Ústav termomechaniky AV ČR v Praze

Ing. Hjhshj Plkkjlk

Kinetika fázového přechodu pára–kapalina a její numerická simulace

39–02–9 Termomechanika a mechanika tekutin

Kandidátská disertační práce

Školitel: doc. Ing. Jsdlkjh Hjshhj, DrSc.

Praha 1996

Obsah

Seznam obrázků

Seznam tabulek

Souhrn

Je vytvořen jednoduchý model povrchového napětí sféricky zakřiveného povrchu a je ukázáno, že jeho aplikace v Lotheho–Poundově modelu homogenní nukleace značně zmenší dřívější nesoulad tohoto modelu s experimentálními výsledky pro převážně polární látky. Dále je sestaven systém rovnic popisující proudění s homogenní kondenzací přičemž se respektuje skutečnost, že v objemovém elementu tekutiny se mohou nalézat kapky různých velikostí. Dále je vytvořen kód pro simulaci jednorozměrného proudění s homogenní kondenzací při použití modelu růstu kapky v přiblížení proudu volných molekul a při použití Hillovy aproximace. Výsledky simulací jsou porovnány s výsledky experimentů pro studium kondenzace na rázové trubici provedené v ÚT AVČR. Rozdíly mezi výsledky simulací a experimentálním výsledkem jsou diskutovány.

Seznam symbolů

a_l	$[m^2/s]$	teplotní difuzivita kapaliny
B	$[m^3/kg]$	druhý viriální koeficient
$\vec{b}$	$[N]$	objemová síla
C	$[m^3/kgPa]$	třetí viriální koeficient
c	$[m/s]$	rychlost zvuku
cor	$[1]$	korekční faktor povrchového napětí

Úvod

Přehled současného stavu

Homogenní kondenzace se skládá ze dvou charakteristických stádií – homogenní nukleace a růstu kapky. Model růstu kapky (alespoň v případě, kdy kondenzuje jen jedna látka) je poměrně dobře propracován [1] a není bezprostředním cílem našeho zkoumání.

Toto je nějaká poznámka na okraji k tomuto textu ←

Teoreticky zajímavějším je stádium nukleace. Je to tvoření velmi malých kapek – zárodků – nuklejí. Tyto zárodky mají velkou pravděpodobnost, že dále porostou a jejich počet a velikosti jsou klíčové pro celý proces kondenzace. V jednotce objemu se za jednotku času vytvoří jisté množství těchto zárodků, které se nazývá nukleační rychlost. Jedná se o stádium, kdy hrajou roli individuální vlastnosti molekul, kontinuální popis „látky“, z níž se zárodek sestává, přestává být adekvátní a objevují se různé, v mnoha otázkách navzájem se rozcházející teorie. Nukleační rychlost závisí na podmínkách (tlaku a teplotě) a na látkových vlastnostech. Typickým znakem současných nukleačních teorií je snaha vystačit s makroskopicky dobře měřitelnými vlastnostmi – např. makroskopickou hustotou, křivkou nasycených par a povrchovým napětím. Historicky nejstarší je tzv. klasická teorie nukleace, jejíž vznik je spojen se jmény Becker, Döring, Zeldovič a Frenkel. Tato teorie obstála při kvantitativním popisu nukleační rychlosti vody. V případě nepolárních látek je však souhlas s experimentem zcela neuspokojivý. Později se vyskytly vážné námitky proti její konzistentnosti se statistickou termodynamikou a vznikly teorie které jsou se statistickou termodynamikou konzistentnější. Jedná se např. o Lotheho–Poundovu teorii nukleace [2] nebo teorii založenou na Fisherově modelu volné enerie klastrů [3]. Nedávno se objevil pokus o „nápravu“ mnoha rozporů klasické teorie nukleace její mírnou modifikací [4]. V poslední době se objevily práce, které se opírají o Fisherův výraz pro volnou klastru s povrchovým napětím závislým na velikosti klastru [5, 6]. Avšak ani tyto konzistentnější teorie nepopisují uspokojivě nukleaci současně polárních i nepolárních látek. Tyto důvody neustále iniciují další experimentální i teoretický výzkum homogenní nukleace. Podrobný výklad nejdůležitějších nukleačních teorií bude uveden ve druhé kapitole s jistým důrazem na historické souvislosti.

Cíl práce

Toto je nějaká poznámka na okraji k tomuto textu →

Cílem této práce je:

- prohloubit znalosti o podstatě fázového přechodu plyn–kapalina na mikroskopické úrovni
- sestavení systému rovnic, který dostatečně přesně popisuje chování systému s prouděním a kondenzací pro účely studia kondenzace pomocí rázové trubice. Tento systém musí být přitom stále řešitelný současnými výpočetními prostředky (alespoň pro případy jednodimenzionálního a dvoudimenzionálního proudění)
- vytvoření spolehlivého počítačového programu pro případ jednodimenzionálního proudění, který by měl sloužit pro lepší řízení experimentů na rázové trubici prováděné v současné době v ÚT AVČR a srovnáním naměřených a vypočtených hodnot umožnit verifikaci různých fyzikálních modelů kondenzace, především pak jeho důležité fáze – nukleace.

