

УДК 532.529:534.23:541.12

© 2003 г. Н. А. ЗОЛОВКИН, Н. С. ХАБЕЕВ

АКУСТИКА ЖИДКОСТИ С ПУЗЫРЬКАМИ ГАЗА ПРИ НАЛИЧИИ В ГАЗЕ СЛАБОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Исследовано влияние состава и теплофизических свойств газожидкостных пузырьковых систем при наличии в газе диссоциирующей компоненты на особенности распространения и затухания малых возмущений. Установлено значительное влияние реагирующей компоненты газа в пузырьках на коэффициент затухания звуковой волны в пузырьковой среде. Для низкочастотных звуковых волн выявлен эффект "размягчения" среды за счет сильного затухания колебаний пузырьков. Это происходит потому, что при изотермическом сжатии газового пузырька протекает реакция рекомбинации, которая препятствует росту давления в газе при его сжатии.

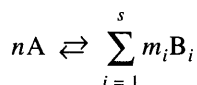
Распространение малых возмущений в пузырьковых жидкостях изучалось в ряде работ, обсуждение которых содержится в обзоре [1]. Представляет, однако, научно-методический и практический интерес исследование акустики жидкости с пузырьками газа в случае, когда фаза содержит химически активные примеси. Динамика таких многокомпонентных пузырьков исследована в [2].

Ключевые слова: пузырек, акустика, химическая реакция, газ, жидкость.

1. Постановка задачи. Рассмотрим распространение акустических возмущений в газожидкостных пузырьковых средах, когда в газе при повышении давления происходит химическая реакция с поглощением тепла. Химически реагирующий газ присутствует в пузырьках в малом количестве в смеси с химически инертным газом (воздухом), т.е. газ в пузырьках: воздух + диссоциирующий газ + продукты реакции.

По принципу Ле-Шателье при повышении температуры газа, вызванном его сжатием, происходит диссоциация химически реагирующей газовой составляющей с поглощением тепла (эндотермическая реакция). При расширении пузыря газ остывает и происходит обратная химическая реакция с выделением тепла (экзотермическая реакция). Данный тепловой эффект оказывает заметное влияние на радиальные колебания пузырьков [2]: декремент затухания малых радиальных колебаний одиночного газового пузырька увеличивается при наличии добавки диссоциирующего газа и уменьшается при наличии в газе горючей добавки.

Здесь предполагается, что до прихода акустического возмущения диссоциирующий газ находится в состоянии химического равновесия с продуктами реакции диссоциации. Для обратимой химической реакции



скорость реакции определяется как разность скоростей прямой и обратной реакций

$$W = \frac{dC_a}{dt} - \frac{dC_b}{dt} \quad (1.1)$$

Здесь A – диссоциирующий газ, B_i – продукты диссоциации ($i = 1, \dots, s$), C_a и C_b – массовые концентрации диссоциирующего газа A и продуктов реакции B_1, \dots, B_s ; n, m_1, \dots, m_s – стехиометрические коэффициенты химической реакции.

Например, для реакции диссоциации бурого газа $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ имеем $n = 1$, $m_1 = 2$, $s = 1$, $A = N_2O_4$, $B_1 = NO_2$; для диссоциации слезоточивого газа $COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$ $n = 1$, $s = 2$, $m_1 = 1$, $m_2 = 1$, $A = COCl_2$.

Кинетика реакций определяется законом Аррениуса [3]

$$\begin{aligned} \frac{dC_a}{dt} &= -k_a C_a^n \exp\left(-\frac{E_a}{R_a T}\right) \\ \frac{dC_b}{dt} &= -k_B \prod_{i=1}^s C_i^{m_i} \exp\left(-\frac{E_B}{R_B T}\right) \end{aligned} \quad (1.2)$$

где C_i – массовая концентрация газа B_i ($i = 1, \dots, s$), k_a и k_B – предэкспоненциальные множители газа A и смеси газов B_1, \dots, B_s соответственно, R_a и R_B – газовые постоянные газа A и газовой смеси B_1, \dots, B_s , E_a и E_B – энергия активации диссоциирующего газа и продуктов реакции.

