие газовые пузырьки раствор или воздействию интенсивного ультразвукового поля, в частности при возбуждении в растворе кавитации.

Установленное в работе локальное изменение насыщенности при радиальном течении раствора вокруг полости может существенно влиять на кинетику ряда физико-химических процессов в газожидкостных средах. При сжатии или расширении полости это могут быть быстропротекающие ($t \approx 10^{-6} \div 10^{-5} \text{ с}$) химические реакции с участием радикалов. В случае пульсаций полости (в конце достаточно сильной ударной волны или в интенсивном ультразвуковом поле) изменение насыщенности раствора может влиять на физико-химические процессы, протекающие за характерное время $t \approx 10^{-3} \div 10^{-1} \text{ с}$. В частности, локальное увеличение пересыщения раствора вокруг полости приводит к существенному сокращению индукционного периода выделения твердой фазы в пересыщенном растворе за счет быстрого (экспоненциального) увеличения частоты нуклеации с ростом степени пересыщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Матусевич Л. Н.** Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968.
2. **Яминский В. В., Яминская К. Б., Перцов А. В. и др.** О влиянии ультразвука на нуклеацию и коагуляцию при кристаллизации из раствора // Коллоид. журн. 1991. Т. 53, № 1. С. 100–104.
3. **Кардашев Г. А.** Физические методы интенсификации процессов химической технологии. М.: Химия, 1990.

4. **Воинов О. В., Петров А. Г.** Движение пузырей в жидкости. М.: ВИНТИ, 1976. С. 86–147. (Итоги науки и техники. Сер. Механика жидкости и газа; Т. 10).
5. **Духин С. С.** Динамический адсорбционный слой и эффект Марангони — Гиббса // Современная теория капиллярности. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1980. С. 126–161.
6. **Jachinska В., Warsynsky Р., Malysa К.** Effect of adsorption kinetics and rate of formation on stability of single bubbles at solution surface // Proc. of the 3th Euroconf. on foams, emulsions and their applications (Eurofoam 2000), Delft (Netherlands), 4–8 June, 2000. Bremen: Verlag MIT, 2000. P. 207–215.
7. **Plesset M. S., Zwick S. A.** The growth of vapor bubbles in superheated liquids // J. Appl. Phys. 1954. V. 25, N 4. P. 493–500.
8. **Тихонов А. Н., Самарский А. А.** Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977.
9. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Гидродинамика. М.: Наука, 1988.
10. **Акуличев В. А., Алексеев В. Н., Буланов В. А.** Периодические фазовые превращения в жидкостях. М.: Наука, 1986.

Поступила в редакцию 21/VIII 2001 г.
