
ФИЗИКА

PHYSICS

УДК 538.9
ББК 22.36
Г 12

Гаврилов А.И.

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Кубанского государственного технологического университета, тел. (861) 255-85-32, e-mail: GavrilovAI@mail.ru

Москаленко Ф.В.

Старший преподаватель кафедры физики Кубанского государственного технологического университета, тел. (861) 255-85-32, e-mail: moskalenko_fedor@mail.ru

Терюха Р.В.

Кандидат педагогических наук, доцент кафедры физики Кубанского государственного технологического университета, тел. (861) 255-85-32, e-mail: phizik@mail.ru

Функция распределения и рост частиц конденсированной фазы в свободномолекулярном режиме *(Рецензирована)*

Аннотация

Предлагается феноменологическая теория гомогенной конденсации из паровой фазы при небольших пересыщениях. Проводится сравнение численного решения полученных уравнений с аналитической аппроксимацией.

Ключевые слова: *моделирование, гомогенная конденсация, свободномолекулярный режим.*

Gavrilov A.I.

Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor of Physics Department at Kuban State University of Technology, ph. (861) 255-85-32, e-mail: GavrilovAI@mail.ru

Moskalenko F.V.

Senior Lecturer of Physics Department at Kuban State University of Technology, ph. (861) 255-85-32, e-mail: moskalenko_fedor@mail.ru

Teryukha R.V.

Candidate of Pedagogy, Associate Professor of Physics Department at Kuban State University of Technology, ph. (861) 255-85-32, e-mail: phizik@mail.ru

Distribution function and particle growth in condensed phases in the free-molecular regime

Abstract

The paper discusses a phenomenological theory of homogeneous condensation from a vapor phase at low supersaturations. The numerical solution of the obtained equations is compared with the analytic approximation.

Key words: *modeling, homogeneous condensation, free-molecular regime.*

В технологии производства оптических световодов методом осаждения стеклообразующих материалов из паровой фазы весьма актуальным является вопрос о химическом составе и кинетике роста частиц конденсированного материала в газовом потоке. Как показывают практика производства, расчеты и оценки [1] при характерных условиях спектр размеров оседающих частиц достаточно узок и составляет $\sim 0,01-0,1$ мкм, а время релаксации по температуре много меньше характерного времени осаждения. Тепловой эффект фазового перехода мал ввиду малой концентрации осаждаемых веществ

в сравнении с концентрацией газа-носителя и больших внешних тепловых потоков от горелки, разогревающей поток. Следовательно, при моделировании процесса нуклеации можно использовать квазиизотермические условия роста при температуре окружающего потока и считать режим обтекания частиц свободномолекулярным. Кроме того, для газовой фазы с хорошей точностью выполняется уравнение состояния идеального газа.

Рассмотрим возможность феноменологического описания кинетики нуклеации однокомпонентного конденсата при указанных выше условиях, считая все величины относящимися к сферическим частицам статистически среднего размера. Будем считать пересыщение небольшим и разложим давление газа p в ряд около равновесного давления p_r , которое создается вблизи искривленной поверхности частицы радиуса r :

$$p = p_r + \frac{\partial p}{\partial n}(n - n_r) = p_r + kT(n - n_r), \quad (1)$$

где T – температура потока; n, n_r – реальная и равновесная концентрации молекул соответственно. Равновесное давление p_r определяется известным термодинамическим соотношением (см., например, [2]):

$$p_r = p_\infty \exp\left(\frac{2v_l\gamma}{rkT}\right). \quad (2)$$

Здесь p_∞ – равновесное давление при плоской границе раздела фаз, v_l – объем, приходящийся на одну молекулу в жидкой фазе, γ – коэффициент поверхностного натяжения.

При отклонении давления от равновесного значения возникает результирующий поток молекул к поверхности частицы (или от нее), который при свободномолекулярном режиме обтекания описывается формулой [3]:

$$\frac{dN_1}{dt} = 4\pi r^2 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}}(n - n_r), \quad (3)$$

где m_0 – масса молекулы.

