

Численное исследование массопереноса в высыхающей на твердой
подложке капле коллоидного раствора
Numerical study of mass transfer in the droplet of colloidal solution
drying on a solid substrate

Аннотация. В работе предложена математическая модель, которая описывает массоперенос в испаряющейся с горизонтальной непроницаемой подложки капле коллоидного раствора при зафиксированной границе раздела трех фаз. Модель учитывает вязкие, гравитационные и капиллярные силы. Выполнено численное решение задачи для капель двух предельно разных объемов. В обоих случаях концентрация взвешенных частиц возрастает в районе границы «жидкость–подложка–воздух», что объясняется переносом компенсационным течением. Отличие наблюдается лишь в форме свободной поверхности капли.

Ключевые слова. Массоперенос, коллоидный раствор, капля, испарение.

Abstract. A mathematical model is proposed in this work. It describes mass transfer in a droplet of a colloidal solution evaporating from a horizontal impermeable substrate, when contact line is pinned. The model takes into account viscous, gravitational and capillary forces. A numerical solution of the problem for drops of two extremely different volumes is performed. In both cases, the concentration of suspended particles increases in the region of contact line, which is explained by a compensative flow transfer. The difference is observed only in the shape of a free surface of the drop.

Key words. Mass transfer, colloidal solution, drop, evaporation.

Интерес исследователей к изучению процессов дегидратационной самоорганизации не угасает на протяжении последних двух или более десятилетий. Явления, происходящие в процессе высыхания капель и пленок, описаны, например, в [1, 2]. Обычно при высыхании возникают течения жидкости, вызванные испарением. Они приводят к переносу коллоидных частиц. Использование таких течений лежит в основе испарительной литографии [3], производства микрофлюидных чипов [4], создания открытых реакторов [5].

В [6, 7] рассматриваются капли капиллярного размера. Так как в таких открытых системах капиллярные силы доминируют над гравитационными, последними зачастую пренебрегают. В этом случае форма поверхности капель близка к форме сферического сегмента. Для капли в форме сферического сегмента давление в капле постоянно во всем объеме. При отсутствии испарения капля находится в равновесии с внешней средой. Значительное отклонение от равновесной формы заметно лишь, когда капиллярное течение не успевает компенсировать быстрое испарение жидкости [7].

Равновесная форма капель, размер которых превышает капиллярную длину, далека от формы сферического сегмента [8]. Вдали от линии контакта с горизонтальной подложкой поверхность практически плоская. В [8] описаны результаты экспериментального исследования формы капель в зависимости от силы тяжести. Математическому моделированию зависимости формы капли от силы тяжести посвящена [9]. Расчеты [9] показали, что капля постоянного объема при увеличении ускорения свободного падения растекается сильнее, высота ее уменьшается, а поверхность уплощается. В [10] приводится сравнение экспериментального профиля (для разных капель) с аппроксимацией поверхности сферическим сегментом. Целью данной работы является

исследование влияния силы тяжести на массоперенос в высыхающих каплях разного объема.

Постановка задачи

Капля слабого коллоидного раствора покоится на горизонтальном непроницаемом основании в режиме закрепленной трехфазной границы «жидкость–газ–подложка». Для описания процессов в каплях удобно использовать цилиндрические координаты, как и в [11–14]. Ось z направлена по нормали к твердому основанию в центре капли. Подложке соответствует $z = 0$. Считаем, что толщина жидкого слоя мала. Высота тонкой капли много меньше диаметра основания, поэтому ограничимся рассмотрением одномерной модели с осредненными по глубине капли величинами. Здесь рассматривается начальная стадия процесса (гидродинамический этап) задолго до формирования геля. Предполагается, что испарение медленное, поэтому динамика температуры не рассматривается.

Математическая модель

Приведем уравнения нестационарной модели, описывающей массоперенос в испаряющейся жидкости [11–14], в безразмерной форме. Система включает закон сохранения массы

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rhu)}{\partial r} = -Jl, \quad (1)$$

уравнение движения

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{r}{h} \frac{\partial h}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u}{r} \right) - \text{Ar} \frac{\partial h}{\partial r} \quad (2)$$

и уравнение конвекции–диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{1}{\text{Pe}} \frac{1}{rh} \frac{\partial}{\partial r} \left(rh \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{Jcl}{h}. \quad (3)$$

В (1)–(3) h – толщина слоя жидкости, u – осредненная по глубине слоя радиальная скорость течения, J – плотность потока пара, P – давление, c –

массовая доля коллоидных частиц в растворе, $l = \sqrt{1 + (\partial h / \partial r)^2}$. Безразмерные критерии подобия вычисляются по характерным размерным параметрам задачи. Число Пекле $Pe = U_c L_c / D = \eta / (\rho D)$, характерная скорость $U_c = \eta / (\rho L_c)$, характерный размер $L_c = V^{1/3}$, V – объем капли. Здесь η – вязкость жидкости, ρ – плотность раствора, D – коэффициент диффузии частиц. Число Архимеда $Ar = g L_c^3 \rho^2 / \eta^2$, g – ускорение свободного падения.

