

КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ К КАПЛЕ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНЫХ
УСЛОВИЯХ ПОГЛОЩЕНИЯ. ПРИБЛИЖЕНИЕ ДИФФУЗИОННОГО
ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ

Ю. П. ГУПАЛО, А. Д. ПОЛЯНИН, Ю. С. РЯЗАНЦЕВ,
Ю. А. СЕРГЕЕВ

(Москва)

В приближении диффузионного пограничного слоя исследуется стационарная конвективная диффузия растворенного в потоке вещества к сферической капле при произвольных условиях поглощения на ее поверхности, в частности при протекании на поверхности химической реакции произвольного порядка. Получено интегральное уравнение для локального диффузионного потока на поверхность капли. Показано, что 1) полное число Шервуда возрастает с увеличением константы скорости и уменьшается с ростом показателя скорости реакции; 2) с увеличением числа Пекле наступает явление насыщения (т. е. полный диффузионный поток на поверхность капли стремится к своему предельному значению, зависящему лишь от кинетики реакции).

Случай полного поглощения диффундирующего вещества на поверхности реагирующей твердой и жидкой частицы в однородном стоковом потоке при больших числах Пекле исследован в [1]. Задача о конвективной диффузии к поверхности твердой сферической частицы при смешанной кинетике рассмотрена в [2, 3].

1. Рассматривается конвективная диффузия растворенного в жидкости вещества к сферической капле, обтекаемой однородным стоковым потоком. Предполагается, что вдали от капли скорость жидкости U и концентрация растворенного в потоке вещества c_∞ постоянны, число Пекле $P = aU/D \gg 1$ (a — радиус капли, D — коэффициент диффузии) и на поверхности капли протекает химическая реакция со скоростью $k'f(c_1/c_\infty)$ (k' — константа скорости реакции, c_1 — концентрация реагента вблизи поверхности капли). Функция $f=f(x)$ определяется конкретным механизмом протекания гетерогенной реакции и пока считается произвольной аналитической функцией x . Так, для реакции порядка n имеем $f(c) = c^n$ (см. п. 3).

Процесс переноса реагента к поверхности капли определяется уравнением диффузионного пограничного слоя и граничными условиями, имеющими в безразмерных переменных, в сферической системе координат, неподвижно связанной с центром капли, вид [1]

$$(1.1) \quad \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial c}{\partial r} - \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial c}{\partial \theta} = P^{-1} \sin \theta \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}$$

$$r=1, \partial c / \partial r - kf(c) = 0; r \rightarrow \infty, c \rightarrow 1$$

$$k = ak'/D; \quad \psi = \frac{1}{2(\beta+1)} (r-1) \sin^2 \theta$$

Здесь в качестве масштабов выбраны радиус капли a , скорость натекающего потока U , концентрация вдали от капли c_∞ ; β — отношение вязкостей капли и окружающей ее жидкости; угол θ отсчитывается от направ-

ления потока на бесконечности. Задача (1.1) должна быть дополнена условием срачивания асимптотических разложений по малому параметру $P^{-1/2}$ концентрации в диффузионном пограничном слое и во внешней области, примыкающей к окрестности передней критической точки¹, а в выражении для функции тока оставлен лишь главный член разложения ψ по степеням $y=r-1$.

Решение уравнения диффузионного пограничного слоя (1.1) при условии полного поглощения вещества на поверхности капли ($k \rightarrow \infty$) известно [1]

$$(1.2) \quad c_*(r, \theta) = \operatorname{erf}(z / 2\sqrt{t})$$

$$(1.3) \quad z = P^{1/2} \psi(r, \theta), \quad t = \frac{1}{2(\beta+1)} \left(\frac{2}{3} + \cos \theta - \frac{\cos^3 \theta}{3} \right)$$

где $\psi = \psi(r, \theta)$ — функция тока, определенная в (1.1).

