

Московский Государственный Университет
им. М.В.Ломоносова



Химический Факультет

Способ расчета скорости испарения сферической капли

Курсовая работа
студента 4XX группы
Иванова И.И.

Руководитель: к.х.н. доцент XXXXXX

Преподаватель: к.х.н. ассистент NNNNNN.

Москва 2000

Содержание

1. Введение	3
2. Теоретические основы тепло- и массопереноса	5
2.1. Теоремы переноса	5
2.2. Теория подобия	6
2.3. Уравнения теплопроводности и молекулярной диффузии	9
3. Решение сопряженных уравнений тепло- и массопереноса	10
4. Выводы	14
5. Список литературы	15
Приложение 1	16

1. Введение.

В последние годы при изучении гетерогенных процессов с участием дисперсных твердых фаз возникает тенденция к постоянно увеличивающейся сложности исследуемых объектов. Во внимание принимается не только распределение дисперсных частиц по размерам, их концентрация, внешняя форма и состав, но и внутренне строение дисперсных фаз. При этом особое внимание уделяется таким вопросам, как иерархическая подчиненность фрагментов, составляющих отдельные частицы дисперсных фаз, и возможная их «фрактальность» (отсутствие сплошности). Важную роль также играют проблемы транспорта вещества к межфазной поверхности, на которой протекают химические превращения [1]. В частности, в последние десять лет установлено, что при многих процессах в газовой фазе образующиеся дисперсные твердые вещества состоят не из сплошных, а из полых частиц.

В отдельных случаях оказывается, что эти полые частицы имеют внешнюю форму сферы (так называемые полые сферы) или куба (полые кубики). Образование таких частиц экспериментально наблюдалось в экспериментах, выполненных ранее в лаборатории гетерогенных процессов Химического факультета (зав.лаб. член-корр. РАН профессор И.В.Мелихов), где выполнялась данная курсовая работа.

Однако механизм возникновения таких частиц остается неясным. Так как их формирование происходило из капель (средний диаметр $\sim 1-5$ мкм) раствора, диспергированного УЗ-полем, то представляло интерес детально проанализировать процессы, протекающие в объеме таких капель при их переносе с потоком инертного газа и создать алгоритм для вычисления суммарного потока массы вещества капли через межфазную поверхность, отделяющую каплю от среды. Именно такая задача была поставлена при выполнении данной курсовой работы.

В работе можно выделить два основных раздела. Раздел 2 содержит относящиеся к теме курсовой работы теоретические сведения, почерпнутые из отечественной литературы по тепло- и массопереносу. В этом же разделе обсуждены имеющие важное значение для понимания процессов массопереноса теоремы и кратко рассмотрены некоторые вопросы теории подобия. Так как при анализе потока массы вещества капли через межфазную

поверхность важное значение имеет теплопроводность среды, а также молекулярная диффузия, определенное внимание в разделе 2 уделено и этим аспектам проблемы.

Выводы, сделанные из анализа литературы и приложенные к конкретным условиям испарения капли, позволили записать систему дифференциальных уравнений для тепло- и массопереноса капли со средой. Эти уравнения совместно с их решениями приведены в разделе 3 курсовой работы. Здесь же приведен алгоритм расчета суммарного потока вещества капли при задаваемых граничных условиях.

2. Теоретические основы тепло- и массопереноса.

2.1. Теоремы переноса

В соответствии с подходом, приведенном в работе [2], выделим некоторый объем среды (газа, жидкости) $V_a(t)$ (t – время), который движется со скоростью $\vec{\omega}$. Тогда производная произвольной скалярной функции $\varphi(t)$ в данном объеме будет

$$\frac{d}{dt} \int_{V_a(t)} \varphi dV = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left[\frac{\int_{V_a(t+\Delta t)} \varphi(t+\Delta t) dV - \int_{V_a(t)} \varphi(t) dV}{\Delta t} \right] \quad (1)$$