Теплота химической реакции определяется как разность энергий активации диссоциирующего газа и продуктов реакции: $\Delta H = |E_a - E_B|$.

Распространение волн в жидкости с пузырьками будем рассматривать при следующих основных допущениях [4]: смесь локально монодисперсная, т.е. в каждом элементарном объеме все пузырьки сферические и одного радиуса R ; вязкость и теплопроводность важны только в процессах межфазного взаимодействия, в частности при радиальных пульсациях пузырьков; длина волны намного превосходит расстояния между пузырьками, которые в свою очередь гораздо больше размеров пузырьков, т.е. объемное газосодержание достаточно мало, $\alpha_2 \leq 0.1$; отсутствуют процессы зарождения, исчезновения и взаимодействия пузырьков; пренебрегается продольным движением пузырьков относительно жидкости.

Будем рассматривать односкоростную модель одномерного нестационарного течения жидкости с пузырьками газа. В рамках принятых допущений макроуравнения импульса, сохранения массы, числа пузырьков, объемной концентрации газовой фазы и совместности фаз в данной постановке имеют вид [4]

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho v \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial p_1}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial p}{\partial t} + \rho \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial n}{\partial t} + n \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad (1.3)$$

$$\alpha_2 = (4/3)\pi R^3 n, \quad \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

$$\rho = \alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2 \approx \alpha_1 \rho_1 \approx \rho_1, \quad \alpha_2 \ll 1$$

Здесь α_i – объемное содержание i -й фазы, v – скорость, n – число пузырьков в единице объема, x – продольная координата, t – время, p_1 – давление, ρ – средняя плотность смеси, нижние индексы 1 и 2 отнесены к параметрам жидкости и газа.

Будем рассматривать плоскую монохроматическую ω -волну, частота которой сравнима по порядку с частотой свободных адиабатических колебаний газового пузырька. Данная постановка позволяет ввести эффективную вязкость жидкости (μ) для учета межфазного теплообмена вместо использования уравнения теплопроводности вокруг "пробного" пузырька. Введение эффективной вязкости оправдано для колебательно-го режима радиального движения пузырька, когда главными характеристиками этого движения являются частота колебаний и их амплитуда, изменение которой определяется диссипацией [4]. В качестве условия для выбора $\mu_{эф}$ естественно взять условие совпадения декремента затухания колебаний пузырька из-за тепловой диссипации с декрементом затухания свободных адиабатических колебаний газового пузырька, затухание колебаний которого происходит лишь под действием вязкостных сил на межфазной поверхности [4, 5]

$$\Lambda^{(\mu)} = \frac{4\pi\mu}{\rho_{10}R_0^2\omega_\Gamma}, \quad \omega_\Gamma = \frac{1}{R_0}\sqrt{\frac{3\gamma p_0}{\rho_{10}}} \quad (1.4)$$

Здесь ω_Γ – частота свободных колебаний газового пузырька, μ – коэффициент вязкости жидкости, γ – показатель адиабаты газа.

Выражение для тепловой составляющей декремента затухания колебаний газового пузырька при наличии в газе горючей компоненты получено в [2] путем решения уравнения теплопроводности вокруг "пробного" пузырька. При этом учтено химическое энергопоглощение в газе.

Формулы для декремента затухания колебаний пузырька с точки зрения межфазного перетока тепла в среднем за период колебания применимы для колебаний не только с собственной частотой ω_Γ но и с произвольной частотой. Поэтому входящие в указанные формулы числа Пекле и собственные частоты колебаний следует заменять на числа Пекле, определяемые частотой реализующихся колебаний, а вместо собственных частот ω_Γ также использовать частоту реализующихся колебаний [4].

