



ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ РОСТА ЗАКРИТИЧЕСКИХ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА



Е.В. Аксенова, А.К. Щёкин, А.Е. Кучма

Кафедра статистической физики

Физический факультет

Санкт-Петербургский государственный университет

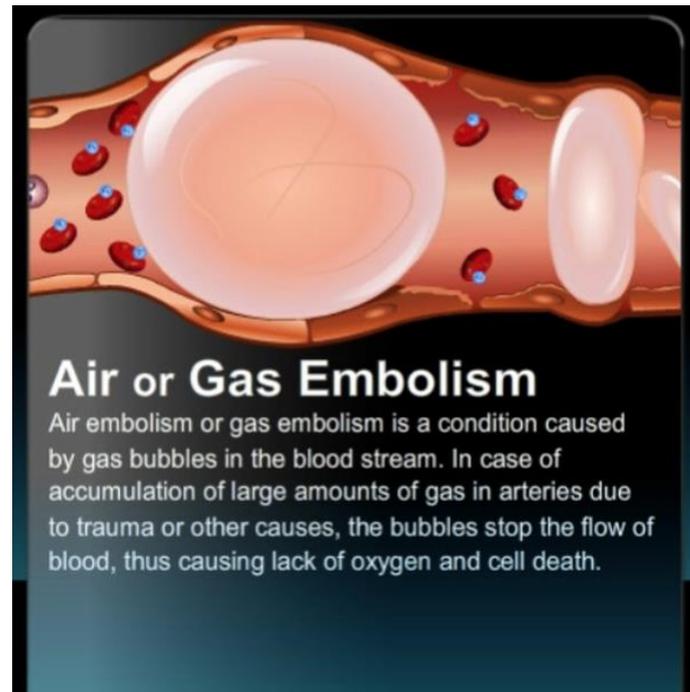




- Стационарная и нестационарная диффузия
- Силы Лапласа и дисперсность
- Вязкость раствора и торможение скорости роста пузырька
- Влияние вязкости раствора на его набухание
- Пузырьки и эмболия
- Создание высокопористых материалов



Кессонная болезнь и газовая эмболия





Пузырьки в магме и вулканические бомбы





Количество молекул газа в закритическом пузырьке

$$P_g = P_l + \frac{2\sigma}{R} + 4\eta \frac{\dot{R}}{R}$$

– давление газа в пузырьке по приближенной формуле Рэля-Плессе

лапласово давление

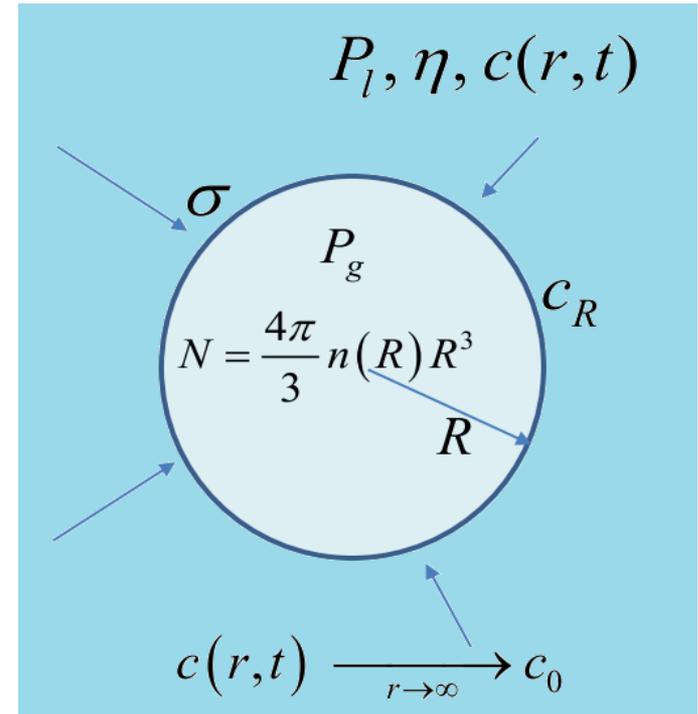
силы вязкого трения

Концентрация молекул газа в пузырьке:

$$n(R) = \frac{P_g}{k_B T} = \frac{P_l}{k_B T} \left(1 + \frac{2\sigma}{P_l R} + 4\eta \frac{\dot{R}}{P_l R} \right)$$

Число молекул газа в пузырьке:

$$N(R) = \frac{4\pi}{3} R^3 n(R)$$





Концентрация растворенного газа вблизи пузырька

Закон растворимости Генри

$$c_R = sn(R) = c_\infty \left(1 + \frac{2\sigma}{P_l R} + 4\eta \frac{\dot{R}}{P_l R} \right)$$

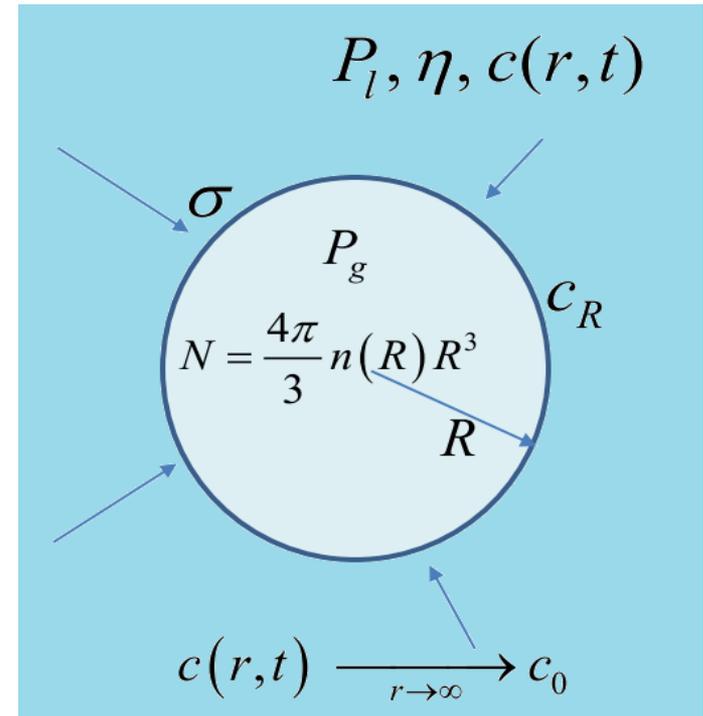
c_R – равновесная концентрация растворенного газа в жидком растворе на границе пузырька

s – растворимость газа в жидком растворе

$c_\infty = c_R|_{R \rightarrow \infty}$ – равновесная концентрация растворенного газа в жидком растворе на плоской границе с газовой фазой