Поток dN_1 связан с массой осевшего конденсата $dm_1 = m_0 dN_1$ и объемом

$$dV_{c1} = \frac{dm_1}{\rho_l} = m_0 \frac{dN_1}{\rho_l}, \quad (4)$$

где ρ_l – плотность жидкой фазы.

Если имеется K центров конденсации, то для суммарного потока молекул получаем

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\rho_l}{m_0} \frac{dV_c}{dt} = 4\pi r^2 K \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}}(n - n_r) = \frac{4\pi r^2 K(p - p_r)}{\sqrt{2\pi m_0 kT}}, \quad (5)$$

или

$$\frac{dV_c}{dt} = \frac{3V_c}{r\rho_l}(p - p_r) \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}}. \quad (6)$$

При конденсации происходит изменение массы газовой фазы и уменьшение ее объема в соответствии с уравнением состояния

$$p = \frac{M_0 - \rho_l V_c}{V_0 - V_c} \frac{kT}{m_0} = p_0 \frac{1 - \frac{\rho_l V_c}{\rho_g V_0}}{1 - \frac{V_c}{V_0}}, \quad (7)$$

где p_0 , M_0 , V_0 , ρ_g – давление, масса, объем, плотность газа в момент начала конденсации, соответственно.

Для получения замкнутого уравнения динамики радиуса капли на основании уравнений (2), (6), (7) необходимо найти связь радиуса и числа капель, которое в процессе нуклеации не остается постоянным. С этой целью воспользуемся условием экстремальности скорости изменения термодинамической функции Гиббса, которое в данном случае сводится к экстремальности скорости изменения объема конденсированной фазы V_c :

$$\frac{\partial}{\partial K} \left(\frac{dV_c}{dt} \right) = 0, \quad (8)$$

где

$$\frac{dV_c}{dt} = C \sqrt[3]{KV_c^2} \left[p_0 \frac{1 - \frac{\rho_l V_c}{\rho_g V_0}}{1 - \frac{V_c}{V_0}} - p_\infty \exp(x) \right]. \quad (9)$$

Обозначено

$$C = \frac{\sqrt[3]{36\pi}}{\rho_l} \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}}, \quad (10)$$

$$x = \frac{2v_l \gamma}{rkT}. \quad (11)$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial V_c}{\partial K} = \frac{V_c}{K}, \quad (12)$$

из условия (8) получаем связь между V_c и r , обеспечивающими экстремум скорости роста фазы:

$$\frac{V_c}{V_0} = 1 - \sqrt{\frac{1 - \frac{\rho_g}{\rho_l}}{1 - \frac{\rho_g}{\rho_l} \frac{p_\infty}{p_0} \exp(x)}}, \quad (13)$$

или

$$K = \frac{3V_0}{4\pi r^3} \left(1 - \sqrt{\frac{1 - \frac{\rho_g}{\rho_l}}{1 - \frac{\rho_g}{\rho_l} \frac{p_\infty}{p_0} \exp(x)}} \right). \quad (14)$$

На основании полученного результата можно сделать вывод о том, что количество капель существенно зависит от начальных условий (пересыщения и радиуса). В предельных случаях может наблюдаться рост только одной частицы. Первый случай соответствует капле с радиусом, близким к критическому

$$r_c = \frac{2v_l\gamma}{kT \ln\left(\frac{p_0}{p_\infty}\right)}, \quad (15)$$

а второй соответствует поздней стадии конденсации для достаточно больших начальных пересыщений. Во втором случае радиус можно оценить, считая

$$\frac{p_g}{p_l} \frac{p_\infty}{p_0} \exp(x) \ll 1 \quad \text{и} \quad \exp(x) \approx 1. \quad (16)$$

Тогда из (14) при $K = 1$ получаем максимальный радиус единственной капли

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{3V_0}{8\pi} \frac{\rho_g}{\rho_l} \left(1 - \frac{p_\infty}{p_0}\right)} = \frac{r_f}{\sqrt[3]{2}}, \quad (17)$$

где r_f – радиус капли конденсата при завершении процесса нуклеации и достижении равновесия, определяемый с хорошей точностью условием

$$p_0 \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_g} \frac{V_{cf}}{V_0}\right) \approx p_\infty. \quad (18)$$

При любом сценарии в конечном счете остается одна капля радиуса r_f , однако первый случай практически не наблюдаем, так как скорость процесса равна нулю. Относительная часть объема, занятого конденсатом, определяется независимо от сценария начальным пересыщением.