Заметим, что в реальных ситуациях в широком диапазоне размеров пузырька ($R > 1$ мкм) тепловая диссипация существенно превосходит диссипацию из-за вязкости [5]. Приравнивая выражения для вязкости (1.4) и тепловой составляющей декремента затухания из [2], получим

$$\mu_{ef} = \frac{3(\gamma-1)}{4\sqrt{2}}\rho_{10}R_0\sqrt{\alpha_2}\omega + \frac{\gamma-1}{4}W\frac{\Delta H}{c_p T_0}\left(\frac{E_B}{R_B T_0} - \frac{E_a}{R_a T_0}\right)\rho_{10}R_0^2 \quad (1.5)$$

$$W = k_a(c_a^0)^n \exp\left(-\frac{E_a}{R_a T_0}\right) = k_B \prod_{i=1}^s (c_i^0)^{m_i} \exp\left(-\frac{E_B}{R_B T_0}\right) > 0$$

Здесь c_a^0 – начальная концентрация диссоциирующего газа, c_i^0 – начальная концентрация i -й составляющей продуктов диссоциации ($i = 1, \dots, s$).

Динамика радиальных пульсаций описывается уравнением Рэлея

$$R\frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 = \frac{p_2 - p_1}{\rho_1} - \frac{4\mu_{ef}dR}{R\rho_1 dt} \quad (1.6)$$

Здесь член с эффективной вязкостью ответствен за диссипацию тепловой энергии, а также за переход кинетической энергии жидкости в химическую энергию диссоциации газовой компоненты.

Уравнения состояния газовой компоненты имеют вид

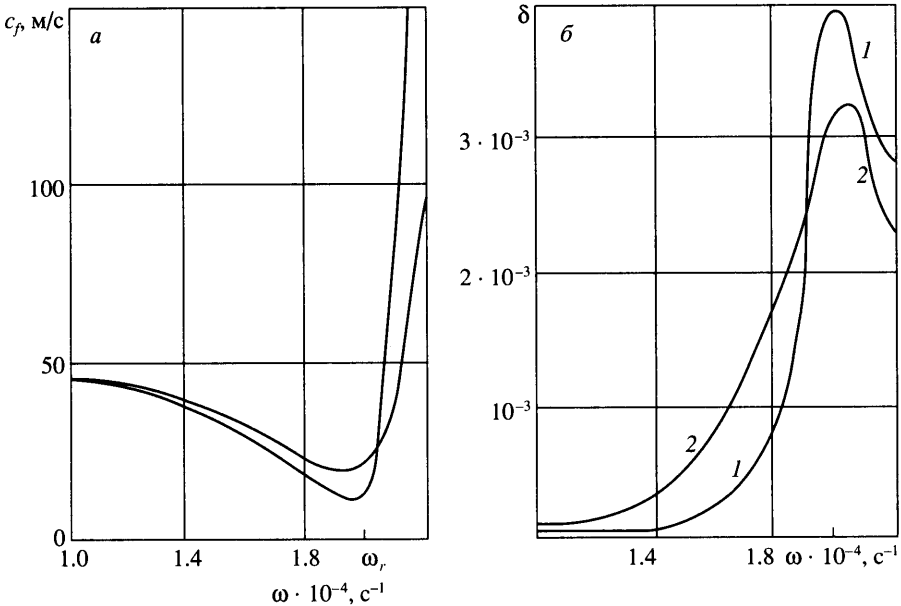
$$\frac{p_2}{p_{20}} = \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma}, \quad p_1 = p_{10} + c_1^2(\rho_1 - \rho_{10}) \quad (1.7)$$

Здесь c_1 – скорость звука в чистой жидкости.