При равновесии фаз раствор-газ

$$c_\infty = sP_l / k_B T$$





Диффузия газа в растущий пузырек

Уравнение нестационарной диффузии для растворенного газа в пузырёк с движущейся границей

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right] - \frac{R^2(t) \dot{R}(t)}{r^2} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r}$$

D – коэффициент диффузии
газа в растворе

$\dot{R}(t)$ – скорость изменения
радиуса пузырька

Скорость изменения числа молекул газа в пузырьке

$$\dot{N} = \frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi R^2}{3} n(R) \right) = 4\pi R^2 n(R) \dot{R} \left(1 + \frac{R}{3} \frac{d \ln n(R)}{dR} \right) = 4\pi R^2 D \left. \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right|_{r=R}$$

Граничные условия:

$$c(r,t) \Big|_{r=R} = c_R = sn(R)$$

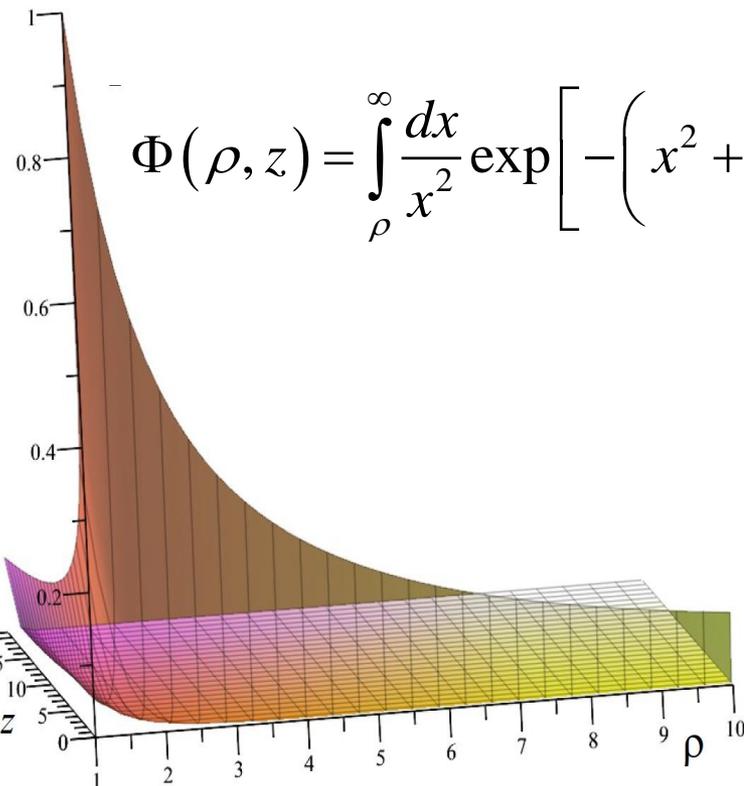
$c(r,t) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} c_0$ – концентрация молекул растворенного
газа в объёме раствора



Автомодельное решение для диффузии газа в растущий пузырек

Точное автомодельное решение уравнения диффузии
в пренебрежении вязкостью раствора и давлением Лапласа

$$c(r, t) = c(\rho) = c_0 - (c_0 - c_\infty) \Phi \left(\rho, \frac{R\dot{R}}{2D} \right) / \Phi \left(1, \frac{R\dot{R}}{2D} \right), \quad \rho \equiv r/R(t)$$



$$\Phi(\rho, z) = \int_{\rho}^{\infty} \frac{dx}{x^2} \exp \left[- \left(x^2 + \frac{2}{x} - 3 \right) z \right]$$

$$\frac{R\dot{R}}{D} = s\zeta \left(\Phi \left(1, \frac{R\dot{R}}{2D} \right) \right)^{-1},$$

$$\zeta \equiv (c_0 - c_\infty) / c_\infty$$

Скорость роста пузырька не
зависит от времени и радиуса
пузырька, но зависит
от растворимости газа s
и пересыщения раствора ζ



Пределные режимы диффузии

$$\frac{R\dot{R}}{D} \approx \begin{cases} s\zeta, & s\zeta \ll 1, \\ \frac{6}{\pi} \left(s\zeta + \frac{4}{9} \right)^2, & s\zeta \gg 1 \end{cases}$$

режим стационарной диффузии

быстрая нестационарная диффузия

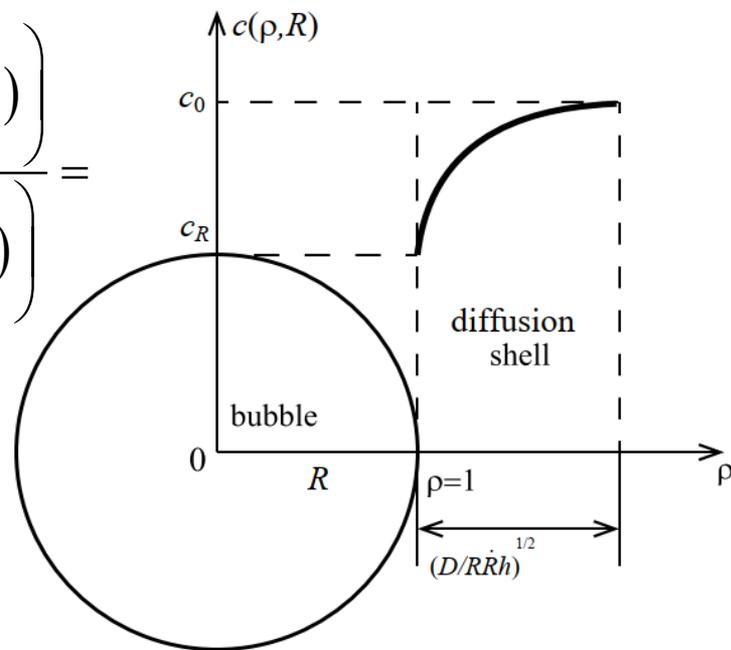


Нестационарный неавтомодельный профиль концентрации

Приближенное решение уравнения диффузии с учетом вязкости раствора и давления Лапласа в пузырьке