Выведем вид замыкающего соотношения, играющего роль уравнения состояния. Давление можно определить как давление Лапласа $\sigma(1/R_1 + 1/R_2)$. Здесь R_1 и R_2 – радиусы кривизны. В итоге уравнение состояния в безразмерном виде

$$P = -\frac{1}{Ca} \left(\frac{1}{l^3} \frac{\partial^2 h}{\partial r^2} + \frac{1}{rl} \frac{\partial h}{\partial r} \right), \quad (4)$$

где капиллярное число $Ca = \eta^2 / (\rho \sigma L_c)$, σ – коэффициент поверхностного натяжения. Кроме того, воспользуемся модельным законом испарения [7]

$$J = \frac{1 - \exp(-A(r - R)^2)}{K + h} E, \quad (5)$$

где E , K и A – параметры. Число A задает темп убывания J вблизи трехфазной границы, неравновесный параметр K определяет разность скорости испарения в центре капли и вблизи периферии ($K \rightarrow 0$ в случае быстро испаряющейся жидкости и $K \rightarrow \infty$ для нелетучей жидкости), число испарения E характеризует интенсивность перехода жидкости в пар.

Граничные и начальные условия

В силу осевой симметрии краевые условия в центральной части капли следующие: $\partial h(0, t) / \partial r = 0$, $u(0, t) = 0$ и $\partial c(0, t) / \partial r = 0$. Для точки трехфазной границы в силу прилипания $h(R, t) = 0$, $u(R, t) = 0$. Также $\partial c(R, t) / \partial r = 0$, что следует из (3), когда h и J равны нулю. Здесь R – радиус основания капли. Запишем начальные условия: $h(r, 0) = H(r)$, $u(r, 0) = 0$ и $c(r, 0) = C_0$, где C_0 – заданная константа. Необходимо найти функцию H . В начальный момент

времени $\partial P/\partial r = 0$. Интегрируем левую и правую части этого выражения, учитывая (4). Считаем, что в начальный момент времени кривизна свободной поверхности мала, $1+(dH/dr)^2 \approx 1$. Получаем уравнение

$$(rH')' - \text{Bo}rH + Cr = 0,$$

где C – это константа интегрирования. Решение данного уравнения известно из [9],

$$H(r) = 2 \frac{\text{tg}\theta}{\text{Bo}R} + \frac{1}{\pi R^2} - \frac{I_0(r\sqrt{\text{Bo}})\text{tg}\theta}{\sqrt{\text{Bo}}I_1(R\sqrt{\text{Bo}})},$$

где I_0 и I_1 – модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядка соответственно, θ – краевой угол, радиус основания капли

$$R = \begin{cases} \left(\frac{4}{\pi \text{tg}\theta} \right)^{1/3} + \frac{\text{Bo}}{18\pi \text{tg}\theta} - \frac{\text{Bo}^2}{81 \cdot 2^{11/3} \cdot (\pi \text{tg}\theta)^{5/3}}, & \text{Bo} < 10; \\ \frac{\text{Bo}^{1/4}}{\sqrt{\pi \text{tg}\theta}} + \frac{3}{4 \cdot \sqrt{\text{Bo}}} + \frac{3 \cdot \sqrt{\pi \cdot \text{tg}\theta}}{32 \cdot \text{Bo}^{5/4}}, & \text{Bo} \geq 10. \end{cases}$$

Здесь объединены два асимптотических выражения для R , полученные в [9] из граничного условия

$$2 \frac{\text{tg}\theta}{\text{Bo}R} + \frac{1}{\pi R^2} + \frac{I_0(R\sqrt{\text{Bo}})\text{tg}\theta}{\sqrt{\text{Bo}}I_1(R\sqrt{\text{Bo}})} = 0$$

при рассмотрении предельных случаев, когда $\text{Bo} \rightarrow 0$ и $\text{Bo} \rightarrow \infty$. Отметим, что полученная функция H является лишь приближением к начальной равновесной форме.