После линеаризации системы уравнений (1.3), (1.6), (1.7) и несложных преобразований получим систему уравнений относительно неизвестных $p_1(x, t)$ и $R(x, t)$ [4]

$$R_0^2 \rho_{10} \frac{\partial^2 R}{\partial t^2} + \frac{4\mu_{ef}}{R_0} \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{3\gamma p_0}{R_0} (R - R_0) + (p_1 - p_0) = 0 \quad (1.8)$$

$$\frac{\alpha_{10}^2}{c_1^2} \frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} - \frac{3\rho_0 \alpha_{20}}{R_0} \frac{\partial^2 R}{\partial t^2} = 0$$



Фиг. 1. Зависимость фазовой скорости c_f (а) и коэффициента затухания δ (б) от частоты звуковой волны (ω) для системы, состоящей из гептана и воздушных пузырьков (кривая 1) и при наличии в воздухе примесей 5% NO_2 + 2.5% N_2O_4 (кривая 2)

Здесь $p_0 = p_{10} = p_{20}$ – давление в газе и в жидкости в невозмущенном состоянии. Решение приведенной системы ищем в виде затухающей бегущей волны

$$p_1 = p_0(1 + \varepsilon_1 \exp(i(kx - \omega t))), \quad |\varepsilon_1| \ll 1$$

$$R = R_0(1 + \varepsilon_2 \exp(i(kx - \omega t))), \quad |\varepsilon_2| \ll 1$$

Из условия существования решения такого вида получаем следующее дисперсионное соотношение

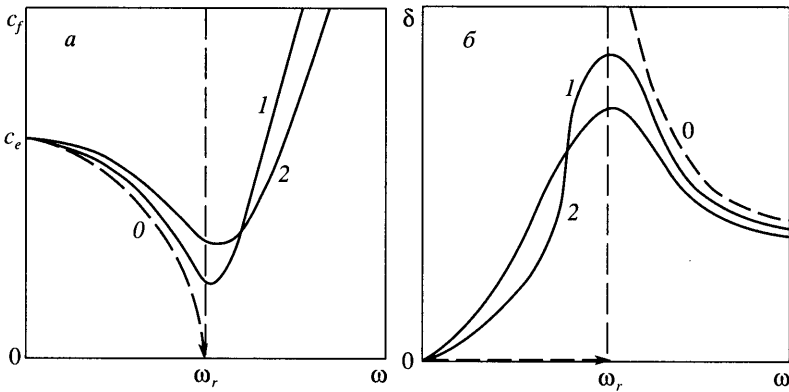
$$\frac{k^2}{\omega^2} = \frac{\alpha_{10}^2}{c_1^2} + \frac{1}{c_e^2} \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_\Gamma} \right)^2 - i \frac{4\omega\mu_{ef}}{3\gamma p_0} \right]^{-1} \quad (1.9)$$

где $k = k_* + i\delta$ – волновой вектор k_* , δ – действительные числа, δ – коэффициент затухания волны, $c_f = \omega/k_*$ – фазовая скорость звука, т.е. для каждой частоты ω скорость звука $c_f = \omega/k_*$ – своя. В выражении (1.9) $c_e = \gamma p_0 / \rho_{10} \alpha_{20}$ – равновесная скорость звука для случая адиабатических колебаний пузырьков.

2. Результаты расчетов. На фиг. 1 представлены зависимости фазовой скорости и коэффициента затухания от частоты для системы, состоящей из гептана и воздушных пузырьков, при наличии в воздухе примесей 5% NO_2 и 2.5% N_2O_4 (кривая 2) и для воздушных пузырьков без химически реагирующих примесей (кривая 1)

$$p_0 = 1 \text{ атм}, \quad T_0 = 293 \text{ К}, \quad \alpha_{20} = 5 \cdot 10^{-2}, \quad R_0 = 1 \text{ мм}$$

Для низких частот (из рассматриваемого диапазона) фазовая скорость звука и декремент затухания δ волны больше для систем, в которых происходит диссоциация в газовой фазе, нежели в системе химически инертным газом (воздухом). При увеличении



Фиг. 2. Схематичная зависимость фазовой скорости c_f и коэффициента затухания δ звуковой волны для различных значений эффективной вязкости. Здесь ω – частота звуковой волны, ω_r – частота свободных колебаний пузырька, кривые 0–2 соответствуют $\mu = 0$, $\mu = \mu_1$ и $\mu = \mu_2$