В переменных z, t (1.3) ищем решение задачи (1.1) в виде

$$(1.4) \quad c = c_*(z, t) + u(z, t)$$

при этом для неизвестной функции u получаем уравнение

$$(1.5) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad \left(0 < t < t_0 = \frac{2}{3(\beta+1)} \right)$$

$$t=0, u=0; \quad z \rightarrow \infty, u \rightarrow 0$$

$$z=0, \quad \partial u / \partial z - kP^{-1/2} \eta^{-1}(t) f(u) + (\pi t)^{-1/2} = 0$$

Функция $\eta(t)$, входящая в последнее граничное условие (1.5), задается параметрически и обладает свойствами

$$(1.6) \quad \eta(t(v)) = \frac{1}{2(\beta+1)} (1-v^2), \quad t(v) = \frac{1}{2(\beta+1)} \left(\frac{2}{3} + v - \frac{v^3}{3} \right)$$

$$t \rightarrow 0, \quad \eta(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n t^{(n+1)/2}; \quad t \rightarrow t_0, \quad \eta(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (t_0 - t)^{(n+1)/2}$$

$$a_0 = \sqrt{2/(\beta+1)}, \quad a_1 = -2/3, \dots, \quad (-1 \leq v \leq 1)$$

Решение задачи (1.5), (1.6) ищем в виде

$$(1.7) \quad u(z, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \Phi(\lambda) (t-\lambda)^{-1/2} \exp(-\xi^2) d\lambda, \quad \xi = 1/2 z (t-\lambda)^{-1/2}$$

Функция $u(z, t)$ (1.7) удовлетворяет уравнению и первым двум граничным условиям (1.5) и для любой функции $\Phi(t)$ в интервале $0 < t < t_0$ обладает следующими свойствами [4]:

$$(1.8) \quad \lim_{z \rightarrow 0} u = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \Phi(\lambda) (t-\lambda)^{-1/2} d\lambda, \quad \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\partial u}{\partial z} = -\Phi(t)$$

Из последнего граничного условия (1.5) и свойств (1.8) следует, что функция $\Phi(t)$ является решением интегрального уравнения

¹ См. Гупало Ю. П., Полянин А. Д., Рязанцев Ю. С. Массообмен капли (пузыря) с ламинарным потоком жидкости при больших числах Пекле (асимптотический анализ). Препринт № 120 Ин-та проблем механики АН СССР. М., 1979.

$$(1.9) \quad \eta(t) \Phi(t) + kP^{-1/2} f \left(\int_0^t \frac{\Phi(\lambda) d\lambda}{\sqrt{\pi(t-\lambda)}} \right) - \frac{\eta(t)}{\sqrt{\pi t}} = 0$$

Аналогично [2, 3] решение этого уравнения можно получить в виде ряда, тогда соотношения (1.2)–(1.4), (1.7) будут задавать распределение концентрации в потоке вне капли.

2. Используя представление для концентрации (1.4) и второе свойство (1.8), получаем связь между локальным диффузионным потоком j и функцией Φ

$$(2.1) \quad j(t) = [\partial c / \partial r]_{r=1} = P^{1/2} \eta(t) [(\pi t)^{-1/2} - \Phi(t)]$$

Выражая отсюда $\Phi(t)$ через $j(t)$ и подставляя в интегральное уравнение (1.9), получаем следующее уравнение для локального потока на поверхность капли:

$$(2.2) \quad j_*(t) = f(1 - \alpha G * j_*), \quad j_*(t) = j(t) k^{-1}$$

$$G(t) * w(t) = \int_0^t w(\lambda) \eta^{-1}(\lambda) (t-\lambda)^{-1/2} d\lambda, \quad \alpha = \frac{k}{\sqrt{\pi P}}$$

В дальнейшем без существенного для практики ограничения общности считаем, что функция f обладает свойствами

$$(2.3) \quad f(0) = 0, \quad f(1) = 1; \quad f'_x > 0 \quad (0 < x < 1)$$

Первое свойство необходимо для того, чтобы решение уравнения (2.2) при $k \rightarrow \infty$ ($P = \text{const}$) выходило на режим полного поглощения [1], второму условию всегда можно удовлетворить за счет перенормировки константы скорости реакции k , последнее условие (2.3) достаточно для существования обратной функции F , $F(f(x)) = x$.

