

УДК 533.6.011.8:541.182.2/3

© 1995 г. С. П. БАКАНОВ

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ЛЕТУЧЕСТИ НА ТЕРМОФОРЕЗ АЭРОЗОЛЕЙ

Рассмотрена задача о термофорезе в газах с учетом фазовых и/или иных физико-химических превращений вещества частиц. Установлено, что влияние этих превращений сказывается на термофорезе двояко: во-первых, меняется распределение температуры; во-вторых, окружающее тело пространство насыщается паром вещества частиц, что приводит к термодиффузии смеси и некомпенсированной передаче импульса газовыми молекулами. Первый эффект наиболее существен для тел низкой теплопроводности, второй — для тел высокотеплопроводных. Объяснить влиянием фазового превращения экспериментально установленный факт значительного превышения скорости термофореза по сравнению с расчетным по формуле Эпштейна не удастся.

До настоящего времени не получило удовлетворительного объяснения наблюдавшееся экспериментально [1, 2] превышение скорости термофореза аэрозолей поваренной соли и ртути в воздухе в 30—50 раз по сравнению с расчетными значениями по формуле Эпштейна [7]

$$v_E = -\frac{3}{4} v \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\kappa}{\kappa} \right)^{-1} \nabla \ln T$$

В работах [3—6] были исследованы возможные причины отклонений данных наблюдений термофореза тел от формулы Эпштейна. Поскольку пока не получено прямых экспериментальных подтверждений рассмотренного механизма, представляет интерес исследование альтернативных вариантов.

Напомним кратко постановку задачи о термофорезе в газах. Рассматривается движение тела в неравномерно нагретом газе. Предполагается, что на бесконечном расстоянии от тела поддерживается с помощью внешних источников малый постоянный градиент температуры ∇T . Тепловое скольжение газа вблизи поверхности тела вызывает относительное движение тела и газа. Скорость этого движения также считается достаточно малой, так что поле скоростей в газе описывается уравнением Стокса, а распределение температуры в газе и теле находится решением уравнения Лапласа вне и внутри тела.

Обычно рассматривают термофорез тел, на поверхности которых не происходит физико-химического превращения вещества. Если речь идет о фазовом переходе, то такие тела принято называть нелетучими. Формально это означает, что в нулевом по радиальному числу Кнудсена $Kn = \lambda/R$ (λ — длина свободного пробега молекул газа, R — характерный размер тела) приближении нормальная слагающая скорости газа на поверхности полагается равной нулю (поверхность непроницаема для молекул). Рассмотрим теперь случай, когда условие непроницаемости поверхности тела заменяется более общим. Например, потребуем, чтобы на поверхности тела было возможно фазовое или иное физико-химическое превращение одного из компонентов газовой смеси.

В нулевом приближении по числу Кнудсена граничные условия для компонент скорости на поверхности летучего тела можно записать в виде [5]

$$v_{cr} - \frac{\rho_i v_r}{\rho} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\rho_i v_r}{\rho} = (v_1 - v_2)_r = -\frac{n^2}{n_1 n_2} D \left(\frac{\partial C}{\partial r} + k_T \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) \quad (2)$$

$$(v_c - v)_\theta = v_\theta = -k_{TS} \frac{\nu}{T} \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial \theta} + D k_{DS} \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (3)$$

$$-\kappa \frac{\partial T}{\partial r} + \kappa_i \frac{\partial T_i}{\partial r} - L \frac{n^2}{n_1 n_2} D \left(\frac{\partial C}{\partial r} + k_T \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) = 0 \quad (4)$$

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} = 0, \quad C_s - C = 0 \quad (5)$$

Здесь введены следующие обозначения: ν — скорость в лабораторной системе координат, индексы $c, i, s, 1, 2$ — относят соответствующую величину к центру масс газовой смеси, конденсированной фазе, насыщенному пару или к летучему (1) и нелетучему (2) компоненту смеси; индексы r и θ указывают на радиальную или тангенциальную компоненту; T — температура, p — давление, ρ — плотность, D — коэффициент взаимной диффузии компонентов смеси, n — число молекул в единице объема газа, κ — теплопроводность, ν — кинематическая вязкость газа, R_s — универсальная газовая постоянная, k_{TS} — коэффициент теплового скольжения, k_{DS} — коэффициент диффузионного скольжения, k_T — коэффициент термодиффузии газовой смеси, L — теплота фазового перехода единицы массы, $C = n_i/n$ — концентрация летучего компонента.