Kapitola 1

Jednorozměrné proudění nevazké homogenní tekutiny

1.1 Bilanční rovnice

Proudění v rázové trubici můžeme často s dobrou aproximací považovat za jednorozměrné a nevazké. Pokud nejsou přítomny plochy nespojitosti, lze proudění tekutiny popsat zákony zachování hmoty, hybnosti a energie v diferenciálním tvaru:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial x} = 0, \tag{1.1}$$

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v^2 + p)}{\partial x} = 0, \tag{1.2}$$

$$\frac{\partial(\rho \frac{v^2}{2} + \rho u)}{\partial t} + \frac{\partial v(\rho \frac{v^2}{2} + \rho u + p)}{\partial x} = 0, \tag{1.3}$$

kde v je rychlost a $p(\rho, u)$ je tlak vyjádřený jako funkce hustoty ρ a vnitřní energie jednotkové hmotnosti tekutiny u. Tento tvar pohybových rovnic je výhodný z numerického hlediska, protože v případě použití konzervativního numerického schématu, se hmota, energie a hybnost bude zachovávat. Snadno se přesvědčíme, že tyto rovnice lze napsat ve tvaru:

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial x} = \mathbf{H}, \tag{1.4}$$

kde

$$\begin{array}{lclclcl}
U_1 & = & \rho & \quad & F_1 & = & U_2 \\
U_2 & = & \rho v & & F_2 & = & \frac{U_2^2}{U_1} + p\left(U_1, \frac{U_3}{U_1} - \frac{U_2^2}{2U_1^2}\right) \\
U_3 & = & \rho \frac{v^2}{2} + \rho u & & F_3 & = & \frac{U_2}{U_1}\left[U_3 + p\left(U_1, \frac{U_3}{U_1} - \frac{U_2^2}{2U_1^2}\right)\right]
\end{array}$$

Jacobiho matice soustavy $\partial F_i / \partial U_j$ je

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -v^2 + \frac{\partial p}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial u}\left(\frac{v^2}{2} - u\right) & v\left(2 - \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial u}\right) & \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial u} \\ \begin{array}{c} -v\left(\frac{v^2}{2} + u + \frac{p}{\rho}\right) + \\ +v\left[\frac{\partial p}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial u}\left(\frac{v^2}{2} - u\right)\right] \end{array} & \frac{v^2}{2} + u + \frac{p}{\rho} - \frac{v^2}{\rho}\frac{\partial p}{\partial u} & v\left(1 + \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial u}\right) \end{pmatrix} \tag{1.5}$$

Vlastní čísla této matice jsou v,$v + c$ a $v - c$, kde rychlost zvuku

$$c = \sqrt{\frac{p}{\rho^2}\frac{\partial p}{\partial u} + \frac{\partial p}{\partial \rho}} = \sqrt{\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \rho}}, \tag{1.6}$$

kde $\tilde{p}$ je vyjádření tlaku pomocí hustoty a entropie jednotkové hmotnosti definované vztahem

$$\tilde{p}(\rho, s) \equiv p(\rho, u). \tag{1.7}$$

Zde s je entropie jednotkové hmotnosti tekutiny. V případě homoentropického proudu $s = s_0 = konst$ lze tlak p vyjádřit jako funkci pouze ρ (z izoentropy). Rovnice (1.1) a (1.2) pak již tvoří uzavřenou soustavu a třetí rovnici lze vynechat. Tyto rovnice lze převést do diagonálního tvaru (viz. např. [7])

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(v \underline{+} \int c \, d\ln\rho\right) + (v \underline{+} c)\frac{\partial}{\partial x}\left(v \underline{+} \int c \, d\ln\rho\right) = 0, \tag{1.8}$$

kde c je funkcí pouze ρ. Veličiny $\alpha = v + \int c \; d\ln\rho$ a $\beta = v - \int c \; d\ln\rho$ se nazývají Riemannovy invarianty. Důležitý je případ, kdy jeden z těchto invariantů je konstanta. Pak jedna rovnice je identicky splněna a situace se podstatně zjednoduší. Nechť $v + \int c \; d\ln\rho = \alpha_0$ je konstantní. Zbývající rovnice je

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} + (v - c)\frac{\partial \beta}{\partial x} = 0 \tag{1.9}$$