Выразив элементарные объемы dV через элементарные поверхности dS , можно получить следующее выражение для общей теоремы переноса:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_a(t)} \varphi dV = \int_{V_a(t)} \frac{\partial \varphi}{\partial t} dV + \int_{S_a(t)} \varphi \vec{\omega} \vec{n}^1 dS \quad (2)$$

$$\text{Если } \vec{\omega} = 0, \text{ то } V_a(t) = V \text{ и } \frac{d}{dt} \int_V \varphi dV = \int_V \frac{\partial \varphi}{\partial t} dV \quad (3)$$

Если скорость $\vec{\omega}$ равна скорости движения текущей среды \vec{v} ($\vec{\omega} = \vec{v}$), то из соотношения (2) получаем теорему переноса Рейнольдса:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_m(t)} \varphi dV = \int_{V_m(t)} \frac{\partial \varphi}{\partial t} dV + \int_{S_m(t)} \varphi \vec{v} \cdot \vec{n}^1 dS, \quad (4)$$

где $V_m(t)$ и $S_m(t)$ – соответственно объем и поверхность движущейся фазы, \vec{n}^1 – орт нормали к поверхности $S_m(t)$.

Если переносимая величина – векторная, например \vec{h} , то в общем случае теорема переноса имеет следующий вид:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_a(t)} \vec{h} dV = \int_{V_a(t)} \frac{\partial \vec{h}}{\partial t} dV + \int_{S_m(t)} \vec{h} (\vec{\omega} \cdot \vec{n}^1) dS \quad (5)$$

В работе [2] дано обобщение теоремы переноса для любой скалярной величины φ при дифференцировании ее по направлению l :

$$\frac{d}{dl} \left(\int_{V(l)} \varphi dV \right) = \int_{V(l)} \frac{\partial \varphi}{\partial l} dV + \int_{S(l)} \varphi \left(\frac{d\vec{r}}{dl} \cdot \vec{n}^1 \right) dS \quad (6)$$

В нашей системе как температура, так и масса являются скалярными величинами, поэтому, используя уравнение (2), можно получить теоремы переноса массы и температуры, соответственно.

При этом в теоремах переноса, согласно [3], для описания различных сопряженных процессов принято использовать элементы теории подобия, краткий обзор которой приведен ниже.

2.2. Теория подобия

Теория подобия – основное направление обобщенного анализа — учения о методах универсализации количественного исследования. Если получено полное аналитическое решение задачи в общем виде, то удастся установить количественные закономерности процесса, определяющие взаимную связь величин и позволяющие не только найти значение искомых характеристик процесса для любого момента времени в любой точке пространства, но контролировать влияние каждого из факторов.

Из-за большой сложности задач и достаточно высоких требований к точности и детальности решения первенствующее значение имеют не аналитические, а численные методы решения и эксперимент, которые, в противоположность аналитическим методам, оперируют исключительно конкретными числами. При этом каждый частный случай получает смысл самостоятельной задачи со своим решением, применимым только в условиях этого случая. Определение общих закономерностей превращается в особую, крайне трудную задачу, сложность которой резко возрастает с числом индивидуальных особенностей процесса. Влияние этих особенностей отражается в решении посредством параметров задачи, характеризующих свойства веществ, существенных для процесса, форму и размеры системы, физическую обстановку, в которой развивается процесс. Параметры и независимые переменные (координаты и время) совместно образуют полную совокупность аргументов задачи; все искомые переменные — функции этих аргументов. Для современных сложных задач характерна многочисленность параметров, что создает значительные трудности.

Большое значение имеет проблема универсализации, т. е. разработки таких форм исследования, которым отвечает наименьшее возможное число представленных в явном виде параметров. Общий принцип универсализации — переход к переменным, включающим в себя параметры в скрытом виде. Методы теории подобия применимы для целей универсализации в том случае, если исследование заключается в решении математической задачи, которая формулируется в виде системы основных уравнений и краевых условий, содержащих дополнительные сведения, необходимые для выделения частного случая и выраженные через характерные значения переменных, определяющих конкретные особенности физической обстановки (геометрия системы, режимные условия). Универсализация осуществляется на основе перехода к относительным переменным — отношениям переменных к их характерным значениям. При этом уравнения преобразуются к безразмерному виду: переменные под знаком дифференциальных операторов замещаются отношениями, а параметры объединяются в выражения, представляющие собой степенные безразмерные комплексы, которые входят в уравнение в виде числовых множителей при дифференциальных операторах. Эти комплексы обозначают $\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_r$; число их в каждом уравнении на единицу меньше числа его членов.

