

МАТЕМАТИКА И МЕХАНИКА

УДК 51-72:531

С. А. Груздь, старший преподаватель
Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОМОГЕННОЙ КОНДЕНСАЦИИ В СОПЛЕ С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ РАЗМЕРА КРИТИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША

Предложена математическая модель, рассматривающая процесс гомогенной конденсации в рамках теории быстрой коагуляции Смолуховского. Рассматривается насыщенный пар как смесь мономеров и различных малых агломератов. Это позволяет с достаточно высокой точностью определять размер критического зародыша.

Ключевые слова: гомогенная конденсация, малые агломераты, быстрая коагуляция, моделирование, критический зародыш

Общая теория быстрой коагуляции

Согласно теории Смолуховского, при конденсации газа различают медленную и быструю коагуляцию. Если имеется некоторый потенциал отталкивающий и не всякое столкновение способно привести к слипанию частиц, то такой процесс называют медленной коагуляцией. Если же любое столкновение частиц приводит к их слипанию, говорят о быстрой коагуляции, что наблюдается при стремительном охлаждении. При этом любые столкновения оказываются эффективными.

Скорость коагуляции является функцией счетной концентрации частиц и интенсивности броуновского движения, характеризуемого коэффициентом диффузии. Согласно теории Смолуховского [1]: сначала одинарные первоначальные частицы сталкиваются и образуют двойные частицы; затем двойные сталкиваются с одинарными и образуют тройные и т. д. В отличие от классической теории, здесь предполагается, что молекулы образуются не за счет присоединения мономеров к зародышу, а за счет объединения двух достаточно больших кластеров. Например, ряд размеров таких кластеров можно сопоставить с рядом Фибоначчи, где каждое последующее число является суммой двух предыдущих – 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21 и т. д. То есть кластер с размером в 13 молекул образуется за счет столкновения кластеров с числом молекул 8 и 5 соответственно. Если предположить, что образованный кластер принимает сферическую форму, то изменение свободной энергии системы в результате его образования можно записать в следующем виде:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3 \Delta \varphi}{3v}.$$

При малых значениях радиуса кластера основной вклад в изменение свободной энергии дает первый квадратичный по r член. Следовательно, образование центров конденсации малого радиуса является термодинамически невыгодным процессом, так как выигрыш в химическом потенциале компенсируется положительным членом поверхностной энергии. Тем более будет невыгодным рост среднего размера ка-

пель за счет оседания на них мономеров. В свою очередь, образование так называемого сверхкритического кластера путем случайного столкновения двух кластеров из десятка молекул может привести к преодолению барьера, после чего будет наблюдаться обрушение системы в конденсированную фазу. Последнее произойдет с наименьшими энергозатратами. Достаточно будет столкновения двух больших кластеров, чтобы получить критический зародыш. Таким образом, в любой момент времени после начала коагуляции в дисперсной системе будет присутствовать набор агрегатов частиц, размер (число молекул) которых будет определяться:

$$g_i = g_{i-1} + g_{i-2}.$$

Выражая скорость коагуляции критического кластера через уменьшения числа частиц в единице объема за единицу времени и учитывая, что общее число частиц может только уменьшаться, записываем:

$$I_{кр} = kn_{i-2}n_{i-1}, \quad (1)$$

где n – частичная концентрация кластеров, из которых произошло образование критического кластера; k – постоянная скорости коагуляции, характеризующая вероятность сближения и имеющая следующий физический смысл:

$$k = 8\pi RD.$$

При выводе выражения для постоянной скорости коагуляции принимаем, что столкновение и слипание частиц происходит при их сближении на расстояние $R = r_{i-1} + r_{i-2}$, а $r_{i-1} = g_{i-1}^{1/3} \cdot \sigma_\varepsilon$ – эквимольный радиус в конденсированной фазе. Коэффициент постоянной диффузии складывается из постоянных диффузии различных частиц, т. е. $D = D_{i-1} + D_{i-2}$, где коэффициент бинарной диффузии для кластеров i определяется как [2]:

$$D_{i-1} = 1,858 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \sqrt{\frac{\mu_{i-1} + \mu_0}{\mu_{i-1} \cdot \mu_0}} \frac{1}{P \sigma_a^2 \Omega},$$

где σ_a – параметр межмолекулярного потенциала Леннарда – Джонса, характеризующий взаимодействие молекул вещества в ангстремах; Ω – интеграл столкновений, являющийся функцией температуры и термодинамических параметров системы; μ_0 – мольная масса молекулы вещества; μ_i – мольная масса кластера. Считается, что происходит диффузия кластера $i-1$ в моногазе, так как доля агломератов мала и ей можно пренебречь. Для $i-2$ кластера параметры определяются аналогично.