Рассмотрим задачу о термофорезе летучего сферического тела радиуса R . Температура внутри и вне его и концентрация летучего компонента вне тела подчиняются уравнению Лапласа

$$\Delta T_i = 0, \quad r \leq R; \quad \Delta T = 0, \quad \Delta C = 0, \quad r \geq R$$

Полагая на бесконечном расстоянии от тела $T = T_\infty$, $C = C_\infty$, $\nabla T = \text{const}$ и $C = \text{const}$, а в центре тела $T = T_0$, запишем решения этих уравнений в виде

$$T_i = T_0 + (A, r)$$

$$T = T_\infty + \delta T \frac{R}{r} + (\nabla T, r) + (B, r) \frac{R^3}{r^3} \quad (6)$$

$$C = C_\infty + \delta C \frac{R}{r} + (B_2, r) \frac{R^3}{r^3}$$

Векторы A, B_1 и B_2 , пропорциональные ∇T , определяются из граничных условий. Будем считать неизотермичность тела $\delta T_i = T_i(R) - T_0$ достаточно малой. Тогда для концентрации насыщенного пара летучего компонента вблизи поверхности тела можно использовать соотношение

$$C_s(T) = C_s(T_0) + \frac{\partial C_s}{\partial T} \delta T_i$$

Из граничных условий (5) с учетом (6) имеем

$$T_0 + AR \cos \theta = T_\infty + \delta T + \nabla T R \cos \theta + B_1 R \cos \theta$$

$$C_s(T_0) + \frac{\partial C_s}{\partial T} AR \cos \theta = C_\infty + \delta C + B_2 R \cos \theta$$

Отсюда следует

$$\delta T = T_0 - T_\infty, \quad A = \nabla T + B_1, \quad \delta C = C_s(T_0) - C_\infty \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial T} A = B_2 \quad (8)$$

Введя обозначение $L (n^2/n_1 n_2) D \rho_1 = N$, равенство (4) перепишем в виде

$$- \left(\kappa + N \frac{k_T}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial r} + \kappa_i \frac{\partial T_i}{\partial r} - N \frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

Отсюда с учетом (6), (7) и (8) получаем после несложных преобразований

$$\left(\kappa + N \frac{k_T}{T} \right) \delta T + N \delta C = 0 \quad (9)$$

$$A = \frac{3}{2} \left(1 + \frac{N}{\kappa T} k_T \right) \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\kappa_i}{\kappa} + \frac{N}{\kappa T} \left(k_T + T \frac{\partial C_s}{\partial T} \right) \right]^{-1} \nabla T \quad (10)$$

Соотношения (6), (7), (8) и (10) определяют искомое распределение температуры внутри и вне тела, а также концентрацию летучего компонента вне тела. Легко видеть, что полученные распределения обобщают известные результаты для нелетучих тел [9]. Естественным образом получаются отсюда и критерии «летучести», которые до настоящего времени применительно к задачам подобного рода не формулировались. Действительно, при

$$\frac{\kappa_i}{\kappa} \ll \frac{N}{\kappa T} k_T \quad (11)$$

приходим к распределению температур и концентрации в предельном случае «сильно летучих» тел. В этом случае температура, а также концентрация летучего компонента не зависят от теплопроводностей тела и газа и для A получаем

$$A = \frac{3}{2} k_T \left(k_T + T \frac{\partial C_s}{\partial T} \right)^{-1} \nabla T$$

Условия, при которых выполняются неравенства

$$1 \gg \frac{N}{\kappa} \frac{\partial C_s}{\partial T}, \quad \frac{N}{\kappa T} k_T$$

позволяют полностью пренебречь влиянием летучести. В этом случае температура соответствует распределению для нелетучих тел. Из граничных условий (1)–(3) для тангенциальной и радиальной составляющих скорости газа на поверхности тела имеем

$$v_{cr} = \frac{N}{\rho L} \left\{ \frac{\delta C}{R} + 2A \frac{\partial C_s}{\partial T} \cos \theta + \frac{k_T}{T} \left[\frac{\delta T}{R} + (2A - 3\nabla T) \cos \theta \right] \right\}$$

$$v_\theta = - \left(k_{Ts} \frac{v}{T} - Dk_{Ds} \frac{\partial C_s}{\partial T} \right) A \sin \theta$$

Сферически-симметричная составляющая v_{cr} определяет поток вещества на тело

$$I = \int_s \rho_i v_{cr} dS = \frac{N}{\rho L} \left(\delta C + \frac{k_T}{T} \delta T \right) 4\pi R$$

С учетом (9) получаем известное соотношение [10] $I = -4\pi R (\kappa/L) \delta T$.