В приближении (16) условие экстремальности скорости роста объема конденсированной фазы (13) сводится к условию

$$\frac{V_c}{V_0} = \frac{1}{2} \frac{\rho_g}{\rho_l} \left(1 - \frac{p_\infty}{p_0} \exp(x)\right), \quad (19)$$

тогда из (6) получаем при $K > 1$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{3}{4} \frac{p_0^2}{p_\infty \gamma} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} r \exp(-x) \left(1 - \frac{p_\infty}{p_0} \exp(x)\right)^2. \quad (20)$$

При переходе к $K = 1$ уравнение динамики приобретает вид:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{p_0}{\rho_l} \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_g} \frac{4\pi r^3}{3V_0} - \frac{p_\infty}{p_0} \exp(x)\right). \quad (21)$$

Следовательно, вначале рост капель описывается уравнением (20), а начиная с момента, когда $r = r_1$ – уравнением (21).

Уменьшение числа капель среднего размера со временем можно объяснить тем, что в действительности имеется распределение капель по размерам и функция распределения эволюционирует вследствие переконденсации. По существу речь идет не о росте отдельной капли, а об эволюции среднего размера всех капель.

Заметим также, что выбор начального условия для уравнения (20) остается в значительной степени произвольным. Соотношение (14), обеспечивающее экстремальность скорости процесса, дает только связь K и r , но не их значения. Поэтому имеется множество соответствующих друг другу величин, относящихся к одной и той же скорости изменения V_c .

Поскольку флуктуационное образование капель при гомогенном механизме более вероятно при малых размерах зародышей, можно полагать начальное значение r_0 таким, чтобы число капель K из уравнения (14) было максимальным. С хорошей точностью при $\rho_g \ll \rho_l$ условие экстремума дает значение начального радиуса, удовлетворяющее уравнению

$$(3 + x) \exp(x) = 3 \frac{p_0}{p_\infty}. \quad (22)$$

В таблице 1 представлены значения r_0 по отношению к критическому радиусу при тех же условиях в зависимости от отношения p_0/p_∞ . Очевидно, что для широкого диапазона пересыщений данная процедура дает очень близкие значения, что позволяет считать ее достаточно универсальной.

Таблица 1

Зависимость r/r_c от начального пересыщения p_0/p_∞

| | | | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| p_0/p_∞ | 3,0 | 2,0 | 1,9 | 1,8 | 1,7 | 1,6 | 1,5 |
| r/r_c | 1,293 | 1,307 | 1,308 | 1,311 | 1,312 | 1,315 | 1,317 |

Аналитические решения уравнений (20), (21) удастся получить лишь при некоторых упрощениях. В частности, используя то обстоятельство, что $x < 0,4$ даже при $r = r_0$, можно положить $\exp(x) \approx 1 + \beta x$ и проинтегрировать уравнение (20). Результат выражается формулой

$$t = \left(\ln \left(\frac{y}{y_0} \right) + \frac{C}{1-p} \left(\frac{1}{y_0} - \frac{1}{y} \right) \right) \frac{1}{[A(1-p)]^2}. \quad (23)$$

Здесь

$$C = 2\beta \frac{v_l \gamma}{kT}, \quad p = \frac{p_\infty}{p_0}, \quad y_0 = r_0 + A_1, \quad y = r + A_1, \quad r_0 = 1,3r_c,$$

$$A = \frac{3}{4} \frac{p_0^2}{p_\infty \gamma} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}}, \quad A_1 = \frac{C p}{p-1}$$

Коэффициент β подбирается в зависимости от начальных условий. В таблице 2 приведены оптимальные значения β для различных p_0/p_∞ . При малых пересыщениях значение β можно положить равным 2.