$$c(r, t) = c(\rho, R) = c_0 - (c_0 - c_R) \frac{\Phi\left(\rho, \frac{R\dot{R}(R, \zeta)}{2D} h(R)\right)}{\Phi\left(1, \frac{R\dot{R}(R, \zeta)}{2D} h(R)\right)} =$$

$$= c_0 - c_\infty \left(\zeta - \frac{2\sigma}{P_l R} \left(1 + \frac{2\eta\dot{R}}{\sigma} \right) \right) \frac{\Phi\left(\rho, \frac{R\dot{R}(R, \zeta)}{2D} h(R)\right)}{\Phi\left(1, \frac{R\dot{R}(R, \zeta)}{2D} h(R)\right)}$$



Теперь скорость роста пузырьков зависит от их радиуса!
Дополнительно включаем корректирующий фактор $h(R)$
для соблюдения баланса количества молекул газа,
покинувших раствор и вошедших в растущий пузырек



Нестационарная скорость роста пузырька

$$N = \frac{4\pi}{3} R^3 n(R) = 4\pi \int_R^\infty dr r^2 [c_0 - c(\rho, R)] = \frac{4\pi R^2}{3} \frac{D}{\dot{R} h(R)} \frac{(c_0 - c_R)}{\Phi\left(1, \frac{R\dot{R}}{2D} h(R)\right)}$$

Баланс газа в растворе

$$\dot{N} = 4\pi R^2 n(R) \dot{R} \left(1 + \frac{R}{3} \frac{d \ln n(R)}{dR}\right) = 4\pi R^2 D \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{4\pi R D (c_0 - c_R)}{\Phi\left(1, \frac{R\dot{R}}{2D} h(R)\right)}$$

Баланс газа на границе пузырька



$$h(R) = 1 + \frac{R}{3} \frac{d \ln n(R)}{dR} = \frac{1 + \frac{4\sigma}{3P_l R} + \frac{8\eta}{3P_l} \frac{\dot{R}}{R} + \frac{4\eta}{3P_l} \frac{d\dot{R}}{dR}}{1 + \frac{2\sigma}{P_l R} + 4\eta \frac{\dot{R}}{P_l R}}$$

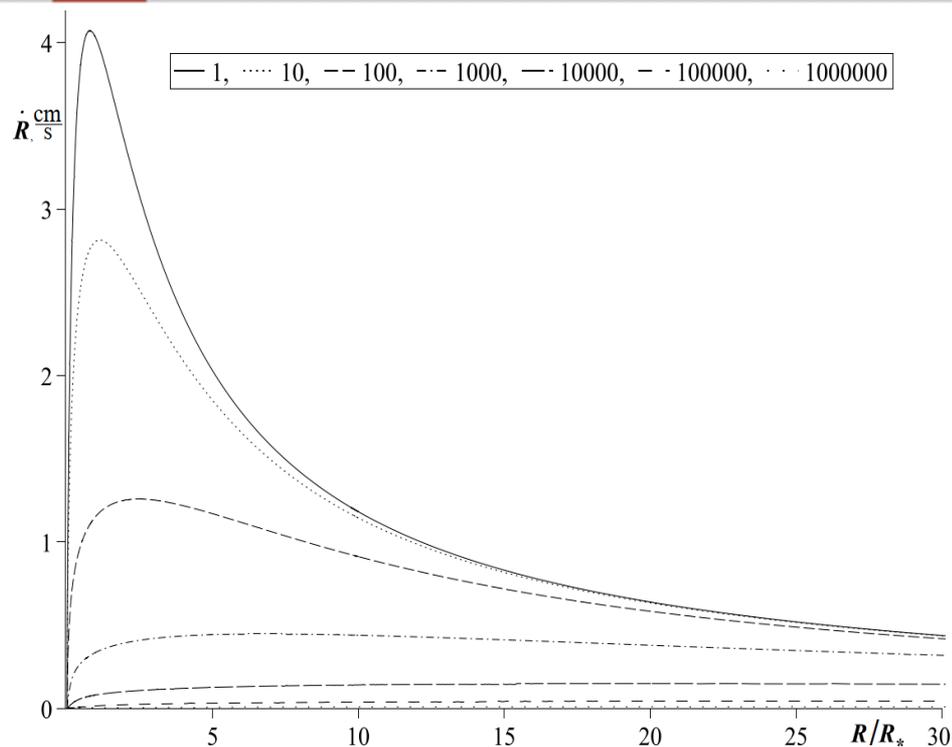
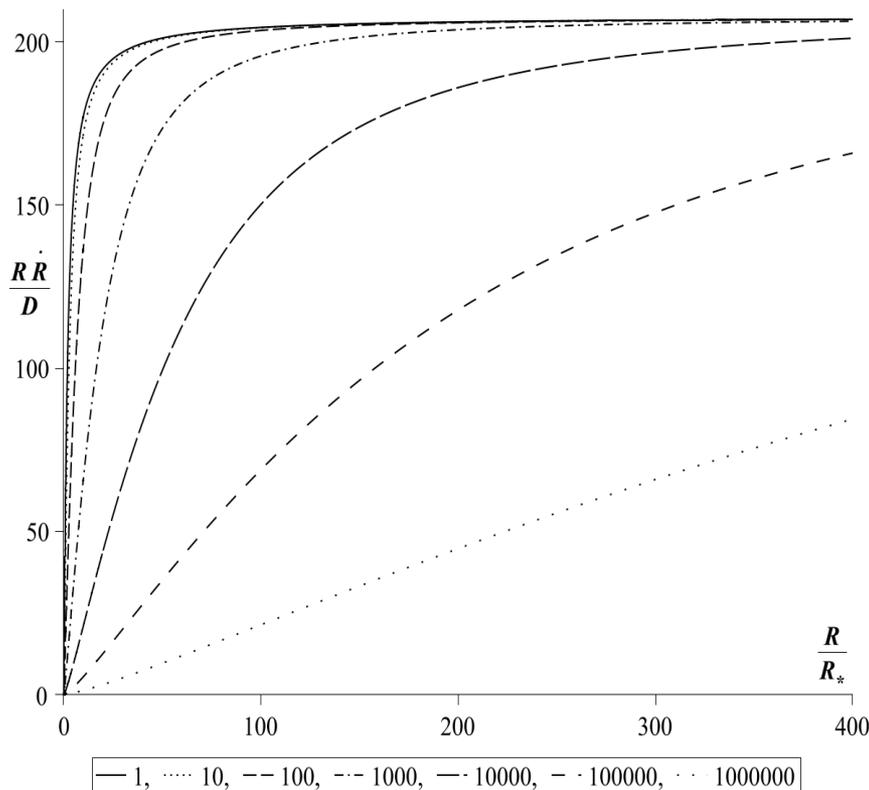
два связанных
уравнения