В частности, всем этим свойствам удовлетворяет функция

$$(2.4) \quad f(x) = x^\kappa, \quad (\kappa > 0)$$

соответствующая реакции порядка κ [1].

Исследуем теперь два предельных случая: 1) $\alpha \gg 1$, 2) $\alpha \ll 1$. Для локального диффузионного потока j первый случай соответствует фиксированному значению P и $k \rightarrow \infty$, а второй — фиксированному k и $P \rightarrow \infty$.

В первом случае в нулевом приближении получаем уравнение

$$G * j^0 = \sqrt{\pi P} \quad (k \rightarrow \infty, P = \text{const})$$

решение которого имеет вид

$$j^0(t) = \sqrt{P/\pi} \eta(t) t^{-1/2}$$

что соответствует предельному диффузионному потоку, задаваемому концентрацией c_* (1.2), (1.3).

Следующее приближение по параметру α^{-1} определяется уравнением Абеля

$$G * j^1 = -\sqrt{\pi P} F(j^0(t) k^{-1})$$

решение которого приводит к выражению

$$(2.5) \quad j = j^0 + j^1, \quad j^1 = -\sqrt{\frac{P}{\pi}} \eta(t) \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{F(j^0(\lambda) k^{-1}) d\lambda}{\sqrt{t-\lambda}}$$

$$j_{*1} = -\sqrt{\frac{P}{\pi}} k^{-1/\kappa} \eta(t) \frac{d}{dt} \int_0^t [j^\circ(\lambda)]^{1/\kappa} (t-\lambda)^{-1/2} d\lambda$$

$$O(P^{1/2}) < k < O(P)$$

Здесь и везде в дальнейшем индекс κ относится к реакции порядка κ . Ограничения на величину параметра k связаны с условием $O(P^{-1/2}) < \alpha^{-1} < O(1)$, причем левая часть последнего неравенства соответствует требованию, чтобы поправка по α^{-1} была существенной, т. е. больше поправки, получаемой при асимптотическом разложении поля концентрации в ряд по $P^{-1/2}$.

Для полного диффузионного потока на поверхность пузыря ($\beta=0$) вычисление интеграла (2.5) при смешанной кинетике ($\kappa=1$) приводит к выражению

$$(2.6) \quad I = 2\pi \int_0^\pi j(\tau) \sin \tau d\tau = I_0 [1 - 0.34 P^{1/2} k^{-1}]$$

$$I_0 = 4\sqrt{2/3}\pi P, \quad O(P^{1/2}) < k < O(P)$$

Здесь I_0 — предельный поток на пузырь при $k \rightarrow \infty$, $P \rightarrow \infty$.

Во втором предельном случае ($\alpha \rightarrow 0$) из интегрального уравнения (2.2) видно, что локальный диффузионный поток на всей поверхности капли (за исключением окрестности задней критической точки $|t_0 - t| < O(e^{-1/\alpha})$) равен

$$(2.7) \quad j(t) = k[1 + O(\alpha)] + O(P^{-1/2}) \quad (P \rightarrow \infty, k = \text{const})$$

Это означает, что при $k \ll P^{1/2}$ режим протекания реакции на всей поверхности капли близок к кинетическому.

Так как при $t \rightarrow t_0$, $G \rightarrow 1 \rightarrow \infty$, то вблизи задней критической точки ($\theta \rightarrow 0$) имеется область пограничного типа, в которой диффузионный поток j быстро изменяется от k до 0. Поэтому в окрестности задней критической точки всегда существует область диффузионного режима протекания реакции. Вклад этой области в полный диффузионный поток несуществен. Поэтому для полного числа Шервуда имеем

$$(2.8) \quad \text{Sh} = k, \quad \text{Sh} = I / 4\pi \quad (P \rightarrow \infty, k = \text{const})$$

Видно, что, как и в случае твердой сферы [2, 3], выражения (2.7), (2.8) для диффузионных потоков не зависят от числа Пекле P . Это означает, что для любой конечной скорости поверхностной реакции при увеличении числа Пекле (скорости набегающего потока) число Шервуда стремится к своему предельному значению (2.8). Данное явление может быть названо насыщением диффузионного потока и объясняется тем, что при увеличении числа Пекле диффузионный поток увеличивается до тех пор, пока лимитирующей стадией процесса диффузии не становится поверхностная реакция.