частоты волны ситуация и для скорости звука, и для коэффициента затухания волн меняется на противоположную (что ясно видно из графиков на фиг. 1). Этот факт можно объяснить тем, что в низкочастотном диапазоне звуковых волн период колебания пузырьков больше, и за время одного колебания реакция диссоциации поглощает больше энергии, переносимой волной, при этом радиальные пульсации пузырей затухают сильнее. Поэтому волна затухает сильнее с расстоянием. Для высокочастотного диапазона огромную роль играет факт обратности реакции: для высоких частот период колебаний пузырьков мал, и поэтому механизм тепловой диссипации не успевает срабатывать. В результате (в линейном приближении) происходит подкачка тепла в газ за счет того, что реакция диссоциации начинает течь в обратную сторону с энерговыделением. Расположение кривых 1 и 2 на фиг. 1 легко объяснить также на основе асимптотического анализа.

Из (1.9) в случае $\omega = \omega_r$ имеем

$$k_*^2 = \frac{\alpha_{10}^2}{2c_1^2} \omega_r^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_{10}^2}{c_1^2} \omega_r^2 \right)^2 + \left(\frac{3\gamma p_0}{4\mu_c} \right)^2 \frac{\omega_r^2}{c_e^2}$$

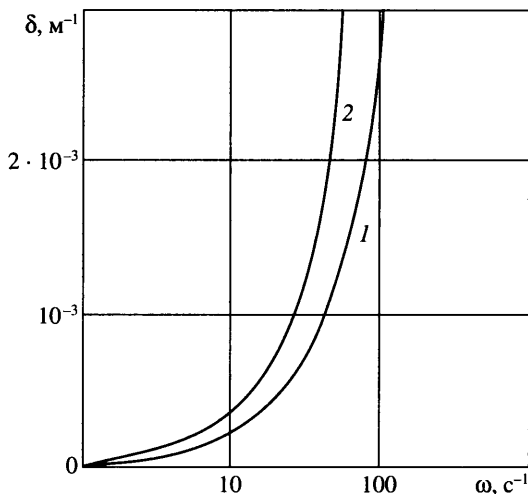
и при $\mu_{ef} \rightarrow +0$ получаем

$$k_* \sim \mu_{ef}^{1/2}, \quad \delta = \frac{1}{2k_*} \frac{3\gamma p_0}{4\omega \mu_{ef}} \frac{\omega_r^2}{c_e^4} \sim \mu_{ef}^{1/2}$$

$$k_* \sim \mu_{ef}^{1/2} \rightarrow \delta \sim \mu_{ef}^{1/2}$$

Таким образом, при стремлении эффективной вязкости к нулю кривые $\delta(\omega)$ и $c_f(\omega)$ стремятся к разрывному решению, изображенному на фиг. 2. Это решение отвечает адиабатическим колебаниям пузырьков, когда диссипация энергии в пузырьковой жидкости отсутствует [4].

На фиг. 2 для наглядности приведены схематические зависимости фазовой скорости и коэффициента затухания звуковой волны для разных значений эффективной вязкости ($\mu_1 < \mu_2$). В рассматриваемой задаче диссоциация в газе увеличивает эффективную вязкость жидкости (по сравнению со случаем, когда газ в пузырьках химичес-



Фиг. 3. Зависимость коэффициента затухания звука от частоты звуковой волны в пузырьковой жидкости, для воздушных пузырьков в гептане (кривая 1) и наличии в воздухе примеси бурого газа 0.4% 2NO_2 + 0.03% N_2O_4 (кривая 2)

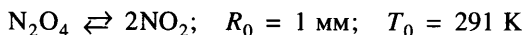
ки инертный), что хорошо видно из графиков на фиг. 1. Таким образом, тепловой эффект химической реакции играет большую роль в динамике звуковых волн, частота которых сравнима по порядку с частотой свободных адиабатических колебаний газового пузырька.