Метод решения задачи

Для начала нелинейную задачу сведем к линейной. Введем вспомогательные величины:

$$\omega = -\frac{1}{\text{Ca}} \frac{\partial h}{\partial r}, \quad (6)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial u}{\partial r}. \quad (7)$$

Здесь $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига и ω – производная глубины жидкого слоя, умноженная на параметр Ca^{-1} с отрицательным знаком. С учетом (6) обозначение l переписывается как $l = \sqrt{1 + (\text{Ca}\omega)^2}$. Кроме того, (4) рассматриваем как отдельное уравнение. В итоге уравнение (2) с учетом (4), (6) и (7) переписывается как

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(P - \dot{\gamma}) = \text{Bo}\omega + \left(\frac{\text{Ca}\omega r}{h} - 1\right)\frac{u}{r^2} - \left(u - \frac{1}{r} + \frac{\text{Ca}\omega}{h}\right)\dot{\gamma}, \quad (8)$$

где $\text{Bo} = \text{Ca} \text{Ag}$ – число Бонда.

Порядок дифференциальных уравнений, входящих в систему, снизился за счет увеличения их количества. Следует записать дополнительные граничные условия. Краевое условие для скорости сдвига в центре, $\partial\dot{\gamma}(0, t)/\partial r = 0$, так как при $r \rightarrow 0$ $u \sim r$ [14]. Из-за осевой симметрии градиент давления $\partial P(0, t)/\partial r = 0$. Граничное условие для ω при $r = 0$ автоматически следует из условия для h .

Для решения задачи воспользуемся методом конечных разностей. Уравнения системы (1), (3), (4), (6)–(8) с замыкающим соотношением (5) заменяются разностными аналогами. Производные по пространству аппроксимируются центральной разностью. Используется неявная разностная схема с регуляризатором [15], который введен в разностную аппроксимацию уравнения (4). Дискретная задача решается методом Ньютона.

Параметры задачи

Так как раствор слабый, значения физических параметров жидкости берутся для воды при комнатной температуре. Пусть объем микрокапли равняется 1 мкл и макрокапли – 0.3 мл. Тогда характерные масштабы $L_c = 1$ и $L_c \approx 6.7$ мм соответственно. Временной масштаб $T_c = L_c/U_c \approx 1$ с для микрокапли и $T_c \approx 45$ с для макрокапли. Значения безразмерных параметров следующие: для меньшего объема жидкости $\text{Ca} \approx 10^{-5}$, $\text{Bo} \approx 0.1$ и для большего – $\text{Ca} \approx 2 \cdot 10^{-6}$, $\text{Bo} \approx$

6. В качестве подложки будем рассматривать поверхность с заданным углом смачивания $\theta \approx \pi/6$.

Результаты расчетов

На графике видно, что форма поверхности макрокапли уплощенная, а равновесный профиль микрокапли больше по форме напоминает сферический сегмент (рис. 1а). В зависимости от объема жидкости доминирует либо сила поверхностного натяжения ($Bo < 1$), либо сила тяжести ($Bo > 1$), что и определяет форму двухфазной границы капли. Характер изменения массовой доли коллоидных частиц в макрокапле не отличается от случая с микрокаплей. Значение c стремительно растет вблизи свободной границы капли «жидкость–подложка–воздух» (рис. 1б). Такое явление объясняется выносом частиц на периферию радиальным течением, возникающим в результате испарения жидкости. Таким образом, результаты расчетов качественно согласуются с экспериментальными наблюдениями эффекта «капли кофе» как в микро-, так и макрокаплях коллоидных и молекулярных растворов [6, 16].