Значения коэффициента β для некоторых пересыщений p_0/p_∞

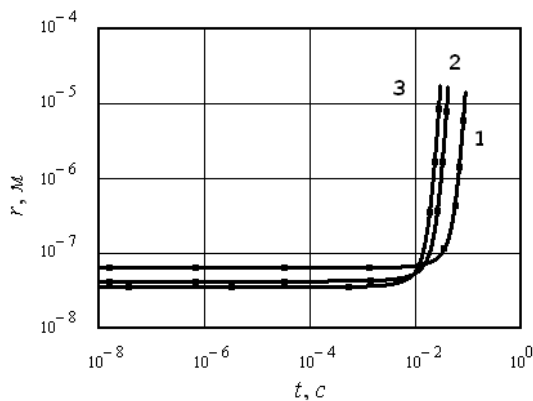
| | | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| p_0/p_∞ | 3,0 | 2,0 | 1,9 | 1,8 | 1,7 | 1,6 | 1,5 |
| β | 3,35 | 2,62 | 2,55 | 2,48 | 2,42 | 2,36 | 2,30 |

Решение уравнения (21) в приближении (16) приводит к соотношению

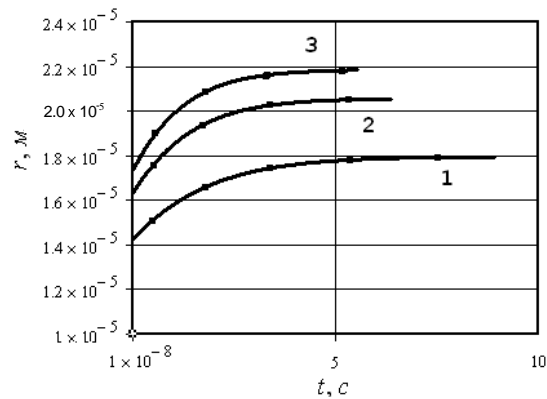
$$t = \frac{1}{6a^2 Q} \left[\ln \left(\frac{r^2 + ra + a^2}{r_1^2 + r_1 a + a^2} \right) - 2 \ln \left(\frac{r - a}{r_1 - a} \right) + 2\sqrt{3} \left(\operatorname{arctg} \left(\frac{2r + a}{\sqrt{3}a} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{2r_1 + a}{\sqrt{3}a} \right) \right) \right], \quad (24)$$

где

$$Q = \frac{p_0}{\rho_g} \frac{4\pi}{3V_0} \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}}, \quad a = \sqrt[3]{\frac{\rho_g}{\rho_l} \frac{3V_0(1-p)}{4\pi}}.$$



а) начальная стадия

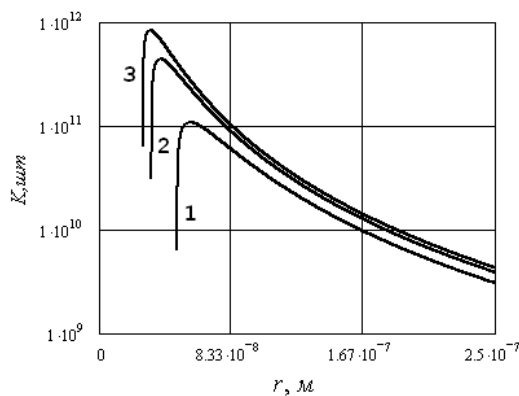


б) конечная стадия

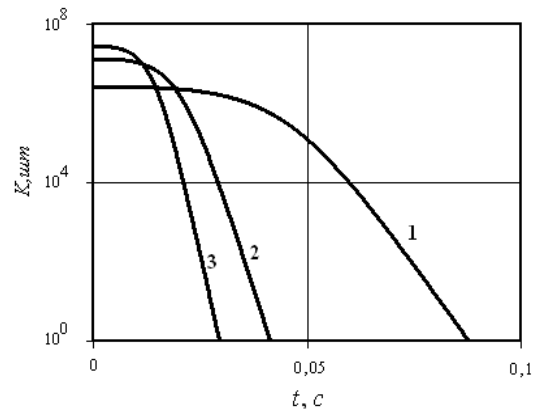
Рис. 1. Динамика роста радиуса капли конденсата:

$T = 1100\text{K}$, $V_0 = 10^{-6}\text{м}$, $M = 60 \cdot 10^{-3}\text{кг/моль}$, $p_\infty = 10^4\text{Па}$, $\rho_l = 2700\text{кг/м}^3$,
 $\gamma = 0,1\text{Н/м}$, $1 - p_0 = 1,01 \cdot 10^3\text{Па}$; $2 - p_0 = 1,015 \cdot 10^3\text{Па}$; $3 - p_0 = 1,018 \cdot 10^3\text{Па}$

Точками на графиках показаны результаты вычислений по формулам (23), (24).



а)



б)

Рис. 2. Число капель конденсата в зависимости от их размеров (а) и времени процесса (б).
 Кривые 1–3 соответствуют наборам параметров, указанным в подписи к рисунку 1

На рисунках 1 и 2 приведены результаты численного интегрирования и его сравнение с вычислениями по формулам (23), (24). Можно отметить хорошее совпадение в обоих случаях в диапазоне значений, приведенных в таблице 2.

Анализ результатов позволяет сделать вывод о наличии в процессе двух стадий: быстрой (за время $10^{-2} - 10^{-1}$ с), заканчивающейся образованием одной капли и значительным падением пересыщения, и медленной (за время 1–10 с), в ходе которой пересыщение падает до нуля.

Знание зависимости $K = K(r)$ позволяет восстановить функцию распределения капель по размерам для текущего пересыщения. Действительно, пусть функция $f(R, t)dR$ определяет число капель с размерами из интервала $(R, R + dR)$, тогда можно записать:

$$\int_{R_0=\chi r}^{R_1} f(R, t)dR = K(r). \quad (25)$$

Из смысла предыдущих рассуждений следует, что r – радиус, соответствующий среднему объему капли, т.е.

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \langle V_1 \rangle}{4\pi}}.$$

Коэффициент χ связывает r с R_0 – минимальным радиусом, для которого $f = 0$. Он должен быть определен дополнительно. Верхний предел соответствует $K(R_1) = 1$, что практически эквивалентно 0.

Выражая в формуле (14) r через R_0 и решая полученное уравнение, находим

$$f(R, t) = -\frac{\partial K}{\partial R} = \frac{3V_0\chi^3}{8\pi R^4} \left[6 - \sqrt{\frac{1 - \rho'}{1 - \rho'P' \exp(\chi x(R))}} \left(6 + \frac{\chi x(R)\rho'P' \exp(\chi x(R))}{1 - \rho'P' \exp(\chi x(R))} \right) \right], \quad (26)$$

где обозначено $\rho' = \frac{\rho_g}{\rho_l}$. Динамика функции f учитывается через изменение во времени P' , где $P' = \frac{P_\infty}{P_0}$ – отношение давления насыщенного пара при плоской границе раздела фаз к давлению пара в начальный момент конденсации.

Дальнейшие рассуждения будем проводить при непринципиальных упрощениях $\rho' \ll 1$ и $\chi x \ll 1$ с целью получения аналитических оценок. В этом приближении

$$f'(R, t) = \frac{3V_0\chi^3\rho'}{8\pi R^4} [3(1 - P') - 4P'\chi x(R)]. \quad (27)$$

Условию $f' = 0$ соответствует $\chi x_0 = \frac{3}{4} \left(\frac{1}{P'} - 1 \right)$, откуда

$$R_0 = \frac{4DP'\chi}{3(1 - P')} \quad (28)$$

и

$$r = \frac{R_0}{\chi} = \frac{4DP'}{3(1 - P')} \left(D = \frac{2v_l\gamma}{kT} \right). \quad (29)$$

Соответственно, число частиц для данного пересыщения P' получаем подстановкой (29) в (14) в принятом приближении

$$K'(r) = \frac{3V_0\rho'1-P'}{8\pi r^3} \cdot 4. \quad (30)$$

Такое же значение получаем из формулы (25) при подстановке R_0 из (28) и полагая формально $R_1 \rightarrow \infty$.

