ISSN 0868–5886 НАУЧНОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, 2008, том 18, № 4, с. 124–128

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

УДК 532.73-1 + 532.787

© А. Е. Кучма, Г. Ю. Гор, Ф. М. Куни

СТАЦИОНАРНЫЙ РОСТ ГАЗОВОГО ПУЗЫРЬКА В СИЛЬНО ПЕРЕСЫЩЕННОМ РАСТВОРЕ ГАЗА В ЖИДКОСТИ

Аналитически описана динамика роста газового пузырька под влиянием стационарного диффузионного потока на его поверхность молекул растворенного газа из окружающего пузырек сильно пересыщенного раствора. В полученной зависимости радиуса пузырька от протекшего после зарождения пузырька времени, строго учитывающей силы Лапласа в пузырьке, прослежены три физически различные стадии. Найдены характерные размеры пузырька, определяющие границы каждой из стадий, и времена, соответствующие этим стадиям. На каждой из стадий выяснены ограничения на растворимость газа, необходимые для стационарности роста пузырька.

ВВЕДЕНИЕ

Рост газовых пузырей в пересыщенном растворе важен для систем, имеющих самую различную природу. Роль этого процесса также может быть существенно разной в зависимости от условий и ожидаемого результата. Например, при производстве полимерных или металлических пен следует обеспечить условия для активного роста пузырей. В других же случаях, например в тканях человеческого организма в условиях гипербарии [1] или в расплавах при производстве стекол [2], рост газовых пузырей необходимо, наоборот, предотвратить.

Будем рассматривать раствор газа в жидкости, в котором после мгновенного создания пересыщения раствора зарождается флуктуационно пузырек газа, растущий затем необратимо. Рост пузырька происходит под влиянием диффузионного потока на его поверхность молекул растворенного газа из окружающего пузырек жидкого раствора. При предполагаемой стационарности этого потока ищется аналитически зависимость радиуса зародившегося пузырька от времени. В этой зависимости, строго учитывающей силы Лапласа в пузырьке, прослежены три последовательные стадии. На первой стадии радиус пузырька растет с нарастающей во времени скоростью. На протяжении второй стадии скорость роста пузырька монотонно падает, хотя противодействие сил Лапласа этому росту постепенно ослабляется. Вклад сил Лапласа в давление внутри пузырька к завершению второй стадии становится сравнимым с вкладом внешнего давления. На третьей стадии продолжается монотонный замедленный рост пузырька. При этом роль сил Лапласа продолжает уменьшаться, а давление внутри пузырька стремится к постоянному значению, равному внешнему давлению. Закон роста пузырька при этом постепенно выходит на известную автомодельную зависимость [3, 4].

1. ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТОК МОЛЕКУЛ ГАЗА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПУЗЫРЬКА

Состояние раствора задаем температурой T, давлением Π и начальной концентрацией n_0. Через n_∞ обозначаем концентрацию насыщенного раствора, который при заданной температуре T и давлении Π находится в химическом и механическом равновесии с чистым газом над плоской поверхностью соприкосновения. Раствор предполагаем разбавленным. Диссоциацией и химическими превращениями растворенных молекул пренебрегаем. Пересыщение раствора ζ определим с помощью

$$\zeta \equiv (n_0 - n_\infty)/n_\infty . \tag{1}$$

В растворе, спустя некоторое время ожидания после мгновенного создания пересыщения, зарождается флуктуационно пузырек газа, который затем растет уже необратимо. Отметим сразу [5], что флуктуационное зарождение пузырька газа возможно лишь в случае высоких значений пересыщения раствора, когда соблюдается сильное неравенство

$$\zeta >> 10. \tag{2}$$

Эволюция пузырька после его зарождения и будет предметом нашего исследования. В отличие от [3, 4] роль сил Лапласа будет при этом весьма существенной. Момент зарождения пузырька примем за начало отсчета времени t, радиус пузырька обозначим через R.

Пузырек возмущает раствор. Начальная концентрация n_0 имеет тогда смысл концентрации раствора на бесконечном удалении от пузырька. Предполагая механическое равновесие пузырька с раствором, напишем для давления P_R газа в пузырьке:

$$P_R = \Pi + \frac{2\sigma}{R}, \tag{3}$$

где σ — поверхностное натяжение жидкого растворителя (при разбавленности раствора).