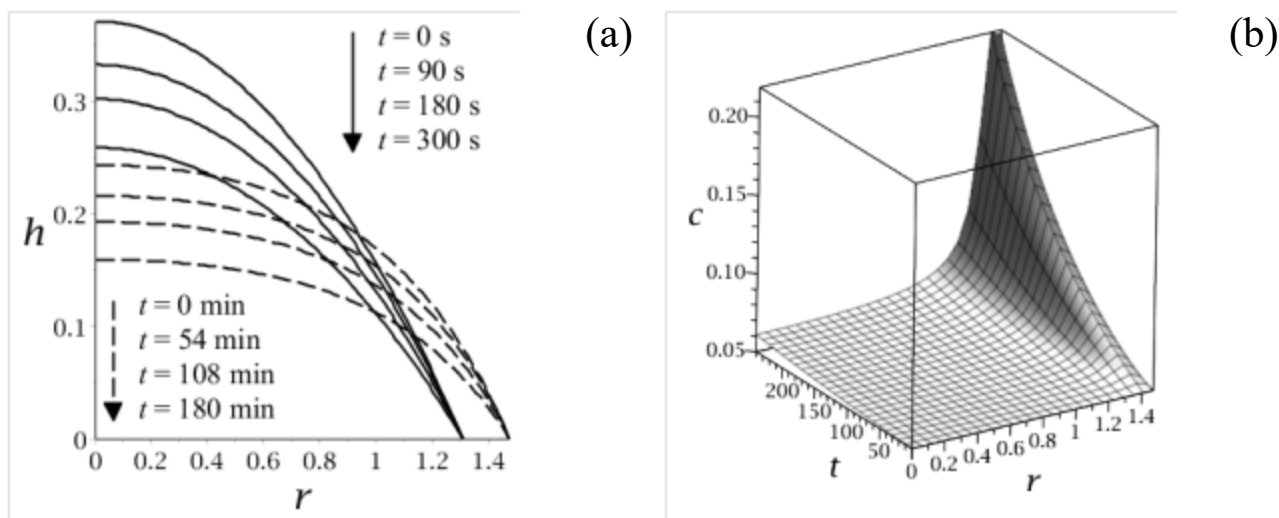


Рис. 1. Результаты расчета динамики коллоидной жидкости. Параметры модельного закона (5): $E = 5 \cdot 10^{-5}$, $A = 250$, $K = 0.115 \pm 0.005$. На рисунке приведены: (а) толщина жидкого слоя (сплошная линия – микрокапля, пунктир – макрокапля), (б) массовая доля коллоидных частиц (макрокапля)

Заключение

Массоперенос в микро- и макрокаплях существенно не отличается. Основное отличие наблюдается в форме свободной поверхности жидкости. Особенность предложенной модели заключается в совместном учете вязких, гравитационных и капиллярных сил.

Литература

1. Sefiane K. Patterns from drying drops // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, v.206, p.372–381.
2. Routh A. F. Drying of thin colloidal films // *Reports on Progress in Physics*, 2013, v.76, №4. p.046603.
3. Harris D.J., Hu H., Conrad J.C., Lewis J.A. Patterning colloidal films via evaporative lithography // *Physical Review Letters*, 2007, v.98, №14. p.148301.
4. Кухтевич И.В., Букатин А.С., Мухин И.С., Евстапов А.А. Микрофлюидные чипы для исследования биологических объектов методами микроскопии высокого разрешения // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, 2012, № 1 (77), с.111–115.
5. Rieger B., van den Doel L.R., van Vliet L.J. Ring formation in nanoliter cups: Quantitative measurements of flow in micromachined wells // *Physical Review E*, 2003, v.68, №3. p.036312.
6. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F. et al. Contact line deposits in an evaporating drop // *Physical Review E*, 2000, v.62, №6. p.756–765.
7. Fischer B.J. Particle convection in an evaporating colloidal droplet // *Langmuir*, 2002, v.18, №1, p.60–67.

8. Diana A., Castillo M., Brutin D., Steinberg T. Sessile drop wettability in normal and reduced gravity // *Microgravity Science and Technology*, 2012, v.24, №3, p.195–202.
9. Bartashevich M.V., Kuznetsov V.V., Kabov O.A. Gravity effect on the axisymmetric drop spreading // *Microgravity Science and Technology*, 2010, v.22, №1, p.107–114.
10. Коновалов В.И., Пахомов А.Н., Пахомова Ю.В. Геометрия, циркуляция и тепломассоперенос при испарении капли на подложке // *Вестник ТГТУ*, 2011, т.17, №2, с.371–387.
11. Колегов К.С. Формирование кольцевых структур в высыхающей под шаблоном пленке коллоидного раствора // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математическое моделирование и программирование»*, 2014, т.7, №1, с.24–33.
12. Колегов К.С., Лобанов А.И. Математическое моделирование динамики жидкости в испаряющейся капле с учётом капиллярных и гравитационных сил РУДН. Серия Математика. Информатика. Физика, 2014, №2, с.375–380.
13. Колегов К.С. Сравнение квазистационарной и нестационарной математических моделей течений в испаряющейся капле с учетом вязкости // *Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки*, 2014, №3, с.110–122.
14. Колегов К.С., Лобанов А.И. Сравнение квазистационарной и нестационарной математических моделей течений в испаряющейся капле // *Компьютерные исследования и моделирование*, 2012, т. 4, №4, с. 811–825.
15. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Разностные схемы для неустойчивых задач // *Матем. моделирование*, 1990, т.2, №11, с.89–98.

16. Bodiguel H., Leng J. Imaging the drying of a colloidal suspension // Soft Matter, 2010, v.6, №21, p.5451–5460.

Сведения об авторе

Колегов Константин Сергеевич

Каспийский институт морского и речного транспорта филиал Волжского государственного университета водного транспорта

Рабочий адрес: 414000, г. Астрахань, ул. Никольская, 6/14

Должность: старший преподаватель

Астраханский государственный университет

Рабочий адрес: 414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а

Должность: младший научный сотрудник

Электронная почта: konstantin.kolegov@asu.edu.ru

SPIN-код: 1872-4975

Kolegov Konstantin Sergeevich

Caspian Institute of Sea & River Transport the branch of the Volga State University of Water Transport

Postal address: 6/14 Nikolskaya St., Astrakhan, 414000, Russia

Astrakhan State University

Postal address: 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russia