Все индивидуальные особенности процесса определяются через комплексы Π , которые получают смысл параметров задачи, рассматриваемой в относительных переменных. Конечный результат в относительных переменных представляется в виде уравнения, которым искомая переменная определяется как функция времени, координат и комплексов Π . Заданным значениям всех комплексов Π отвечает единственное решение, охватывающее все возможные комбинации индивидуальных параметров, удовлетворяющие этим значениям комплексов.

В абсолютных переменных, представляющих собой произведения из относительных переменных на соответствующие масштабы отнесения, получается множество решений, взаимно превращаемых посредством пропорциональных преобразований, т. е. друг другу подобных. Следовательно, всевозможные частные случаи процесса объединяются по значениям комплексов Π в группы так, что в пределах каждой из них все случаи в относительном представлении тождественны, а в абсолютном — подобны.

Такое соответствие именуется физическим подобием; при этом процессы называются подобными, комплексы Π — критериями подобия. Для критериев подобия принята специальная система обозначений в виде двух первых букв фамилий ученых, внесших существенный вклад в данную область знания, и соответствующих наименований (например, Re—критерий Рейнольдса, Fo—критерий Фурье – безразмерное время). Равенство критериев — единственное количественное условие подобия процессов; кроме того, необходима тождественность безразмерных краевых условий (т. е. их подобие). Это положение — теоретическая основа физического *моделирования*.

Понятие физического подобия процессов, первоначально ограниченное требованием их физической однородности, теперь логически строго распространяется на случай процессов различной физической природы. Основание для этого обобщения, существенно усиливающего возможности как самой теории подобия, так и метода модели,— полная независимость признаков процессов подобия от их физической природы. Важна для теории подобия и метода модели идея автомодельности. Критерии подобия имеют определенный физический смысл — средней меры относительной интенсивности эффектов, существенных для процесса. Если какой-либо эффект в данных условиях становится очень слабым в сравнении с другими и его влиянием допустимо пренебречь, то критерии, характеризующие его относительную интенсивность, выпадают из рассмотрения и процесс приобретает свойство автомодельности по отношению к этим критериям.

Если основные уравнения неизвестны, то для формирования критериев подобия привлекается анализ размерностей — учение о методах рационального построения систем единиц измерения. При этом величины разделяются на первичные численные значения, которые устанавливаются прямым измерением, и вторичные, определяемые как функции первичных. Вторичная величина, выраженная через первичные, всегда представляет собой степенной комплекс (записываемый в символическом виде как формула размерности—например, $[W]=ML^2T^{-2}$, где M, L, T, [W] — символы массы, длины, времени, работы соответственно), так как только в этом случае отношение одноименных величин не зависит от выбора единиц. Критерии подобия определяются как степенные комплексы нулевой размерности, составленные из величин, существенных для процессов. Число таких комплексов равно

разности между числом всех существенных величин и полным числом первичных величин (теорема подобия Бэкингема).

2.3. Уравнения теплопроводности и молекулярной диффузии

Для потока теплоты, согласно [4], на основе решения кинетического уравнения Максвелла, которое было представлено в работе [5], можно получить следующее выражение:

$$j_q = -\lambda \nabla T + \vec{j}_{T,ij} \quad (7),$$

где λ – теплопроводность, ∇T – градиент температуры,

$\vec{j}_{T,ij}$ – плотности потоков теплоты

а для потока массы:

$$j_C = -D_{12} \nabla C + \vec{j}_{C,ij} \quad (8),$$

где D_{12} – коэффициент взаимной диффузии компонентов,

∇C – градиент концентрации, $\vec{j}_{C,ij}$ – плотности потоков массы

В качестве источников могут выступать как протекающие в системе химические превращения, так и взаимный перенос – термодиффузия (эффект Соре) и наоборот, перенос тепла за счет переноса массы (эффект Дюфура). В нашем случае эти эффекты рассматриваться не будут, как существенно усложняющие математические выкладки.