Процесс конденсации в движущихся потоках

В реальном мире процесс конденсации наиболее часто встречается в движущихся потоках – например, образование облаков в атмосфере вызвано перемещением воздушных масс в зоны с меньшими температурами и давлением. При течении газа по соплу также наблюдается падение температуры и давления, что может вызвать конденсацию. Особенностью конденсации газов в движущихся потоках в основном является то, что плотность среды меняется. Это приводит к тому, что число молекул в единице объема может уменьшаться или, наоборот, увеличиваться, что не может не сказаться на результатах скоростей кластеризации и критических зародышах.

Для получения достоверных результатов по нуклеации в движущихся потоках газа на первом этапе происходит расчет основных термодинамических параметров потока (температуры, давления, плотности, скорости потока) по всей расчетной области. Для этого в данной работе используется метод крупных частиц, который часто применяется для решения системы уравнений, состоящей из законов сохранения. В дивергентной форме они выглядят:

$$\begin{aligned}\frac{\partial p}{\partial t} + \text{div}(pW) &= 0, \\ \frac{\partial p u}{\partial t} + \text{div}(p u W) + \frac{\partial p}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial p v}{\partial t} + \text{div}(p v W) + \frac{\partial p}{\partial r} &= 0, \\ \frac{\partial p E}{\partial t} + \text{div}(p E W) + \text{div}(p W) &= 0,\end{aligned}$$

где $W = ui + vj$.

Предложенный метод хорошо зарекомендовал себя для получения газодинамических параметров в сверхзвуковых сжимаемых потоках, движущихся по каналам и соплам [3]. Для изучения явления конденсации выбраны вещества: CO_2 и пары H_2O в воздухе.

Основные параметры на входе в сопло для воды: ее массовая доля 0,9, температурный диапазон $T = 430..550$ К, давления соответствует состоянию насыщения смеси для выбранной температуры. Показатель адиабаты $\gamma = 1,3$.

Основные параметры на входе для двуокиси углерода: температурный диапазон $T = 230..305$ К при давлениях насыщения $p = 9..70$ атм.

На второй стадии, зная параметры потока в каждой точке, происходит определение химического состава смеси и значений парциальных давлений ее составляющих веществ. Согласно [4], состав любой смеси можно определить исходя из системы нелинейных уравнений, содержащей:

1. Уравнения закона действующих масс (диссоциации)

$$\ln n_j - \sum_j a_{ij} \cdot \ln n_{A(i)} + \ln K_j = 0, \quad j = 1, 2, 3, \dots, l, \quad (1)$$

где a_{ij} – количество атомов i -го химического элемента в компоненте j ; K_j – константа равновесия вещества.

2. Уравнения сохранения вещества

$$\ln \left(\sum_i a_{ij} \cdot n_j + n_{A(i)} \right) - \ln M_T - \ln b_{iT} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, m \quad (2)$$

3. Уравнение закона Дальтона и состояния

$$\ln \sum_q n_q - \ln p^{(0)} = 0, \quad (3)$$

где n_q – число молей q -го компонента смеси.

В уравнениях (1)–(3) каждая группа кластеров рассматривается как идеальное вещество со своими термодинамическими параметрами. Константа равновесия, химический потенциал и мольная масса каждой группы кластеров определяются из их размера (числа молекул в группе) и особенностей строения малых зародышей [5, 6], за основу которого взята эйнштейновская модель кристаллов.