Несимметричная составляющая v_{cr} дает вклад в силу термофореза. Решение уравнения Стокса [9] для поля скоростей вокруг сферы имеет вид

$$v_{cr} = v_c \cos \theta \left[1 - 2a \frac{R}{r} + 2b \frac{R^3}{r^3} \right], \quad v_\theta = -v_c \sin \theta \left[1 - a \frac{R}{r} - b \frac{R^3}{r^3} \right]$$

Сила давления газа на тело выражается соотношением $F = 8\pi\nu\rho a R v_c$. Установившееся движение тела со скоростью $v_T = -v_c$ (скоростью термофореза) отвечает условию $F = 0$, т. е. $a = 0$. Константы b и v_c определяются из граничных условий

$$v_c \cos \theta (1 + 2b) = \frac{N}{\rho L} \cos \theta \left\{ 2A \frac{\partial C_s}{\partial T} + \frac{k_T}{T} (2A - 3\nabla T) \right\}$$

$$v_c \sin \theta (1 - b) = A \sin \theta \left(k_{Ts} \frac{v}{T} - Dk_{Ds} \frac{\partial C_s}{\partial T} \right)$$

Отсюда получаем

$$v_T = -\frac{2}{3} A \left[k_{Ts} \frac{v}{T} - Dk_{Ds} \frac{\partial C_s}{\partial T} + \frac{N}{\rho L} \left(\frac{\partial C_s}{\partial T} + \frac{k_T}{T} \right) \right] + \frac{N}{\rho L} \frac{k_T}{T} \nabla T$$

Влияние летучести на скорость термофореза удобно анализировать, рассматривая безразмерное отношение

$$Y = \frac{v_T}{v_E} = \frac{4}{3} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\chi_i}{\chi} \right) \left\{ \left(1 + \frac{N}{\chi T} k_T \right) \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\chi_i}{\chi} + \frac{N}{\chi T} \left(k_T + T \frac{\partial C_s}{\partial T} \right) \right]^{-1} \times \right. \quad (12)$$

$$\left. \times \left[k_{Ts} - \frac{D}{v} k_{Ds} T \frac{\partial C_s}{\partial T} + \frac{N}{\nu \rho L} \left(T \frac{\partial C_s}{\partial T} + k_T \right) \right] + \frac{N}{\nu \rho L} k_T \right\}$$

Для численных расчетов использованы значения входящих сюда комбинаций, получаемых для модели твердых шаров взаимодействующих молекул. Приведем для справок эти выражения

$$\frac{N}{\chi T} = \frac{4}{15} \frac{D}{v} \frac{LM_1}{R_s T} \frac{1}{1 - C_s(T)}, \quad \frac{N}{\nu \rho L} = \frac{D}{v} \frac{M_1}{M_2} \frac{1}{1 - C_s(T)} \quad (13)$$

$$T \frac{\partial C_s}{\partial T} = \frac{LM_1}{R_s T} C_s(T), \quad C_s(T) = C_s(T_{in}) \exp \left[\frac{LM_1}{R_s T} \left(\frac{T}{T_{in}} - 1 \right) \right] \quad (14)$$

где индекс *in* означает начальное значение.

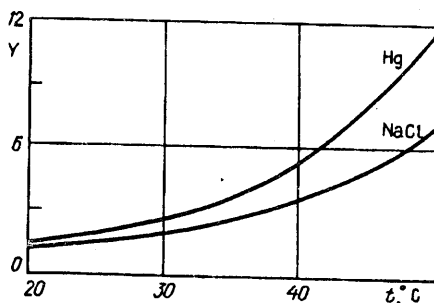
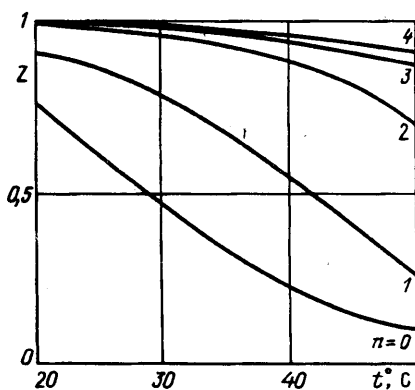
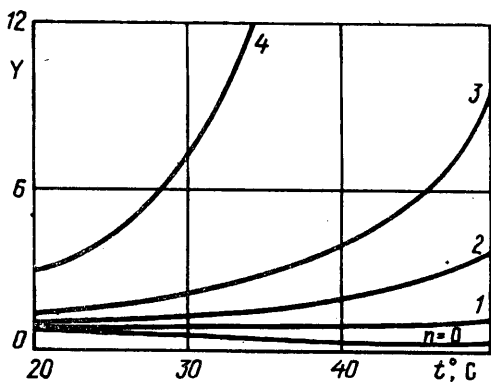
Для k_T и k_{Ds} приняты приближенные соотношения [11, 12]

$$k_T = -\frac{1}{2} C_s(T) \frac{M_1 - M_2}{|M_1 - M_2|}, \quad k_{Ds} = -\frac{M_2}{M_1} + \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2}$$