Обозначим через n_R равновесную концентрацию раствора на поверхности пузырька. По закону Генри имеем тогда:

$$\frac{n_R}{n_\infty} = \frac{P_R}{\Pi}, \tag{4}$$

где предположено, что свойства жидкого растворителя слабо зависят от его давления при заданной температуре. Подставляя (3) в (4), получаем

$$\frac{n_R}{n_\infty} = 1 + \frac{2\sigma}{\Pi R}. \tag{5}$$

Введя радиус R_c критического пузырька, согласно $R_c \equiv 2\sigma/\Pi\zeta$ (см., например, [5]), запишем (5) как

$$\frac{n_R}{n_\infty} = 1 + \zeta\frac{R_c}{R}. \tag{6}$$

Для разности $n_0 - n_R$ концентраций раствора на бесконечном удалении от пузырька и на поверхности пузырька, играющей роль движущей силы роста пузырька, имеем из (6) с учетом (1):

$$n_0 - n_R = (n_0 - n_\infty)(1 - R_c/R). \tag{7}$$

Предполагая газ в пузырьке идеальным и учитывая (3), имеем для числа N молекул газа в пузырьке:

$$N = \frac{4\pi R^3}{3kT}\left(\Pi + \frac{2\sigma}{R}\right), \tag{8}$$

где k — постоянная Больцмана. Уравнение баланса числа молекул газа в пузырьке требует

$$\mathrm{d}N/\mathrm{d}t = -4\pi R^2 j_R, \tag{9}$$

где правая часть представляет диффузионный поток молекул растворенного газа на поверхность пузырька (конвективный поток отсутствует вследствие подвижности поверхности пузырька и несжимаемости жидкого растворителя).

Полагая поле концентрации растворенного газа вокруг пузырька стационарным, имеем для плотности диффузионного потока j_R:

$$j_R = -\frac{D}{R}(n_0 - n_R), \tag{10}$$

где D — коэффициент диффузии молекул газа в жидком растворителе (при разбавленности раствора). Условие справедливости стационарного приближения (10) выясним в разделе 4.

Раскрывая уравнение баланса (9) с помощью (8) и (10), получим:

$$\dot{R} = D s \zeta\left(1 - \frac{R_c}{R}\right)\frac{1}{R}\left(\frac{1}{1 + R_\sigma / R}\right). \tag{11}$$

Здесь $\dot{R} \equiv \mathrm{d}R/\mathrm{d}t$, R_σ — характерный радиус пузырька, определяемый как $R_\sigma \equiv 4\sigma/3\Pi$. Наконец, s — растворимость газа, определяемая как безразмерная величина:

$$s \equiv kTn_\infty/\Pi\,. \tag{12}$$

Согласно (11) (и $R > R_c$), имеем $\dot{R} > 0$, что отвечает монотонному росту радиуса пузырька со временем.

2. ТРИ СТАДИИ РОСТА ПУЗЫРЬКА

Уравнение (11) определяет динамику роста пузырька во всей закритической области размеров. Каждый из трех зависящих от R сомножителей, выделенных в правой части (11), описывает свой физически отличный вклад в динамику процесса роста закритического пузырька. Множитель $1 - R_c/R$, растущий с ростом R, отвечает быстрому (соответствующий масштаб изменения R есть R_c) возрастанию с увеличением R движущей силы процесса (величины $n_0 - n_R$). Множитель $1/R$, убывающий с ростом R, описывает, как ясно из (10), вклад, связанный с уменьшением при росте R градиента концентрации раствора вблизи поверхности пузырька, который снижает скорость роста пузырька. Наконец, множитель $1/(1 + R_\sigma/R)$, растущий с ростом R, учитывает противодействие сил Лапласа росту пузырька, т. е. то обстоятельство, что при ослаблении сил Лапласа с увеличением R (соответствующий масштаб есть R_σ) облегчается при прочих равных условиях и рост пузырька. Несмотря на отмеченное ослабление противодействия, результирующий вклад последних двух факторов всегда ведет к замедлению роста с увеличением размера пузырька.