В метастабильном состоянии, на первой стадии, парциальное давление кластера g -го размера больше парциального давления $g+1$ кластера. То есть чем больше кластер, тем меньше его парциальное давление. У какого кластера эта тенденция меняется на противоположную, и он становится критическим [7]. Общая схема распределения критического размера зародышей по соплу изображена на рис. 1. Номера зародышей соответствуют распределению по размерам и скоростям их образования в единице объема в единицу времени:

№ кластера	5-й	6-й	7-й	8-й	9-й	10-й	11-й	12-й
Число молекул	13	21	34	55	89	144	233	377
Скорость образования	10^{15}	10^{11}	10^8	10^4	10	10^{-10}	10^{-30}	10^{-50}

Однако, определив критический размер зародышей в каждой ячейке, необходимо также учесть и скорость движения потока. Поэтому, применяя формулу (1) для скорости конденсации, которая показывает число образующихся зародышей в единице объема за единицу времени, определяем, в какой момент времени и на каком участке сопла критических зародышей образуется достаточное количество, чтобы их общее парциальное давление превысило критическое давление для данной ячейки.

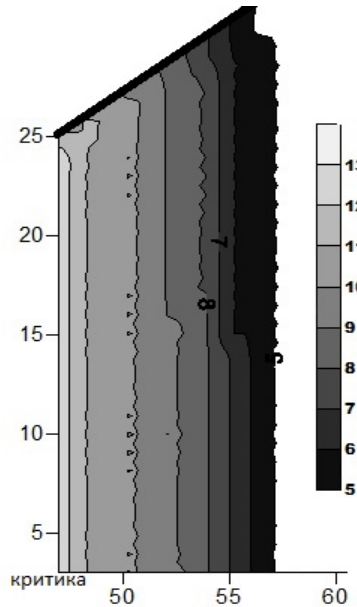


Рис. 1. Распределение критических размеров зародышей по соплу (номер соответствует порядковому числу по ряду размеров)

Результаты расчетов

Анализ экспериментальных данных по конденсации газов показал, что наиболее часто исследуемыми являются насыщенный пар и 100 % влажный воздух. Согласно предложенной модели, был проведен ряд

численных экспериментов для паров воды при адиабате расширения 1.3 (табл. 1), а также для двуокиси углерода (табл. 2). T_k и P_k – соответственно температура и давление в момент образования критического зародыша. T_s – точка росы для полученного давления. Температурный диапазон для CO_2 ограничен в связи с индивидуальными особенностями вещества.

Таблица 1. Параметры системы в момент нуклеации паров воды

T_k , К	306	309	321	334	340	375
P_k , атм	0,495	0,665	1,08	1,46	1,77	2,62
T_s , К	356	362	375	383	390	402

Таблица 2. Параметры системы в момент нуклеации паров CO_2

T_k , К	190	194	196
P_k , атм	3,6	4,4	4,7
T_s , К	204	210	214

Результаты, отнесенные к критической температуре T_{kr} и критическому давлению P_{kr} , для воды (рис. 2 и 4), для двуокиси углерода (рис. 6).

Результаты по этим веществам достаточно хорошо обобщены в [8] и представлены на рис. 3 и 5 для воды, на рис. 7 для двуокиси углерода.