Если совместить положение экстремума функции распределения (27)

$$R_m = \frac{5}{4}\chi r$$

с критическим радиусом

$$r_c = \frac{D}{\ln\left(\frac{1}{P'}\right)},$$

то

$$\chi = \frac{3(1-P')}{5P'\ln\left(\frac{1}{P'}\right)}, \quad (31)$$

и можно записать

$$f'(R,t) = \frac{9V_0\chi^3\rho'(1-P')}{8\pi R^4} \left[1 - \frac{4}{5} \frac{D}{R \ln\left(\frac{1}{P'}\right)} \right], \quad (32)$$

где χ определяется формулой (31).

Графики этой функции и функции (26) приведены на рисунке 3.

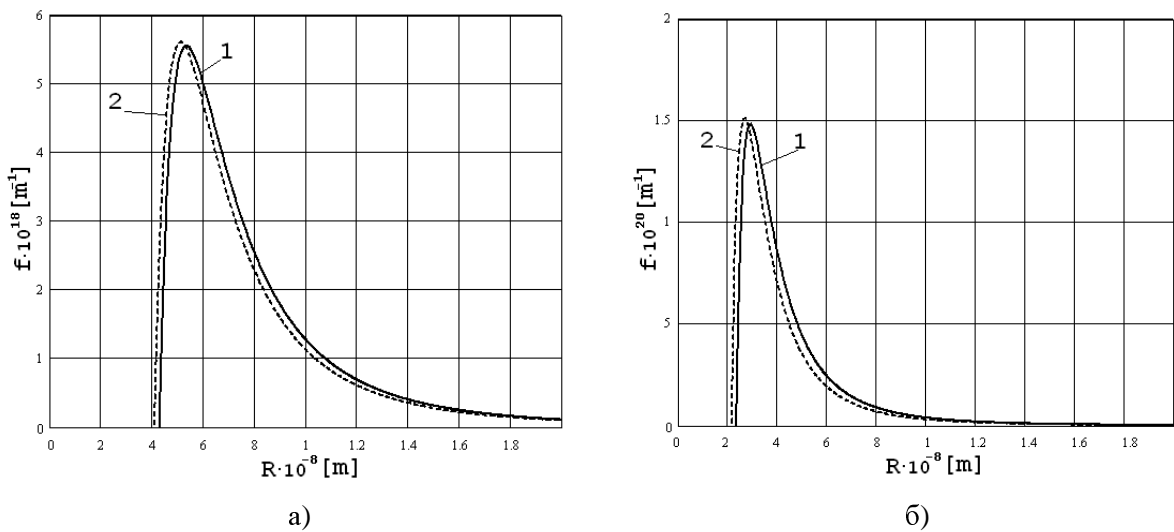


Рис. 3. Функция распределения капелек по размерам в зависимости от радиуса:
 кривая 1 соответствует численному решению (32),
 кривая 2 – решению в приближении $\rho' \ll 1$ и $\chi x \ll 1$

Поскольку тенденция пересыщения в зависимости от времени была выявлена ранее, то фактически установлена эволюция функции распределения во времени.

Из графиков видно, что, как и следовало ожидать, общее число частиц при падении пересыщения уменьшается, а их средний объемный радиус увеличивается.

Примечания:

1. Медленные течения химически неравновесных газовых смесей со спонтанной конденсацией продуктов реакций / В.Н. Васильев, А.Н. Воробьев, Г.Н. Дульнев [и др.]. Препринт № 1121 ФТИ АН СССР. Л., 1987. 24 с.
2. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
3. Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976. 510 с.

References:

1. Slow flows of chemically nonequilibrium gas mixtures with spontaneous condensation of reaction products / V.N. Vasiliev, A.N. Vorobiyov, G.N. Dulnev [etc.]. A preprint No. 1121 FTI AN of the USSR. L., 1987. 24 p.
2. Kubo R. Thermodynamics. M.: Mir, 1970. 304 p.
3. Heer C. Statistical mechanics, kinetic theory and stochastic processes. M.: Mir, 1976. 510 p.