Начальное условие к уравнению (11) выберем исходя из того, чтобы пузырек в момент времени $t = 0$ своего зарождения был уже необратимо растущим. Это означает, что радиус такого пузырька должен немного превышать радиус R_c критического пузырька. Для определенности и удобства в дальнейшем будем считать пузырек уже необратимо растущим, когда его радиус превышает R_c вдвое. Тогда начальное условие на радиус R запишется как

$$R(t)\,|_{t=0} = 2R_c. \qquad (13)$$

Прежде чем находить явное решение уравнения (11) (см. раздел 3), описывающее рост радиуса пузырька в зависимости от времени, протекшего с момента его зарождения, рассмотрим изменение характера процесса роста пузырька по мере увеличения его размера. Это позволит нам выделить показательные стадии роста и определить соответствующие им характерные размеры пузырька.

Поскольку из определений R_σ и R_c следует

$$R_\sigma / R_c = 2\zeta/3, \qquad (14)$$

то при учете (2) имеет место сильное неравенство $R_\sigma >> R_c$. Тогда приведенные выше рассуждения относительно роли различных факторов, определяющих динамику роста пузырька, обусловливают вывод, что скорость роста радиуса пузырька в зависимости от его радиуса должна, в силу (11) и (13), проходить через максимальное значение, достигаемое при некотором значении радиуса $R = R_m$, лежащем в промежутке $2R_c < R_m < R_\sigma$. Представляется тогда естественным в качестве первой стадии эволюции зародившегося закритического пузырька рассматривать его рост в интервале размеров

$$2R_c \le R \le R_m, \qquad (15)$$

где определяющим фактором является возрастание движущей силы, а рост идет с нарастающей во времени скоростью $\dot{R}$, достигающей при $R = R_m$ своего максимума как функции R. Определяя R_m из условия экстремальности, используя (11) и сильное неравенство $R_\sigma >> R_c$, имеем в главном порядке по $(R_c / R_\sigma)^{1/2}$ значение $R_m \approx (R_c R_\sigma)^{1/2}$.

В качестве второй стадии процесса будем рассматривать рост пузырька в интервале размеров

$$R_m \le R \le R_\sigma. \qquad (16)$$

На протяжении всей этой стадии уже справедливо $R >> R_c$, так что движущая сила $n_0 - n_R$ остается практически неизменной. В результате рост пузырька замедляется, хотя, как отмечалось выше, противодействие сил Лапласа этому росту постепенно ослабляется. Вклад $2\sigma / R$ сил Лапласа в давление внутри пузырька уменьшается на протяжении второй стадии в $(R_\sigma / R_c)^{1/2}$ раз и к завершению этой стадии становится сравнимым с вкладом внешнего давления П. Именно этим физическим условием и определяется окончание второй стадии.

На последующей, третьей стадии, соответствующей области размеров $R \ge R_\sigma$, продолжается монотонный замедленный рост пузырька. При этом роль сил Лапласа продолжает постепенно уменьшаться, а давление внутри пузырька стремится к постоянному значению, равному внешнему давлению П.

3. ВРЕМЕНА ПРОТЕКАНИЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ СТАДИЙ

Запишем тождественно уравнение (11) в удобном для интегрирования виде:

$$R\dot{R} + (R_\sigma + R_c)\dot{R} + (R_\sigma + R_c)R_c \frac{\dot{R} / R_c}{R / R_c - 1} = Ds\zeta. \qquad (17)$$

Интегрируя уравнение (17) при начальном условии (13), получим

$$\frac{R^2 - 4R_c^2}{2} + (R_\sigma + R_c)(R - 2R_c) + $$
$$+ (R_\sigma + R_c)R_c \ln\left(\frac{R}{R_c} - 1\right) = Ds\zeta t \quad (R \ge 2R_c). \qquad (18)$$

Отметим, что справедливость общего соотношения (18), строго учитывающего в аналитическом виде влияние сил Лапласа на процесс роста пузырька, ограничивается только условием применимости стационарного приближения (10) для диффузионного потока и не связана с малостью величины R_c / R_σ.