Исследуем теперь диффузию вещества в окрестности передней критической точки при произвольном законе реакции $f(x)$.

Из представления функции $\eta(t)$ при $t \rightarrow 0$ в виде ряда (1.6) видно, что решение интегрального уравнения (2.2) имеет вид

$$(2.9) \quad t \rightarrow 0, \quad j(t) = \sum_{n=0}^{\infty} d_n t^{n/2}$$

Подставляя это выражение в (2.2), разлагая в ряд по степеням $t^{n/2}$ и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях t , получаем рекуррентную систему для определения коэффициентов d_n . В частности, для определения первого коэффициента в (2.9) получаем уравнение

$$(2.10) \quad \Omega_f(k, P, d_0) = kf(1 - \lambda d_0) - d_0 = 0, \quad \lambda = \sqrt{\pi(\beta + 1) / 2P}$$

Исследуем теперь свойства d_0 в зависимости от величины константы скорости реакции, числа Пекле и свойств функции f . Отметим, что ввиду свойств (2.3) выполнены неравенства

$$(2.11) \quad \Omega_f(k, P, 0) = k > 0, \quad \Omega_f(k, P, \lambda^{-1}) < 0, \quad \partial \Omega_f / \partial d_0 < 0$$

Поэтому уравнение (2.10) имеет единственный корень на интервале $0 < d_0 < \sqrt{2P / \pi(\beta + 1)}$.

Пусть функции f_1 и f_2 удовлетворяют свойствам (2.3) и, кроме того, при $0 \leq x \leq 1$ выполнено неравенство $f_1(x) \leq f_2(x)$, а x_1 и x_2 — корни уравнений $\Omega_{f_1}(k, P, x_1) = 0$ и $\Omega_{f_2}(k, P, x_2) = 0$ соответственно. Тогда $x_1 \leq x_2$.

Это утверждение доказывается неравенством

$$\begin{aligned} \Omega_{f_2}(k, P, x_1) &= kf_2(1 - \lambda x_1) - x_1 = \\ &= k[f_2(1 - \lambda x_1) - f_1(1 - \lambda x_1)] \geq 0 \end{aligned}$$

Отсюда, в частности, получаем, что при увеличении константы скорости реакции k при фиксированном «законе реакции» f локальный диффузионный поток в окрестности передней критической точки возрастает. Для реакции порядка κ выполняется неравенство $x^*_{\kappa_1} > x^*_{\kappa_2}$, при $\kappa_1 < \kappa_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Поэтому с увеличением порядка реакции κ в законе реакции (2.4) дифференциальный поток j в области передней критической точки уменьшается.

Аналогичным образом, используя монотонность функции f , можно показать, что при увеличении числа Пекле d_0 будет увеличиваться и $\lim_{P \rightarrow \infty} d_0 = kf(1) = k$.

В случае смешанной кинетики ($f(u) = u$) из уравнения (2.10) получаем следующее выражение для коэффициента d_0 :

$$(2.12) \quad d_0 = k[1 + 2^{-1/2} k P^{-1/2} \pi^{-1/2} (\beta + 1)^{-1/2}]^{-1}$$

Для реакции порядка κ второй член разложения (2.9) имеет вид

$$(2.13) \quad d_1 = \frac{2a_1 \kappa k^{1/\kappa} d_0^{(2\kappa-1)/\kappa}}{\sqrt{\pi P} a_0^2 + 2a_0 \kappa k^{1/\kappa} d_0^{(\kappa-1)/\kappa}}$$

3. Выше было исследовано поведение диффузионного потока на каплю при больших и малых значениях $\alpha = \pi^{-1/2} k P^{-1/2}$. Для промежуточных значений $k P^{-1/2}$ решение интегрального уравнения (2.2) в случае реакции произвольного порядка получено численными методами. При получении решения вблизи передней критической точки использовались выражения (2.10), (2.13). Зависимость полного потока на каплю от $k P^{-1/2}$ приведена на фигуре. Здесь $Sh_0 = 2^{1/2} 3^{-1/2} \pi^{-1/2} (\beta + 1)^{-1/2} P^{1/2}$ — число Шервуда в условиях полного поглощения. Кривые 1, 2, 3 соответствуют значениям порядка реакции $\kappa = 1/2, 1, 2$. На фигуре $P_* = P(\beta + 1)^{-1}$.