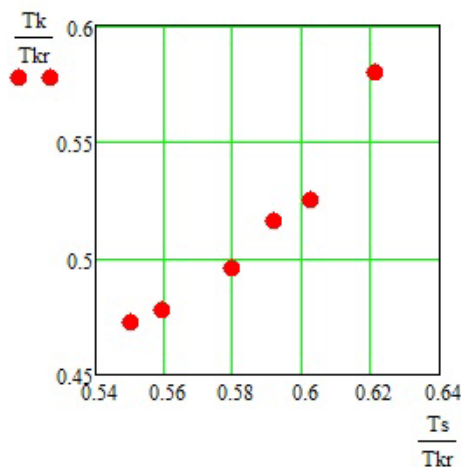


Рис. 2. Зависимость T_k и T_s для паров воды

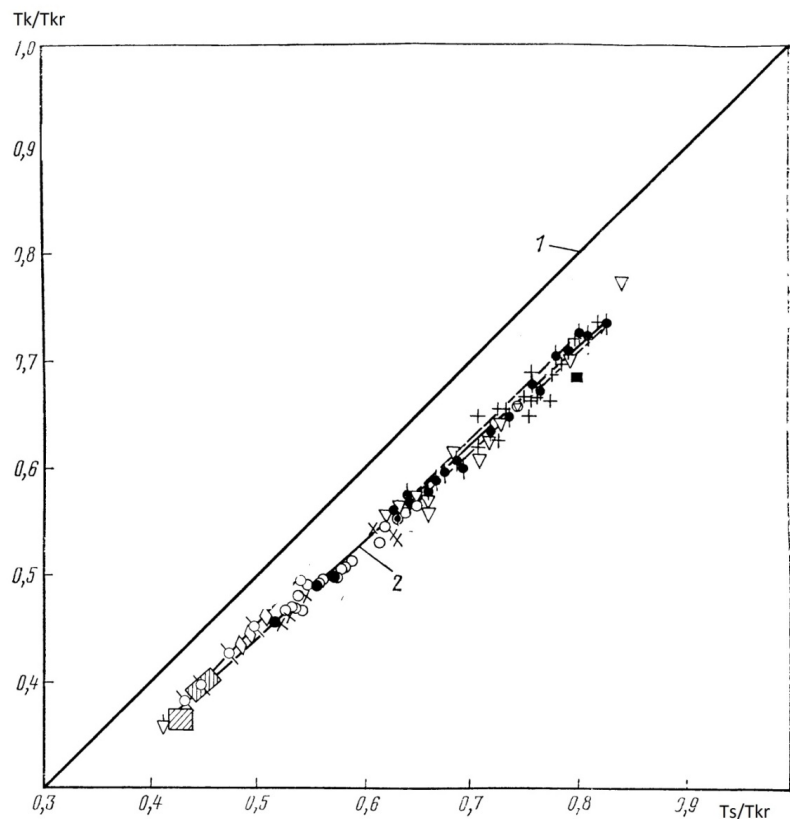


Рис. 3. Обобщенная линия Вильсона: 1 – равновесное насыщение паров воды; 2 – аппроксимация экспериментов по конденсации паров воды

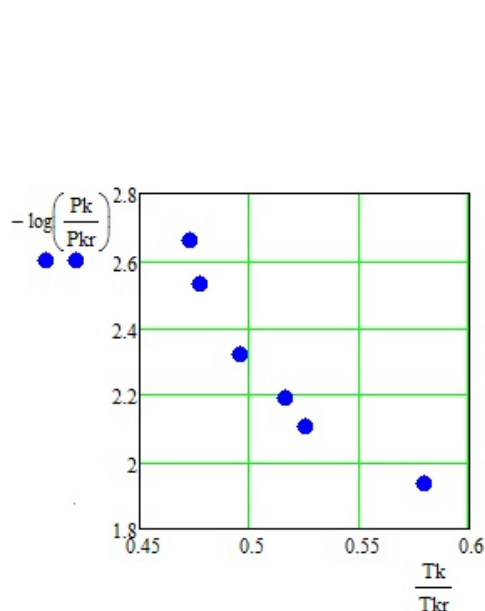


Рис. 4. Зависимость P_k и T_k для паров воды

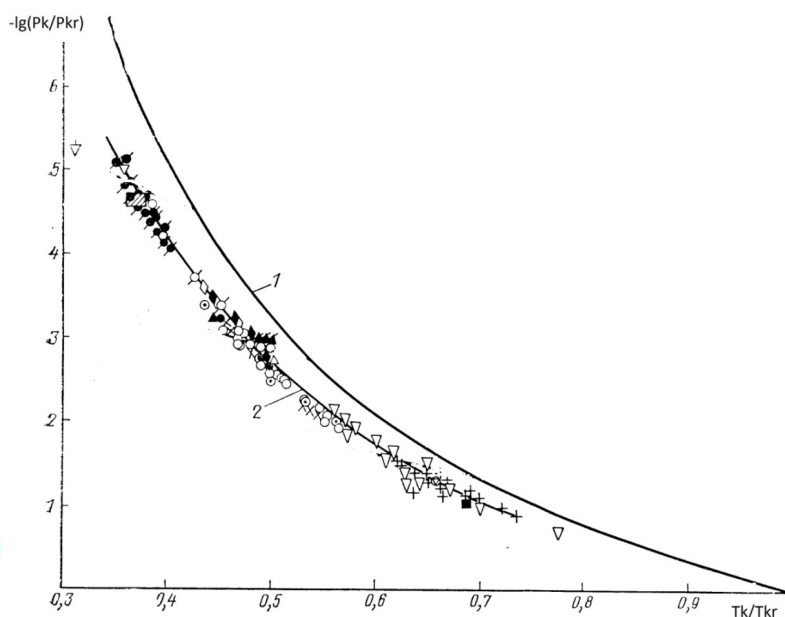


Рис. 5. Обобщенная линия Вильсона в приведенной p - T диаграмме: 1 – линия равновесного насыщения для воды; 2 – аппроксимация экспериментов в соплах и струях