Определим теперь соответствующие последовательным стадиям роста характерные времена. К концу первой стадии роста радиус пузырька достигает, согласно (15), значения $R_m = (R_c R_\sigma)^{1/2}$. Подставляя значение $R = R_m$ в (18) и учитывая, что в силу $R_c << R_m << R_\sigma$ подавляющий вклад в левую часть (18) вносит лишь второе слагаемое, получим для времени t_1 протекания первой стадии

$$t_1 = \frac{R_\sigma^2}{Ds\zeta}\left(\frac{R_c}{R_\sigma}\right)^{1/2}. \qquad (19)$$

Вторая стадия роста пузырька начинается от момента времени t_1 и завершается к моменту времени t_2, который определяется условием $R\big|_{t=t_2} = R_\sigma$. Подставляя значение $R = R_\sigma$ в (18) и учитывая, что в силу $R_c << R_\sigma$ подавляющий вклад в левую часть (18) вносят лишь первое и второе слагаемые, получим для t_2 выражение

$$t_2 = \frac{3}{2}\frac{R_\sigma^2}{Ds\zeta}. \quad (20)$$

Продолжительность второй стадии намного больше длительности первой стадии, поскольку из выражений (19) и (20, с учетом (14) следует $t_2/t_1 = (3\zeta/2)^{1/2} >> 1$.

Отметим, что определяемая соотношением (18) зависимость радиуса пузырька от времени имеет особенно простой характер в области $R_c << R << R_\sigma$. Действительно, в этой области подавляющий вклад в левую часть (18) вносит лишь второе слагаемое, и из (18) получаем

$$R = \frac{Ds\zeta}{R_\sigma}t \qquad \left(\frac{R_\sigma R_c}{Ds\zeta} << t << \frac{R_\sigma^2}{Ds\zeta}\right). \quad (21)$$

Пропорциональное времени поведение радиуса пузырька было ранее [5] известно при свободно-молекулярном росте пузырька. В (21) это поведение относится исключительно к диффузионному росту пузырька.

Рассмотрим теперь третью стадию роста пузырька, на которой $R \ge R_\sigma$ и $t \ge t_2$. Пренебрегая логарифмическим слагаемым, перепишем соотношение (18) применительно к третьей стадии роста пузырька в виде

$$R^2/2 + R_\sigma R = Ds\zeta t \ . \quad (22)$$

Решая квадратное уравнение (22) относительно R, находим явную зависимость радиуса пузырька от времени на третьей стадии роста:

$$R = (2Ds\zeta t + R_\sigma^2)^{1/2} - R_\sigma \qquad (t \ge t_2). \quad (23)$$

С ростом времени относительный вклад от второго слагаемого в скобках в (23) по сравнению с величиной $2Ds\zeta t$ убывает, как убывает и роль слагаемого за скобками. Таким образом, закон изменения радиуса пузырька выходит при $R >> R_\sigma$ на известную автомодельную зависимость [3, 4]:

$$R = (2Ds\zeta t)^{1/2}. \quad (24)$$

4. УСЛОВИЯ СТАЦИОНАРНОСТИ РОСТА ПУЗЫРЬКА

Введем характерное время $t_R \equiv R/\dot{R}$, за которое радиус пузырька увеличивается существенно. Из физических соображений ясно, что условие стационарности концентрации растворенного газа в окрестности пузырька эквивалентно требованию малости радиуса пузырька R по сравнению с диффузионной длиной $(Dt_R)^{1/2}$. Сильное неравенство $R << (Dt_R)^{1/2}$ будет тогда условием справедливости стационарного приближения (10), т. е. условием стационарности роста пузырька. Используя (11), представим это условие в виде неравенства

$$\left(s\zeta\frac{R - R_c}{R + R_\sigma}\right)^{1/2} << 1, \quad (25)$$

которое в рассматриваемом случае больших значений ζ является весьма сильным ограничением на растворимость s. С ростом R это ограничение становится все более жестким. Исследуем это ограничение на каждой из последовательных стадий роста пузырька.

Стационарность роста пузырька на протяжении первой стадии будет иметь место, если (25) выполняется при $R = (R_c R_\sigma)^{1/2}$. Соответствующее ограничение выражается ввиду $R_\sigma >> R_c$ с учетом (14) неравенством

$$s^{1/2} << (2/3\zeta)^{1/4}. \quad (26)$$

Для справедливости условия стационарности на протяжении второй стадии необходимо, чтобы оно было выполнено при $R = R_\sigma$. Как следует из (25), данное требование при учете $R_\sigma >> R_c$ приводит к ограничению

$$s^{1/2} << (2/\zeta)^{1/2}. \quad (27)$$

Условием стационарности на третьей стадии, где размер пузырька может быть сколь угодно большим, является сильное неравенство

$$s^{1/2} << 1/\zeta^{1/2}. \quad (28)$$

Очевидно, что при выполнении условия (28) применимость стационарного приближения будет оправданной на всем протяжении процесса роста пузырька.