Рассматривались также низкочастотные и звуковые волны, когда колебания пузырьков близки к изотермическим. Рассматривался случай, когда газ в пузырьке содержит диссоциирующую добавку. Важно отметить, что в идеально-газовых реакциях (т.е. когда на 1 моль исходного продукта может быть получено 2 моля продуктов диссоциации). Увеличение давления при постоянной температуре в системе, согласно правилу Ле-Шателье – Брауна [6, 7], должно вызвать процесс, в результате которого давление в газе должно снижаться. Таким образом, при изотермическом сжатии газового пузырька, когда в газе имеется добавка, например 2NO_2 и N_2O_4 , находящаяся в положении химического равновесия в начальный момент времени, пойдет реакция рекомбинации $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$, уменьшающая число молекул в газе и тем самым понижающая давление. Эта реакция протекает с выделением тепла, но так как сжатие изотермическое, то в каждый момент времени существует локальное тепловое равновесие между фазами, другими словами, характерное время выравнивания температуры в газе много меньше характерного динамического времени задачи.

Итак, при медленном сжатии пузырька происходит реакция рекомбинации с выделением тепла.

В линейной постановке задача сводится к модели распространения малых гармонических колебаний по жидкости с газовыми пузырьками, когда в газе имеется дополнительная подкачка тепла (тепловой источник) в виде линейной функции температуры. Такая модель рассматривалась ранее в [2].

На фиг. 3 представлены зависимости коэффициента затухания звука от частоты звуковой волны для воздушных пузырьков в гептане, когда в воздухе присутствует примесь бурого газа



$$p_0 = 1 \text{ атм}; \quad \alpha_{20} = 0.05; \quad C_{\text{NO}_2} < 1\%$$

При стремлении объемной концентрации двуокиси азота в воздухе к 1% (для низкочастотной асимптотики) кривая 2 ложится на ось ординат, т.е. $\delta(\omega) \rightarrow \infty$ при $\omega \rightarrow 0$ в случае $C_{\text{NO}_2} = 1\%$. Это происходит потому, что при изотермическом сжатии газового пузырька протекает реакция $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$, которая препятствует росту давления в газе при его сжатии, т.е. газ теряет свойство упругости. В этом случае среда "размягчается" за счет сильного затухания колебаний пузырьков.

Все константы для расчетов брались из [3, 8–11].

Заключение. Наличие реагирующей компоненты газа в пузырьках существенно влияет на коэффициент затухания звуковой волны в пузырьковой среде при частотах, сравнимых по порядку с частотой свободных адиабатических колебаний газового пузырька. Для низкочастотных звуковых волн, когда колебания пузырьков близки к изотермическими, происходит уменьшение упругих свойств пузырьковой среды. Это связано с протекающей реакцией рекомбинации, препятствующей росту давления в газе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губайдуллин А.А., Ивандаев А.И., Нигматулин Р.И. и др. Волны в жидкостях с пузырьками // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Механика жидкости и газа. 1982. Т. 17. С. 160–249.
2. Золовкин Н.А., Хабеев Н.С. Радиальные колебания газовых пузырьков в жидкости при наличии в газе горючей компоненты // Изв. РАН. МЖГ. 1993. № 1. С. 103–109.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под. ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 231 с.
4. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Ч. 1. 464 с.; Ч. 2. 360 с.
5. Plesset M.S., Prosperetti A. Bubble dynamics and cavitation // Annu. Rev. Fluid Mech. 1977. V. 9. P. 145–185.
6. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. М.: Наука, 1979. 512 с.
7. Карпетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.; Л.: Госхимиздат, 1953. 612 с.
8. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
9. Ривкин С.Л. Термодинамические свойства газов. М.: Энергия, 1973. 287 с.
11. Справочник химика. Т. 3 / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1965. 1005 с.

Москва

Поступила в редакцию
10.XII.1998