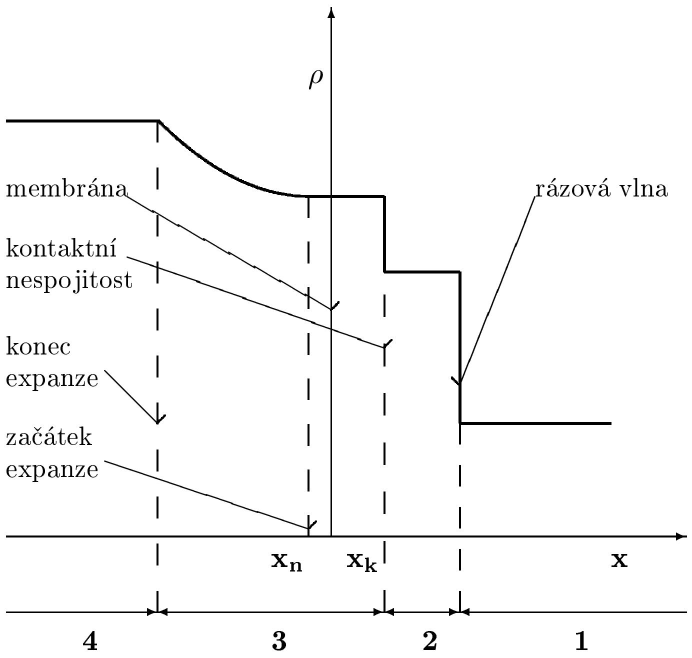
a rychlost je svázána s hustotou vztahem

$$v = \alpha_0 - \int c \, d\ln\rho. \tag{1.10}$$

1.2 Proudění v rázové trubici

Přestože i jednorozměrné proudění je málokdy analyticky vyřešeno, je řešení Riemannova problému známo, což má velký význam pro orientaci. Toto řešení je popsáno na následujících řádcích.

Mějme situaci, kdy počáteční podmínky jsou homogenní pro $x > 0$ i pro $x < 0$. V obou částech nechť jsou dokonalé plyny, které jsou obecně různé s různým tlakem i teplotou. Tlak nalevo nechť je větší než tlak napravo. Pak dojde k vytvoření rázové vlny napravo a expanzní vlny nalevo, jak je znázorněno na obrázku 1.1.



Obr. 1.1: Rozložení hustoty v rázové trubici po protrhnutí membrány

látka	rozsah pro B' [K]	rozsah pro C' [K]
Voda	373–473	473–598
Methanol	298–423	423–498
Čpavek	273–396	——
Chloroform	316–398	——
Tetrachlormethan	318–350	353–419

TABULKA 1.1: Teplotní rozsahy experimentálních dat z [8] použité při tvorbě funkcí fitujících druhý resp. třetí viriální koeficient.

Dodatek

Materiálové vlastnosti použité k výpočtům

$$\frac{B' p_c}{RT_c} = f_0(T_r) + \omega f_1(T_r), \tag{1.11}$$

kde

$$f_0(T_r) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8},$$

$$f_1(T_r) = 0.0637 - \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8}.$$

$$\frac{B' p_c}{RT_c} = \frac{9}{128}\left(1 - \frac{6}{T_r^2}\right) - aT_r e^{\frac{b}{T}} \tag{A.2}$$

TOTO JE POKUSNÝ ODKAZ: první řádek hned za rovnicí 1.3 je v odstavci 1.1 na straně 5.

---

látka	rozsah pro B' [K]	rozsah pro C' [K]
Methanol	298–423	423–498
Čpavek	273–396	——
Chloroform	316–398	——
Tetrachlormethan	318–350	353–419

Tabulka 1.2: Teplotní rozsahy experimentálních dat z [8] použité při tvorbě funkcí fitujících druhý resp. třetí viriální koeficient.

Literatura

[1] G.Gyarmathy. The spherical droplet in gaseous carrier streams. In G.F.Hewitt, J.M.Delhaye, and N. Zuber, editors, *Multiphase Science and Technology*. Hemisphere Publishing Corporation, McGraw-Hill C., 1982.

[2] J.Lothe and G.M.Pound. Reconsiderations of nucleation theory. *Journal of Chemical Physics*, 36:2080–2085, 1962.

[3] C.S.Kiang, D.Stauffer, G.H.Walker, O.P.Puri, J.D.Wise Jr., and E.M.Patterson. *J.Atmospheric Sci.*, 28:1222, 1971.

[4] S.L.Girshick and Chia-Pin-Chiu. Kinetic nucleation theory: A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor. *Journal of Chemical Physics*, 93:1273–1277, 1990.

[5] A.Dillmann and G.E.Meier. A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase. *Journal of Chemical Physics*, 94:3872–3884, 1991.

[6] V.I.Kalikmanov and M.E.H. van Dongen. Semiphenological theory of homogeneous vapor–liquid nucleation. *Journal of Chemical Physics*, 103:1–6, 1995.

[7] K.P.Stanjukovič. *Něustanovivčiěsja dviženija splošnoj sredy.* Gosudarstvennoje izdatělstvo techniko–teoretičekoj literatury, Moskva, Moskva, 1955.

[8] J.H.Dymond and E.B.Smith. *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures.* Clarendon Press, Oxford, 1980.