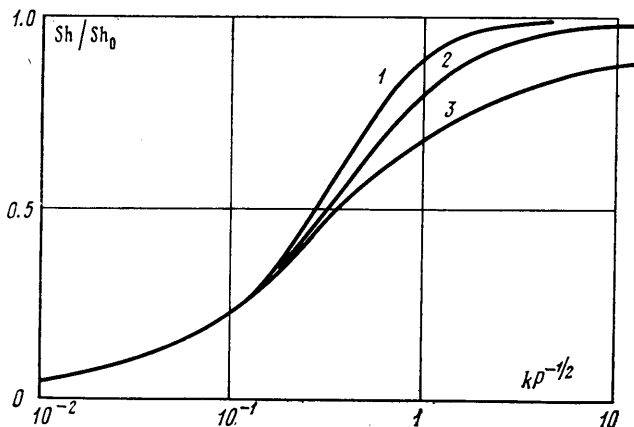
Как следует из численного решения интегрального уравнения (2.2), при достаточно больших значениях $k P_*^{-1/2}$ при вычислении полного потока можно ограничиться первыми двумя членами ряда (2.9). Так, например, для $\kappa = 1/2$ вклад остаточного члена при $k P_*^{-1/2} = 0.1$ составляет $\sim 15\%$ и бы-

стро уменьшается с ростом $kP_*^{-1/2}$; для $\kappa=2$, $kP_*^{-1/2}=0.1$ этот вклад составляет $\sim 20\%$. Таким образом, в широком диапазоне значений $kP^{-1/2}$ зависимость полного потока от константы скорости k и показателя κ можно приближенно представить формулой

$$\frac{Sh}{Sh_0} = 2^{-1/2} \pi^{1/2} (\beta+1)^{1/2} P^{-1/2} \left[d_0 + \frac{2}{9(\beta+1)} \left(d_1 + \frac{2}{3} d_0 \right) \right]$$

Отметим, что эта формула неплохо описывает отношение Sh / Sh_0 лишь при тех значениях отношения вязкости β , когда $\beta \ll P^{1/2}$.

Как следует из результатов п. 2 и численных расчетов, приведенных на фигуре, 1) полный диффузионный поток I на каплю возрастает с уве-



личением константы скорости реакции k и уменьшается с ростом показателя κ , 2) с увеличением числа Пекле P полное число Шервуда растет и при $P \rightarrow \infty$ стремится к своему предельному значению $kf(1)$, зависящему лишь от кинетики реакции (явление насыщения).

Аналогичные выводы получены в [2, 3] для твердой сферической частицы в однородном стоксовом потоке.

Отметим, что с помощью [5], все результаты, полученные в данной работе, легко обобщаются на случай произвольного осесимметричного обтекания капли вязкой несжимаемой жидкостью.

Поступила 19 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
2. Полянин А. Д., Сергеев Ю. А. О диффузии к поглощающей частице при смешанной кинетике. ПММ, 1977, т. 41, вып. 4.
3. Полянин А. Д., Сергеев Ю. А. Конвективная диффузия к частице в жидкости при нелинейной кинетике. ПММ, 1979, т. 43, вып. 1.
4. Sutton W. G. L. On the equation of diffusion in a turbulent medium. Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1943, v. 182, No. 988.
5. Гупало Ю. П., Полянин А. Д., Рязанцев Ю. С. Диффузия к частице при больших числах Пекле в случае произвольного осесимметричного обтекания вязкой жидкостью. ПММ, 1976, т. 40, вып. 5.