При дифференцировании уравнений (7) и (8) по времени могут быть получены уравнения Фурье для теплопроводности и II закон Фика для диффузии (случай нестационарного тепло- и массообмена):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T + \dot{I}_q \quad (9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{12} \Delta C + \dot{I}_C \quad (10)$$

где \dot{I}_q и \dot{I}_C - материальные производные плотностей потоков тепла и массы соответственно.

«Сопряженность» процессов тепло- и массообмена в нашем случае заключается в том, что \dot{I}_q и \dot{I}_C , вообще говоря, являются

взаимоопределяющими величинами, например, интенсивность массообмена (испарения капли) зависит от температуры. Поэтому уравнения (9) и (10) нельзя рассматривать как независимые. При этом не представляется возможным извлечь все неизвестные величины из соответствующих уравнений, следовательно, эти уравнения должны быть решены численно.

3. Решение сопряженных уравнений тепло- и массопереноса.

Формально для нашей системы можно записать систему дифференциальных уравнений, описывающих сопряженный тепло- и массообмен между каплей и окружающей ее дисперсионной средой. В сферической системе координат, связанной с центром капли, они будут выглядеть следующим образом:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{D_{12}}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1^2 \frac{\partial C_1}{\partial r_1} \right) + \alpha T_n(t) e^{\frac{\beta}{T_n(t)}} - \gamma C_s(t) \sqrt{T_s(t)} \quad (11)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{a_1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1^2 \frac{\partial T_1}{\partial r_1} \right) + \zeta (\alpha T_n(t) e^{\frac{\beta}{T_n(t)}} - \gamma C_s(t) \sqrt{T_s(t)}) \quad (12)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{a_2}{r_2^2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(r_2^2 \frac{\partial T_2}{\partial r_2} \right) - \zeta (\alpha T_n(t) e^{\frac{\beta}{T_n(t)}} - \gamma C_s(t) \sqrt{T_s(t)}) \quad (13)$$

где индексами 1 и 2 обозначены дисперсионная среда и объем капли соответственно; T_n - температура поверхности капли; C_s – концентрация паров вещества капли в пограничном слое; ζ - молярная энтальпия испарения; $\alpha = \kappa \kappa / h$; $\beta = -E_a / R$; a – коэффициент температуропроводности соответствующей среды.

Рассмотрим теперь решение данной системы уравнений.

Постановка задачи для теплопереноса внутри капли.

Дан шар радиуса R при температуре T_0 . Охлаждение шара происходит равномерно по всей поверхности (симметричная задача) при переменном тепловом потоке $q(t)$. Требуется найти радиальное распределение температуры в любой момент времени.

Дифференциальное уравнение (13) с граничными условиями:

$$\left(\frac{\partial T_2(0,t)}{\partial r_2}\right) = 0; T(r_2,0) = T_0, 0 \leq r_2 \leq R;$$

Решение данной задачи было получено А.В.Лыковым в работе [6]. При этом симметрия системы позволила получить его в аналитическом виде:

$$T_2(r_2,t) = T_0 - \frac{3a_2}{\lambda R} \int_0^t q(\vartheta) d\vartheta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2 \cos \mu_n} \frac{\mu_n \sin \mu_n r_2 / R}{r_2 R} e^{-\mu_n^2 Fo} T_0 \int_0^R \frac{\sin \mu_n r_2 / R}{\mu_n} dr_2 +$$

$$- \frac{a_2}{\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n \cos \mu_n} \frac{\sin \mu_n r_2 / R}{r_2} e^{-\mu_n^2 Fo} \int_0^t q(\vartheta) e^{-\mu_n^2 \frac{\vartheta a_2}{R^2}} d\vartheta \quad (14)$$

где a -коэффициент температуропроводности, q -тепловой поток через межфазную поверхность, λ - удельная теплоемкость, $\mu_n = \rho_n R$, ρ_n - корень характеристического уравнения $\sin(\rho R) - \rho R \cos(\rho R) = 0$, $Fo = a\tau/R^2$ (критерий Фурье) – безразмерное время.