для нахождения
 $R\dot{R}(R)$, $h(R)$

$$\frac{R\dot{R}}{D} h(R) \Phi\left(1, \frac{R\dot{R}}{2D} h(R)\right) = s\zeta \frac{1 - \frac{2\sigma}{\zeta P_l R} \left(1 + \frac{2\eta\dot{R}}{\sigma}\right)}{1 + \frac{2\sigma}{P_l R} + 4\eta \frac{\dot{R}}{P_l R}}$$



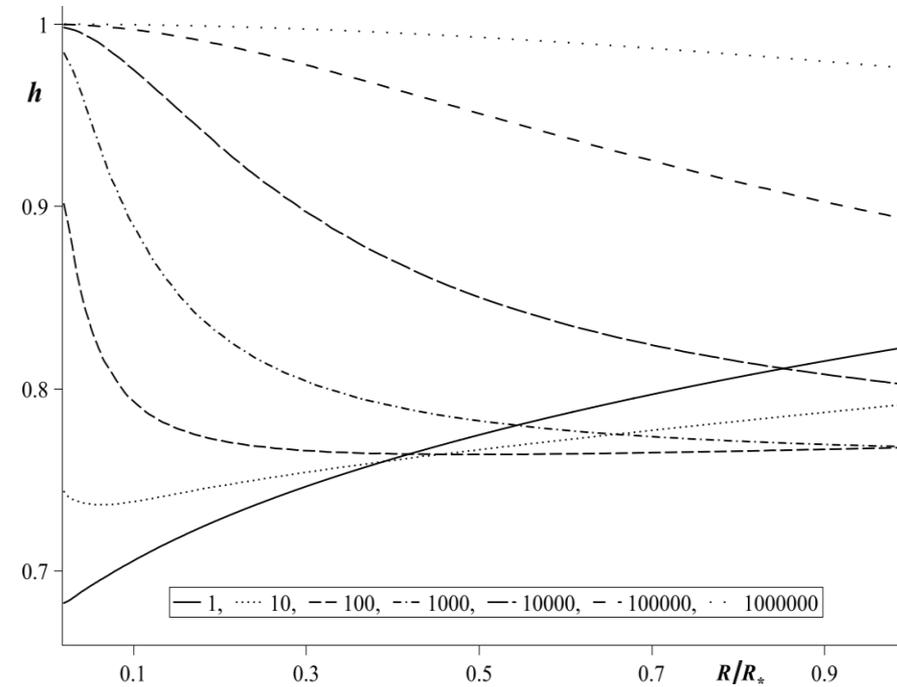
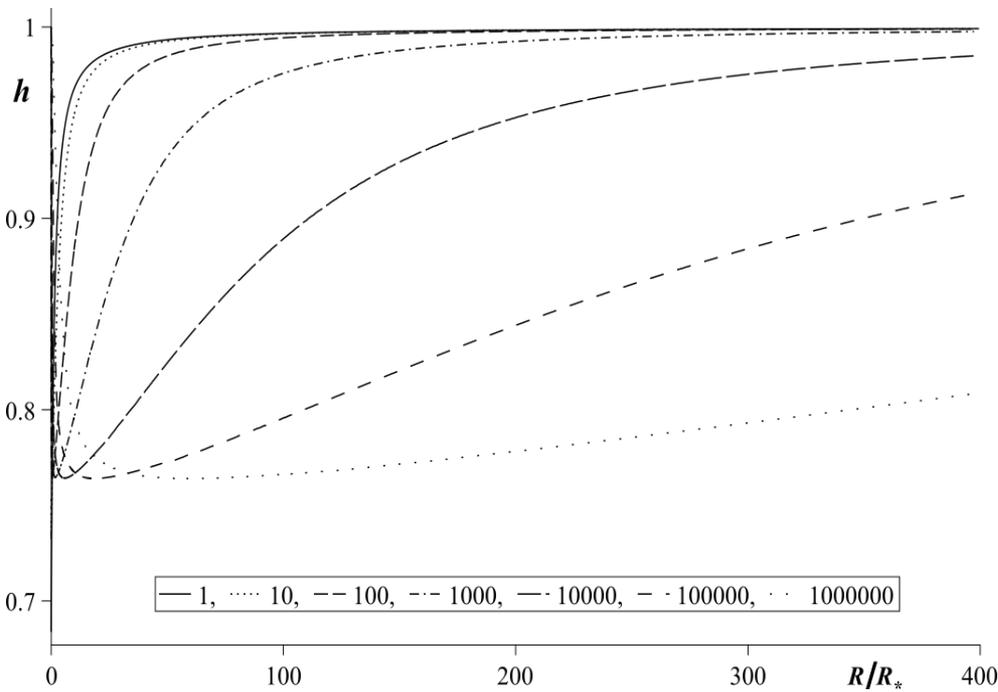
Скорость роста пузырька $R\dot{R}/D$ (численные результаты)