Сопоставляя неравенство (11) и соотношения (13) и (14), приходим к заключению, что влияние летучести на распределение температур и концентрации паров в окрестности тела следует принимать во внимание лишь при выполнении условия

$$C_s(T_0) \geq \frac{\chi_i}{\chi} \frac{R_s T}{LM_1} \quad (15)$$

Значение концентрации по определению не превышает единицы. Поэтому неравенство (15) реально может выполняться лишь для тел, теплопроводность которых сравнима с теплопроводностью окружающего газа. Для тел с высокой теплопроводностью влияние летучести на скорость термофореза определяется



вкладом последнего слагаемого в фигурных скобках (12). Действительно, при $(\kappa_1/\kappa) (N/v\rho L) k_T \geq 1$ имеем для концентрации насыщенного пара, при которой влияние летучести становится существенным, следующее условие: $C_s(T_0) \geq \kappa M_2/(\kappa_1 M_1)$, т. е. эффект летучести проявляется уже при довольно низких температурах (концентрациях летучего компонента). Таким образом, для высокотеплопроводных тел эффект летучести состоит в основном в образовании вокруг тела газовой смеси и ее влиянии на термофорез тела путем передачи некомпенсированного импульса посредством термодиффузии.

На фиг. 1 представлены результаты расчета отношения Y для тел различной теплопроводности. Отношение теплопроводностей тела и окружающего газа меняется от 1 до 10^4 . Фигура 2 иллюстрирует влияние летучести на распределение температуры (Z — отношение A (формула (10)) к его значению в отсутствие летучести). На фиг. 3 представлены результаты расчета отношения Y для аэрозолей ртути и поваренной соли в воздухе в присутствии водяного пара. Последний может конденсироваться на поверхности частиц и испаряться с нее. Видно, что летучесть воды при комнатной температуре повышает скорость термофореза для рассматриваемых аэрозолей всего в 2—3 раза. Даже при температуре порядка 50°C скорость может возрасти (по сравнению с эпштейновским значением) не более чем в 10 раз.

Таким образом, влияние летучести на термофорез тел происходит двояко: во-первых, меняется распределение температуры внутри и вне тела; во-вторых, окружающее пространство насыщается паром летучего вещества, что приводит к термодиффузии смеси и некомпенсированной передаче импульса телу газовыми молекулами. Изменение температурного поля при обычных температурах оказывается наиболее существенным для тел низкой теплопроводности. Наоборот, эффект термодиффузии при тех же условиях наиболее существен для высоко-

теплопроводных тел. Экспериментально наблюдавшийся факт значительного превышения скорости термофореза по сравнению со значением, рассчитанным по формуле Эпштейна, объяснить при обычных условиях эффектом летучести не удастся.

Исследование, описанное в настоящей работе, было проведено при поддержке Международного научного фонда (грант No. М 24 000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schadt C. F., Cadle R. D.* Thermal forces on aerosol particles in a thermal precipitator//J. Coll. Sci. 1957. V. 12. P. 356—362.
2. *Schadt C. F., Cadle R. D.* Thermal force on aerosol particles// J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 10. P. 1689—1694.
3. *Баканов С. П.* Термофорез в газах при малых числах Кнудсена//Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 9. С. 134—152.
4. *Баканов С. П.* Какие и зачем нужны сегодня эксперименты по термофорезу аэрозолей//Коллоид журн. 1992. Т. 54. № 5. С. 39—42.
5. *Баканов С. П., Ролдугин В. И.* О двух методах построения теории термофореза крупных аэрозольных частиц//Коллоид журн. 1977. Т. 39. № 6. С. 1027—1035.
6. *Баканов С. П., Дерягин Б. В., Ролдугин В. И.* Термофорез в газах//Успехи физ. наук. 1979. Т. 129. № 2. С. 255—278.
7. *Epstein P. S.* Zur theorie des radiometers//Z. Phys. 1929. V. 54. S. 537.
8. *Яламов Ю. И., Галоян В. С.* Динамика капель в неоднородных вязких средах. Ереван: Луйс, 1985. 207 с.
9. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. М.: Гостехтеориздат, 1949.
10. *Фукс Н. А.* Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 91 с.
11. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с.
12. *Kramers H. A., Kistemaker J.* On the slip of a diffusing gas mixture along a wall//Physica. 1943. V. 10. № 8. P. 669—713.

Москва

Поступила в редакцию
2.VI.1994