Решения уравнений (11) и (12), очевидно, в виду их схожести с (13) с точностью до постоянной, будут выглядеть аналогичным образом. При этом, рассматривая уравнение Фика для нестационарной диффузии, мы, как это было указано выше, пренебрегаем термодиффузионным вкладом.

Постановка задачи для теплопереноса за пределами капли.

Дано сферически симметричное полубесконечное пространство, окружающее сферу радиуса R при температуре T_0 . Массоперенос с поверхности сферы в объем пространства осуществляется за счет конкурирующих процессов испарения, конденсации и диффузии вещества сферы в объем пространства (в пределе – на бесконечность).

Дифференциальное уравнение (12) с граничными условиями:

$$\left(\frac{\partial T_1(r_1,0)}{\partial r_1}\right) = 0, T_1(r_1,0) = T_0, R \leq r_1 \leq \infty$$

Решение данной задачи аналогично уравнению (13) с точностью до знака потока теплоты, переносимой веществом, и аргумента $r_1 \equiv r_2 - R$:

$$T_1(r_1, t) = T_0 + \frac{3a_1}{\lambda R} \int_0^t q(\vartheta) d\vartheta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2 \cos \mu_n} \frac{\mu_n \sin \mu_n (r_1 / R)^{-1}}{r_1 R} e^{-\mu_n^2 Fo} T_0 \int_R^{\infty} r \frac{\sin \mu_n (r_1 / R)^{-1}}{\mu_n} dr +$$

$$+ \frac{a_1}{\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n \cos \mu_n} \frac{\sin \mu_n (r_1 / R)^{-1}}{r} e^{-\mu_n^2 Fo} \int_0^t q(\vartheta) e^{\mu_n^2 \frac{\vartheta a_1}{R^2}} d\vartheta \quad (15)$$

где обозначения введены при описании уравнения (14).

Постановка задачи для массопереноса за пределами капли.

Дано сферически симметричное полубесконечное пространство, окружающее сферу радиуса R при температуре T_0 с концентрацией паров вещества капли $C(r, 0)=0$. Массоперенос с поверхности сферы в объем пространства осуществляется за счет конкурирующих процессов испарения, конденсации и диффузии вещества сферы в объем пространства (в пределе – на бесконечность).

Дифференциальное уравнение (11) с граничными условиями:

$$C(r_1, 0) = 0, R \leq r_1 \leq \infty, C(\infty, t) = 0$$

Решение данной задачи аналогично уравнению (13) в виду симметрии системы дифференциальных уравнений (11 - 13):

$$C_1(r_1, t) = 3 \frac{D_{12}}{R \zeta} \int_0^t q(\vartheta) d\vartheta + D_{12} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n \cos \mu_n} \frac{\sin \mu_n (r_1 / R)^{-1}}{r \zeta} e^{-\mu_n^2 Fo} \int_0^t q(\vartheta) e^{\mu_n^2 \frac{\vartheta a_1}{R^2}} d\vartheta \quad (16)$$

причем, если пренебречь потоком вещества с поверхности капли, то, согласно [7], мы получили бы следующее выражение для концентрации вещества капли в объеме дисперсионной среды:

$$C(r, t) = C_s(t) \frac{R}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{r}{R} - 1}{2 \sqrt{\frac{D_{12} t}{R^2}}} \right) \quad (17)$$

При этом поток теплоты в нашем случае определяется интенсивностями конкурирующих процессов испарения и конденсации, он равен суммарной плотности потока субстанции через межфазную поверхность, умноженной на удельную энтальпию испарения (конденсации):

$$q(t) = \zeta(j_1(t) - j_2(t)) = \zeta \left(\frac{T_R(t)}{4\pi N_A r^2 h} \kappa \exp\left(-\frac{E_a}{RT_R(t)}\right) - \frac{C_s(t) N_A}{M} \sqrt{\frac{RT_V(t, r_1)}{2\pi M}} \right) \quad (18)$$