Скорость роста $R\dot{R}/D$, \dot{R} критического пузырька как функция его радиуса R/R_* ($R_* = 2\sigma/P_l$) при $\zeta = 50$, $s = 0.2$, $P_l = 10^6 \text{ г см}^{-1} \text{ с}^{-2}$, $\sigma = 75 \text{ дин см}^{-1}$, $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для семи значений вязкости в единицах $\text{г см}^{-1} \text{ с}^{-1}$



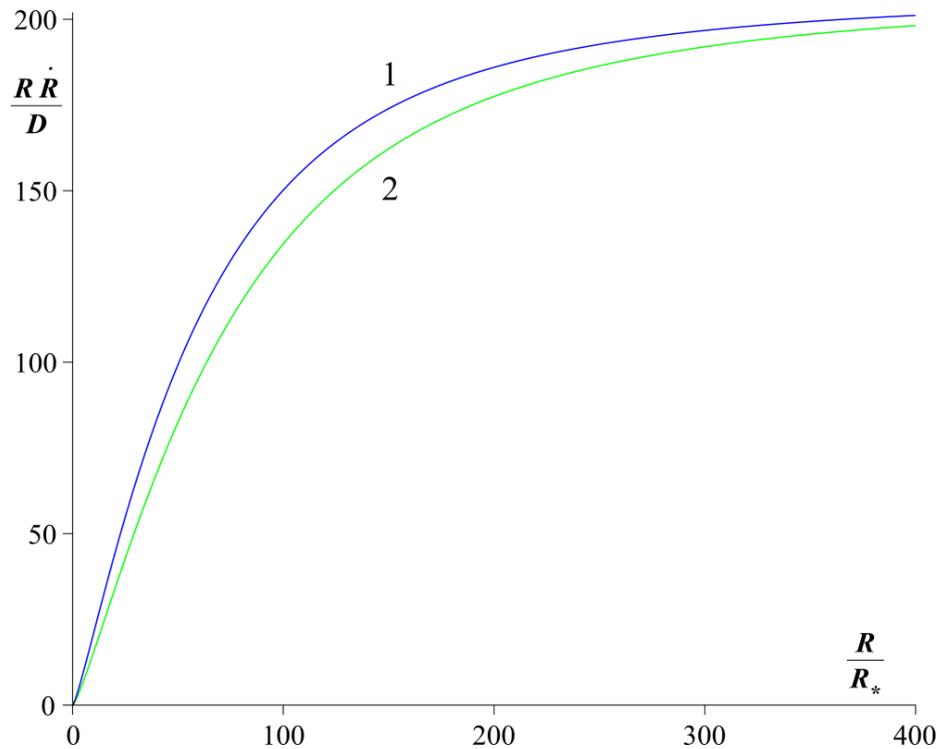
Корректирующий фактор h (численные результаты)



Корректирующий фактор $h(R)$ как функция радиуса R/R_*
($R_* = 2\sigma/P_l$) при $\zeta = 50$ и $s = 0.2$ для семи значений вязкости
в единицах $\text{г см}^{-1} \text{с}^{-1}$



Корректирующий фактор h (численные результаты)



Зависимость $R\dot{R}/D$ как функция радиуса закритического пузыря R/R_* ($R_* = 2\sigma/P_l$) при $\zeta = 50$, $s = 0.2$ и вязкости $\eta = 10^4$ г см⁻¹ с⁻¹.

Кривая 1 – результаты расчета. Кривая 2 – $h(R) = 1$



Асимптотики $R\dot{R}/D$ и корректирующего фактора h при малых значениях $R\dot{R}/D$

Малые скорости роста пузырьков при малых закритических радиусах пузырьков представляют особый интерес, поскольку здесь максимально влияние капиллярности и вязкости

$$\left(\pi h(R) \frac{R\dot{R}}{2D} \right)^{1/2} \ll 1 \quad \text{– условие малости скорости роста пузырьков}$$

Случай больших вязкостей η

Приближение 1-го порядка:
$$\frac{R\dot{R}}{D} = \frac{\sigma}{2\eta D R_c} R(R - R_c), \quad h(R) = 1$$

$R_c = 2\sigma/\zeta P_l$ – критический радиус пузырька, находящегося в неустойчивом равновесии с жидким раствором при концентрации газа c_0 ($c(r, t) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} c_0$)



Асимптотики $R\dot{R}/D$ и корректирующего фактора h при малых значениях $R\dot{R}/D$

$$\left[R(R - R_c) \right]^{1/2} \ll 2 \left(\frac{\eta D R_c}{\pi \sigma} \right)^{1/2}$$