Для определения переохлаждения паров воды в любой системе необходимо и достаточно построить процесс изменения термодинамических параметров в координатах $\frac{P}{P_{kr}} = f\left(\frac{T}{T_{kr}}\right)$ и найти точки пересечения с линией насыщения и линией Вильсона.

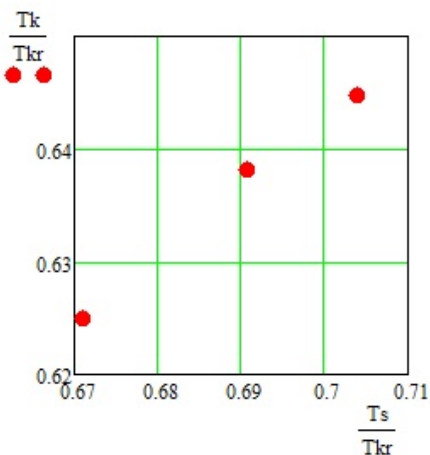


Рис. 6. Зависимость T_k и T_s для углекислого газа

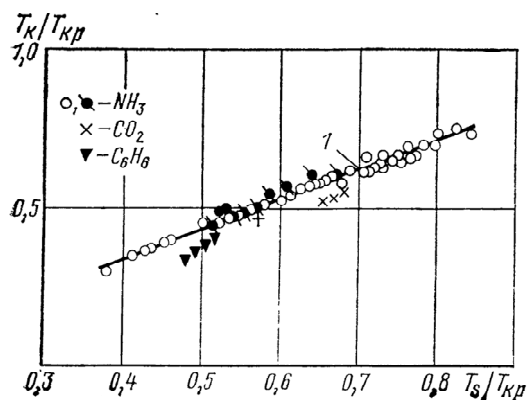


Рис. 7. Аппроксимация экспериментов для CO_2

Из графиков видно, что полученные результаты хорошо совпадают с экспериментальными данными. Предположенная модель расчета нуклеации позволяет получить размеры критических кластеров, а также их скорости образования в движущихся потоках. Выдвинутые предположения о природе взаимодействия зародышей и их рост за счет групповых столкновений позволяют получить результаты, близкие к экспериментальным.

На рис. 7 приведена экспериментальная зависимость температуры конденсации от температуры насыщения для аммиака, CO_2 и бензола в относительных координатах $\frac{T_k}{T_{kr}} = f\left(\frac{T_s}{T_{kr}}\right)$. Нас в данном случае интересует углекислый газ, который в силу своих особенностей представлен в узком диапазоне температур.

Библиографические ссылки

1. Волков В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. для студентов вузов по специальностям 280200 – Технология и оборудование пр-ва хим. волокон и композиц. материалов на их основе и 280700 – Хим. технология и оборудование отделоч. пр-ва. – М. : МГТУ им. А. Н. Косыгина ; Междунар. программа образования, 2001. – 639 с.
2. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – 2-е изд., доп. и перераб. – М. : Наука, 1972. – 720 с. – URL: <http://tehlit.3dn.ru/load/0-0-0-8-20> (дата обращения: 15.05.2014).

3. Белоцерковский О. М., Давыдов Ю. М. Метод крупных частиц в газовой динамике. – М.: Наука, 1982. – 392 с.

4. Алемасов В. Е., Дрегалов А. Ф., Тишин А. П. Теория ракетных двигателей / под ред. В. Е. Алемасова. – М.: Машиностроение, 1969. – 548 с.

5. Груздь С. А., Корепанов М. А. Исследование процессов в энергоустановках с учетом неидеальности рабочего тела // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – Т. 11. – № 2. – С. 166–171.