где ζ - удельная теплота испарения (конденсации) одного моля молекул вещества капли, κ - стерический множитель (в нашем приближении равный единице), T_R – температура капли при $r=R$, C_s – концентрация паров вещества капли в бесконечно тонком граничном слое дисперсионной среды вблизи поверхности капли, M – молярная масса вещества капли, N_A – число Авогадро, $T_V(t, r)$ – температура пограничного слоя дисперсионной среды, E_a – молярная энергия активации испарения вещества капли, h – постоянная Планка, r – радиальная координата, отсчитываемая от центра капли, j_1 и j_2 – потоки субстанции при испарении и конденсации вещества, соответственно.

Очевидно, что найти зависимость $j_1(t)-j_2(t)$ можно только методом пошаговой детализации, исходя из того, что при $t=0$ $C_s=0$ и $T=T_0$.

При этом уравнение Фурье имеет в нашем случае, очевидно, только численное решение. Невозможность аналитического решения данного уравнения основывается на том, что в нашей системе отсутствует периодичность частных решений, являющаяся необходимым условием существования решения уравнения Фурье для теплопроводности. Кроме того, как было указано выше (см. ур-е 18), поток теплоты испарения-конденсации зависит от температуры и концентрации поверхностного слоя дисперсионной среды. Следовательно, уравнения (11-13) не являются уже линейными относительно температуры и концентрации. Вероятно, использование итерационных методов расчета для нахождения $j_1(t)-j_2(t)$ было бы оптимальным.

Алгоритм поиска решения с использованием указанного метода заключается в следующем.

1) Сначала рассчитывают значение потока испарения (на данном этапе он не зависит от времени) по формуле (18) при $T_R=T_V=T_0$ и $C_s=0$ (необходимо отметить, что всвязи с тем, что понятие «пограничного слоя» относительно, точное значение его размеров необходимо задавать, либо использовать итерации, что точнее).

2) Вычисляют значение функций (14) – (16) при тех же условиях.

3) Находят значения T_R , C_s , T_v при заданном конечном значении времени (точность результата зависит от размера шага по времени Δt).

4) Подставляют полученные значения в уравнение (18) при текущих значениях T_R , C_s , T_v .

5) Далее опять используют уравнения (14) – (16) и т.д. до тех пор, пока не будет достигнуто желаемое значение времени. При этом вычисляют текущее значение параметров задачи, которые и служат результатом. Полученную зависимость представляют в графическом виде и анализируют.

Символьное представление данного алгоритма приведено в приложении 1.

4. Выводы:

1. Записана система дифференциальных уравнений для тепло- и массообмена покоящейся малой сферической капли с дисперсионной средой.
2. Найдены решения данной системы уравнений.
3. Предложен численный способ расчета значения суммарного потока вещества через межфазную поверхность.
4. Представлен алгоритм расчета.

5. Список литературы

1. Г.М.Панченков, В.П.Лебедев. Химическая кинетика и катализ. М.: «Химия», 1974. 592 с.
2. А.В.Лыков. Тепломассообмен. М.: «Энергия», 1978. 480 с.
3. В.Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М.: ФизматГиз, 1959. 700 с.
4. И.А.Семиохин, Б.В.Страхов, А.И.Осипов. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995. 351 с.
5. Т.М.Муратова, Д.А.Лабунцов. // ТВТ, 1969. Т.7, N5. С. 959-967.
6. А.В.Лыков. Теория теплопроводности. М.: «Высшая школа», 1967. 602 с.
7. А.М.Кутепов, А.Д.Полянин, З.Д.Запрянов, А.В.Вязьмин, Д.А.Казенин. Химическая гидродинамика. М.: «Бюро Квантум», 1996. 336 с.

Приложение 1.