– условие малости радиуса
пузырьков R вблизи критического
радиуса R_c

$\eta > 10^3$ г см⁻¹ с⁻¹ – условие большой вязкости

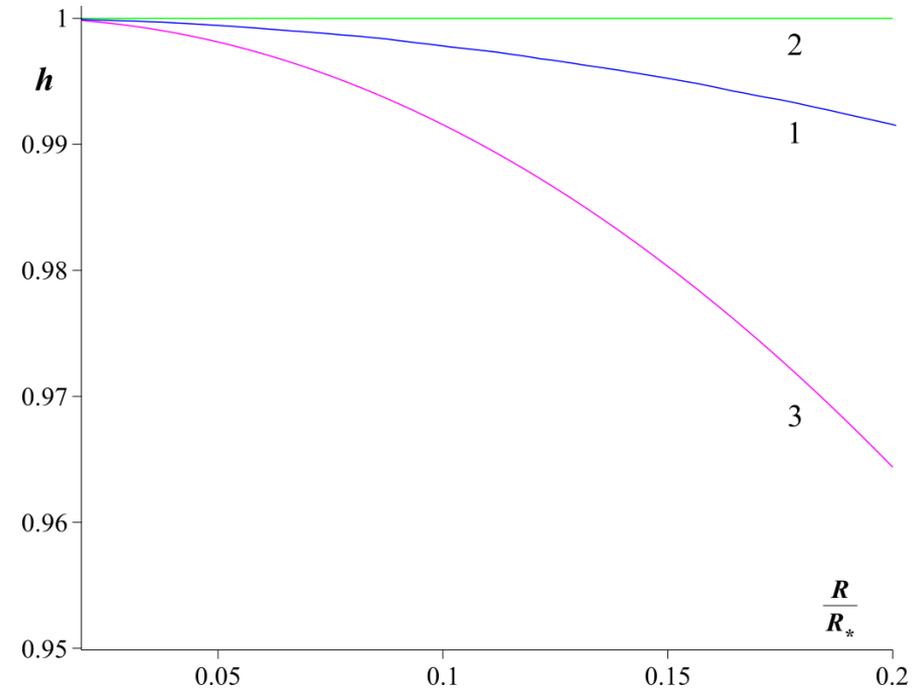
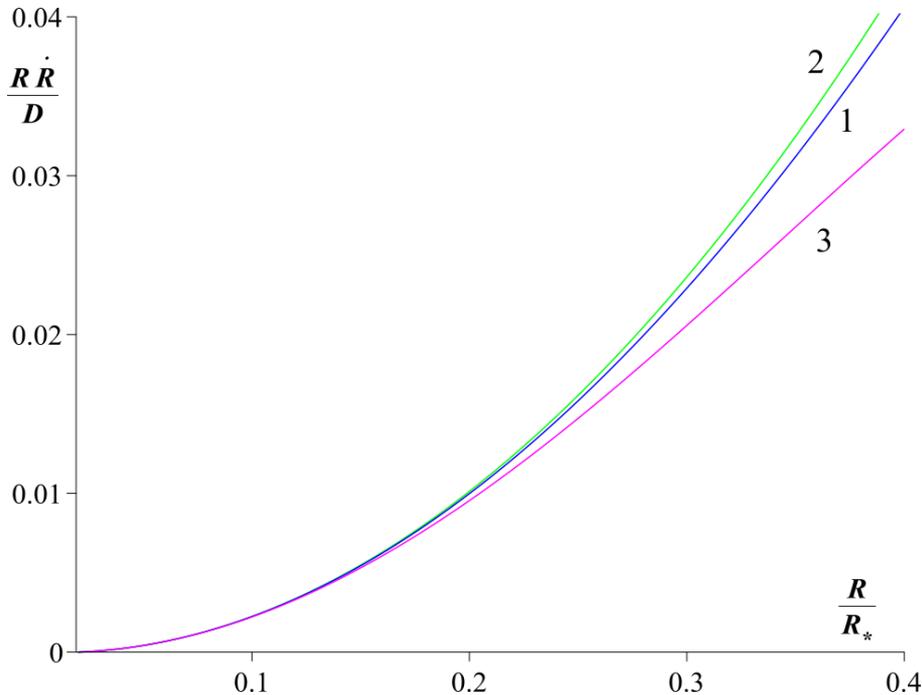
Приближение 2-го порядка:

$$\frac{R\dot{R}}{D} = \frac{\sigma}{2\eta D R_c} \left(1 - \frac{(\zeta + 1)\sigma R^2}{2\eta a D R_c} \right) R(R - R_c)$$

$$h(R) = 1 - \frac{1}{6} \frac{\sigma \zeta R}{Da \eta R_c} (2R - R_c)$$



Асимптотики $R\dot{R}/D$ и корректирующего фактора h при малых значениях $R\dot{R}/D$



Скорость роста $R\dot{R}/D$ и корректирующий фактор h при малых радиусах R и $\eta = 10^5 \text{ г см}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $R_c/R_* = 0.02$. Кривые 1 — численное решение, кривые 2 — аппроксимация 1-го порядка, кривые 3 — аппроксимация 2-го порядка



Случай малых вязкостей η

При малых R вблизи критического радиуса $R_c = 2\sigma/\zeta P_l$ в невязком растворе ($\eta = 0$) при полном учёте лапласова давления (только капиллярность):

$$h(R) = \frac{R + 2R_*/3}{R + R_*}, \quad R_* = \frac{2\sigma}{P_l}$$

$$\left[\frac{R - R_c}{R_*} \right]^{1/2} \ll \left(\frac{2}{\pi a} \right)^{1/2}$$

– условие малости радиуса пузырьков R вблизи критического радиуса



Поправочные вклады:

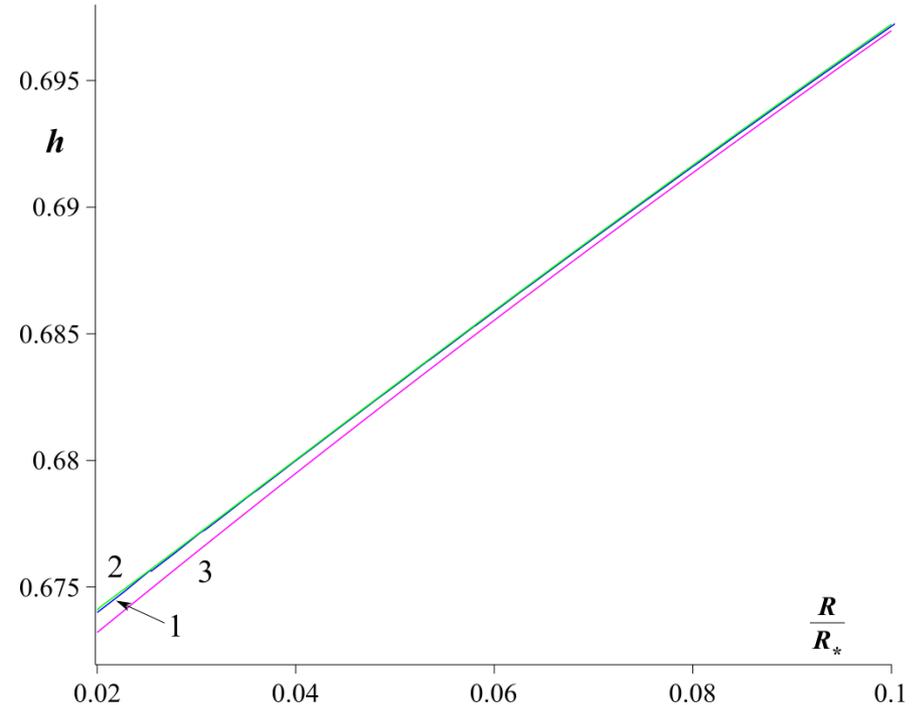
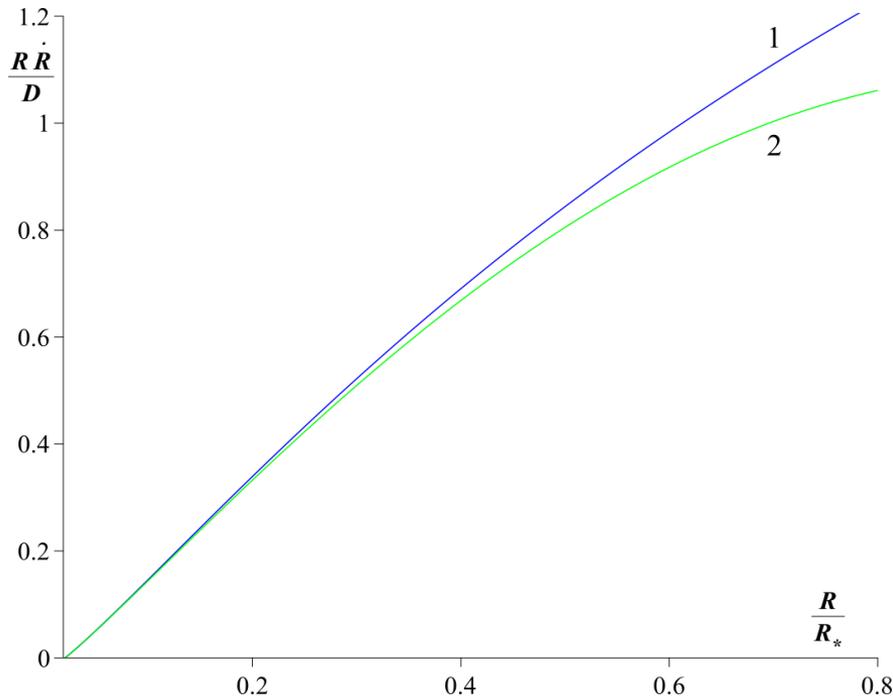
$$\frac{R\dot{R}}{D} = \frac{3a(R - R_c)}{2R_*} \left(1 - \frac{3R}{2R_*} + \left(\frac{\pi a}{2R_*} (R - R_c) \right)^{1/2} \right)$$

$$h(R) = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{R}{2R_*} \right) \left\{ 1 + \frac{3\eta s D}{2\sigma R} \left[1 + \left(\frac{\pi a}{2R_*} (R - R_c) \right)^{1/2} \right] \right\}$$

$\eta \ll 75 \text{ г см}^{-1} \text{ с}^{-1}$ – условие малой вязкости



Асимптотики $R\dot{R}/D$ и корректирующего фактора h при малых значениях $R\dot{R}/D$



Скорость роста $R\dot{R}/D$ и корректирующий фактор h при малых радиусах R и $\eta = 1 \text{ г см}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $R_c/R_* = 0.02$, $a = 1$, $s = 0.02$.
Кривые 1 — численное решение, кривые 2 — учет поправок, кривая 3 — только капиллярность ($\eta = 0$)



Асимптотики $R\dot{R}/D$ и корректирующего фактора h при больших значениях $R\dot{R}/D$

$(27\pi R\dot{R}h(R)/32D)^{1/2} \gg 1$ – скорости роста пузырьков велика

$R \gg R_* = 2\sigma/P_l$ – радиус пузырька достаточно большой

Приближение 0-го порядка: $\frac{R\dot{R}}{D} = \frac{6(a+4/9)^2}{\pi}, \quad h(R) = 1$

Приближение 1-го порядка:

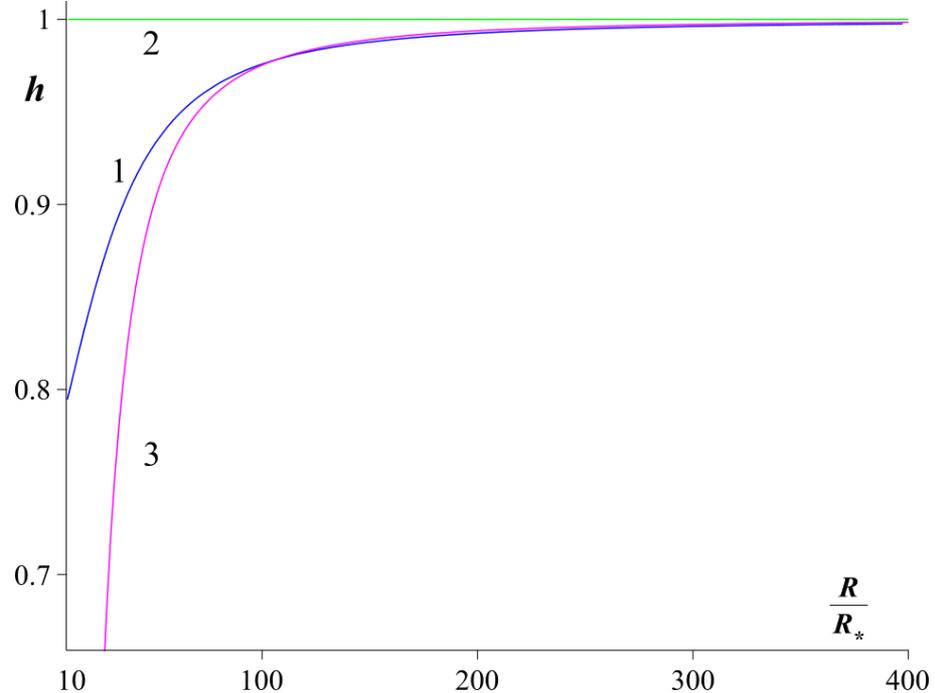
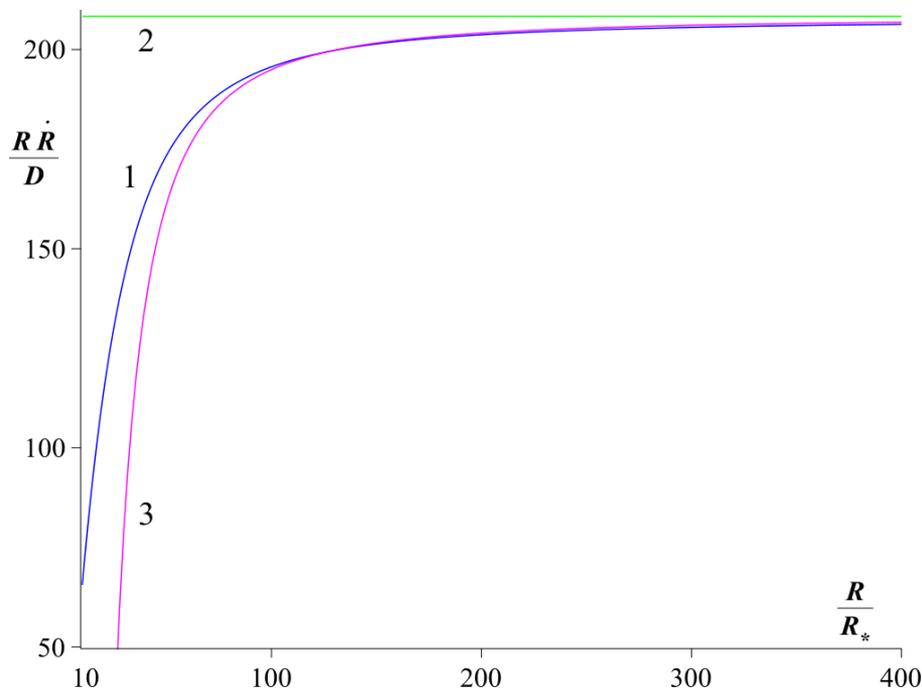
$$\frac{R\dot{R}}{D} \approx \frac{6}{\pi} \left(1 - 2 \frac{R_*}{\zeta R} - \frac{5R_*}{3R} - \left(\frac{3}{\zeta} + 2 \right) \frac{8\eta D (a+4/9)^2}{\pi\sigma} \frac{R_*}{R^2} \right) \times$$

$$\times \left(a + \frac{4}{9} \left(1 + \frac{R_*}{R} + \frac{R_*}{\zeta R} + \left(1 + \frac{1}{\zeta} \right) \frac{12\eta D (a+4/9)^2}{\pi\sigma} \frac{R_*}{R^2} \right) \right)^2,$$

$$h(R) = 1 - \frac{1}{3} \frac{R_*}{R} - 8 \frac{\eta D (a+4/9)^2}{\pi\sigma} \frac{R_*}{R^2}$$



Асимптотики $R\dot{R}/D$ и корректирующего фактора h при больших значениях $R\dot{R}/D$



Скорость роста $R\dot{R}/D$ и корректирующий фактор h при больших радиусах R и $\eta = 10^3 \text{ г см}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $\zeta = 50$, $s = 0.2$.
Кривые 1 — численное решение, кривые 2 — аппроксимация 0-го порядка, кривые 3 — аппроксимация 1-го порядка



1. Функция распределения пузырьков по размерам R на стадии нуклеации $f(R, t)$

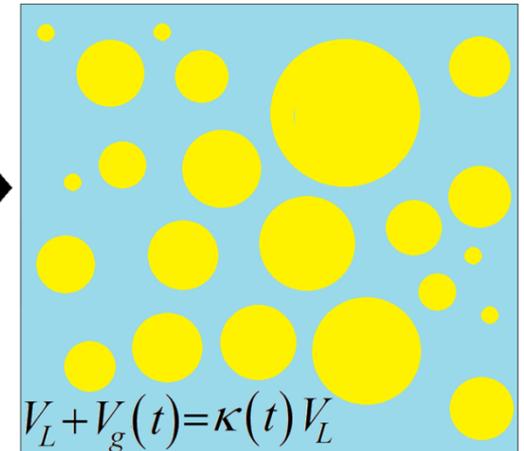
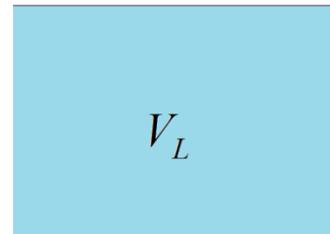
$$f(R, t)V_L = I_0 \int_0^t d\tau \left[V_L - V_{\text{ex}}^{\text{tot}}(\tau) \right] \delta(R - R(t - \tau))$$

2. Коэффициент набухания раствора на стадии нуклеации

Коэффициент
набухания

$$\kappa(t) \equiv \frac{V_L + V_g(t)}{V_L}$$

$$V_g(t) = \frac{4\pi V_L}{3} \int_{R_0}^{\infty} R^3 f(R, t) dR$$





ВЫВОДЫ

- Показано, что вследствие эффектов капиллярного давления и вязкости раствора установление стационарного и автомодельного режимов диффузионного роста пузырьков газа при дегазации раствора может значительно откладываться или даже вообще не достигаться на стадии нуклеации.
- Предложено приближённое решение уравнения диффузии, описывающее, как меняются в зависимости от радиуса растущего пузырька газа профиль концентрации растворенного газа в пересыщенном растворе вокруг пузырька и скорость диффузионного роста пузырька при полном учёте эффектов капиллярного давления и вязкости раствора.
- Численные решения для скорости роста пузырьков и корректирующего фактора хорошо согласуются с аналитически полученными асимптотиками.



СПАСИБО МОИМ СОАВТОРАМ



Профессор
Кучма
Анатолий Евдокимович

Профессор,
член-корреспондент РАН
Щёкин Александр Кимович



Работа поддержана
Санкт-Петербургским государственным
университетом

проект № 99614916



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!