6. Корепанов М. А., Груздь С. А. Моделирование гомогенной конденсации с учетом квазиравновесной концентрации малых агломератов // Химическая физика и мезоскопия. – 2014. – Т. 16. – № 1. – С. 63–67.

7. Корепанов М. А., Груздь С. А. Расчет давления насыщенного пара с учетом малых агломератов // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 223–230.

8. Модели образования наночастиц в потоках газа: учеб.-метод. комплекс / В. Ю. Гидаспов, У. Г. Пирумов, И. Э. Иванов и др. – Калуга; М.: Эйдос, 2011. – 214 с.

S. A. Gruzdy, Senior Teacher, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

Modeling homogeneous condensation in the nozzle with determination the size of a critical cluster

A mathematical model that considers homogeneous condensation in the framework of the Smoluchowski coagulation theory is proposed. Saturated vapor is considered as a mixture of monomers and small agglomerates. It allows to determine the size of a critical cluster with high enough accuracy.

Keywords: homogeneous condensation, small agglomerates, fast coagulation, modeling, critical cluster

Получено: 12.05.14

УДК 519.21

И. В. Золотухин, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник
Института океанологии имени П. П. Ширшова РАН, Санкт-Петербургский филиал

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ МНОГОМЕРНОГО ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАРШАЛЛА–ОЛКИНА

Найдено преобразование Лапласа k -мерного экспоненциального распределения Маршалла – Олкина в форме, выявляющей структуру распределения. Полученные формулы позволяют восстановить k -мерное распределение по распределениям меньшей размерности, а именно по известным распределениям всех его проекций на координатные гиперплоскости. Можно также вычислить распределения проекций распределения Маршалла – Олкина на координатные гиперплоскости, если известны все распределения меньшей размерности.

Ключевые слова: многомерное экспоненциальное распределение, преобразование Лапласа

Введение

Исследованиями различных форм многомерных экспоненциальных распределений занимались многие авторы: Гумбель [1], Джонсон и Котц [2], Маршалл и Олкин [3] и другие. Среди вариантов экспоненциальных распределений (подробный их список для двумерного случая можно найти в монографии Галамбоша [4, § 5.1]) лишь для многомерного распределения Маршалла – Олкина показан механизм его возникновения и практическая применимость, например, в испытаниях на долговечность и надежность. Кроме того, определяющее свойство этого распределения является расширением характеристического свойства одномерного экспоненциального распределения: отсутствие последствия.

Требование отсутствия последствия по всем компонентам случайного вектора $\mathbf{Z} = (Z_1, Z_2, \dots, Z_k)$ эквивалентно тому, что вектор состоит из независимых экспоненциально распределенных компонент. Обобщение условия отсутствия последствия, предложенное в работе [3], состоит в следующем:

$$P\left(\frac{Z_1 > z_1 + z, Z_2 > z_2 + z, \dots, Z_k > z_k + z}{Z_1 > z_1, Z_2 > z_2, \dots, Z_k > z_k}\right) = P(Z_1 > z_1, Z_2 > z_2, \dots, Z_k > z_k), \quad (1)$$

$$\forall z > 0, z_1 > 0, z_2 > 0, \dots, z_k > 0.$$

Если обозначить через $E = \{\varepsilon\}$ совокупность всех k -мерных индексов $\varepsilon = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k)$, каждая компонента которого равна 0 или 1, то, как показано в [3], соотношение (1) выполнено тогда и только тогда, когда

$$\bar{F}(z_1, z_2, \dots, z_k) = P(Z_1 > z_1, Z_2 > z_2, \dots, Z_k > z_k) = \exp\left[-\sum_{\varepsilon \in E} \lambda_\varepsilon \max_{1 \leq i \leq k} \{\varepsilon_i z_i\}\right], \quad z_i \geq 0, \quad (2)$$

$\lambda_\varepsilon \geq 0, \forall \varepsilon \in E$ – параметры распределения, $\lambda_0 = 0$, $\mathbf{0} = (0, \dots, 0)$.

Следуя [5, § 2.2], будем называть $\bar{F}$ функцией надежности. В частности, $\bar{F}(z) = \exp[-\lambda z]$ – функция надежности одномерного экспоненциального распределения.