Поскольку в соответствии с (2) пересыщение ζ велико, то, как следует из полученных ограничений (26)–(28), приближение стационарного роста пузырька применимо на всех стадиях роста только в случае предельно малой растворимости газа. Наиболее слабым является ограничение на первой стадии роста. Тем не менее при рассматриваемых пересыщениях $\zeta >> 10$ из (26) следует, что даже на протяжении этой стадии стационарное приближение может использоваться только в случае, когда растворимость достаточно мала. Отметим, что в самом начале процесса роста закритического пузырька, т. е. в области размеров $0 \le R - 2R_c << R_c$, условие стационарности (25) можно с учетом $R_\sigma >> R_c$ и (14) представить в виде неравенства $s^{1/2} << (2/3)^{1/2}$, в которое большая, согласно (2), величина ζ не вошла. Это ограничение существенно более слабое, чем ограничения (26)–(28), достаточно хорошо соблюдается по табличным данным в [6, 7] о растворимости различных газов в различных жидкостях, по которым имеет место $10^{-2} < s < 10^{-1}$ (в отсутствие диссоциации и химических превращений растворенных молекул).

Проведенное рассмотрение демонстрирует, что при требуемых высоких значениях начального пересыщения раствора газовый пузырек в процессе своего роста будет с течением времени, как правило, переходить от стационарного режима роста в существенно нестационарный режим. Показано также, что влияние сил Лапласа сохраняется на протяжении длительного периода роста пузырька.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кисляков Ю.Я., Бреслав И.С.* Дыхание, динамика газов и работоспособность при гипербарии. Л.: Наука, 1988. 237 с.
2. *Cable M., Frade J.R.* The Influence of Surface Tension on the Diffusion-Controlled Growth or Dissolution of Spherical Gas Bubbles // Proc. Roy. Soc. London A. 1988. V. 420. P. 247–265.
3. *Scriven L.E.* On the Dynamics of Phase Growth // Chem. Eng. Sci. 1959. V. 10. P. 1–13.
4. *Гринин А.П., Куни Ф.М., Гор Г.Ю.* Теория нестационарного диффузионного роста пузырька газа в пересыщенном растворе газа в жидкости // Коллоид. журн. 2009. Т. 71, № 1. (В печати).
5. *Куни Ф.М., Огенко В.М., Ганюк Л.Н., Гречко Л.Г.* Термодинамика распада пересыщенного газом раствора // Коллоид. журн. 1993. Т. 55, № 2. С. 22–27.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
7. Справочник химика. Т. 3 / Под ред. Никольского Б.П. и др. М.: ГНТИ химической литературы, 1965. 2-е изд. 1005 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. Л.: Химия, 1974. 7-е изд. 200 с.

Санкт-Петербургский государственный университет, Научно-исследовательский институт физики (*Кучма А.Е., Гор Г.Ю., Куни Ф.М.*)

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (*Гор Г.Ю.*)

Материал поступил в редакцию 18.09.2008.

STATIONARY GROWTH OF A GAS BUBBLE IN A STRONGLY SUPERSATURATED SOLUTION OF GAS IN LIQUID

A. E. Kuchma[1], G. Yu. Gor[1,2], F. M. Kuni[1]

[1]*Saint-Petersburg State University, Research Institute of Physics*
[2]*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

The dynamics of growth of a gas bubble caused by stationary and oriented towards the surface of the bubble diffusional flux of molecules of the dissolved gas from the strongly supersaturated solution around the bubble is described analytically. The obtained dependence of the radius of the bubble on time since its nucleation accounts accurately for Laplace forces; and three stages, different from a physical viewpoint, are traced within this dependence. Characteristic bubble sizes that stipulate the boundaries of each of the stages and times corresponding to these stages are found. For each of the stages limitations on gas solubility necessary for stationary bubble growth are provided.