

ОБ ИСТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТИ ИЗ ТОНКИХ
ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ ПЛЕНОК

Ю. А. Бувич, Э. Х. Липкина

(Москва)

Итерационным методом рассмотрена задача о движении жидкости в тонкой пленке под действием сил капиллярного давления, когда одна или обе поверхности пленки заторможены. Полученные результаты позволяют проследить эволюцию пленки, т. е. построить ее профили в разные моменты времени и найти закон ее утончения. Проведено сравнение с экспериментальными данными.

Истечение жидкости из тонких пленок, разделяющих различные фазы, в значительной мере определяет кинетику процессов коалесценции, или коагуляции, эмульсий, устойчивость пен и коллоидов, а также представляет интерес в ряде технологических приложений (флотация, гетерогенное кипение, движение газожидкостных смесей), что и обусловило интенсивное экспериментальное исследование кинетики утончения и разрыва пленок [1]. Однако в немногочисленных теоретических работах удалось построить лишь весьма грубые модели утончения, основанные на существенной идеализации процесса истечения. Последнее связано с разнообразием физических факторов, влияющих на этот процесс (капиллярные силы, молекулярное взаимодействие поверхностей пленки, массоперенос поверхностно-активных веществ и т. д.), сравнительный анализ которых был приведен в [2-4], и со сложностью возникающих математических задач.

Наибольшее распространение получило моделирование реальной пленки плоскопараллельным жидким слоем со свободными или заторможенными поверхностями при наличии как капиллярных, так и молекулярных сил. В рамках этой модели рассматривалось также влияние диффузии поверхностно-активных веществ на скорость жидкости вблизи частично заторможенных поверхностей [5,6]. Ясно, что такая модель внутренне противоречива, так как градиент капиллярного давления, являющийся основной причиной истечения жидкости из пленки, в плоскопараллельном слое должен вообще отсутствовать. Более реалистическая модель пленки неоднородной толщины, основанная на упрощенной формулировке математической задачи, была рассмотрена Френкелем и Майселсом [7], учитывавшими только капиллярные силы.

Наконец, в [4] был исследован автомодельный режим истечения в пренебрежении молекулярными силами и диффузией поверхностно-активных веществ. Обобщение результатов [4] на ситуации, когда основную роль играет поверхностная диффузия нерастворимого вещества и существенны силы вандер-ваальсова притяжения противоположащих поверхностей пленки, содержится в [8]. Анализ показывает, что автомодельные режимы [4,8] могут быть реализованы в случае, если полный перепад давления между центром и периферией пленки изменяется специальным образом. В более общем случае нелинейные уравнения для толщины пленки исследовались только численными методами (см., например, [9]).

1. Рассмотрим эволюцию пленки между каплей (пузырьком) и плоской твердой стенкой. Считаем пленку осесимметричной и вводим систему цилиндрических координат с центром в точке пересечения оси симметрии со стенкой. В соответствии с данными экспериментов принимаем, что толщина пленки $h(t, r)$ существенно изменяется лишь на расстояниях, значительно превышающих $h(t, r)$, и не слишком мала (не ниже $\sim 1000 \text{ \AA}$), так что можно пренебречь влиянием молекулярных сил на процесс истече-

ния. Учитывая, что граница пленки со стенкой всегда заторможена, рассмотрим лишь предельные случаи, когда ее граница с каплей либо полностью заторможена, либо свободна. Тогда нет необходимости исследовать перенос поверхностно-активных веществ в системе.

Уравнения, описывающие изменение толщины пленки и течение жидкости в ней, были получены в [4] в приближении тонкого жидкого слоя

$$(1.1) \quad \sigma \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right] = - \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{3n^2 \mu}{h^3} Q;$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rQ),$$

где μ — вязкость жидкости в пленке; σ — поверхностное натяжение на границе с каплей; $Q(t, r)$ — радиальный поток жидкости в расчете на единицу длины окружности радиуса r ; p — давление, а $n=1,2$ — число заторможенных поверхностей пленки. Отметим, что течение в пленке считается медленным и квазистационарным, а касательное напряжение на границе с каплей — равным нулю. В ряде случаев последнее предположение может нарушаться, и необходимо учитывать циркуляцию жидкости внутри капли, индуцируемую движением в пленке [10]. Из (1.1) легко исключить $Q(t, r)$ и получить нелинейное уравнение в частных производных четвертого порядка для толщины $h(t, r)$.

Решение этого уравнения в настоящее время может быть получено только численно, причем его форма существенно зависит от начального профиля $h(0, r)$ пленки, заранее неизвестного. Поэтому целесообразно рассмотреть лишь приближенное решение задачи, которое обладало бы необходимой степенью универсальности.

Для этой цели введем следующую итерационную процедуру построения решения. Пусть известна i -я итерация $h^{(i)}(t, r)$ для толщины пленки. Соответствующие значения потока и давления могут быть вычислены из (1.1) при условии обращения потока в нуль при $r=0$:

$$(1.2) \quad Q^{(i)}(t, r) = - \frac{1}{r} \int_0^r \xi \left. \frac{\partial h^{(i)}}{\partial t} \right|_{r=\xi} d\xi;$$

$$p^{(i)}(t, r) = - 3n^2 \mu \int_0^r \left. \frac{Q^{(i)}}{h^{(i)3}} \right|_{r=\xi} d\xi$$

(давление отсчитывается от своего значения при $r=0$). Следующая $(i+1)$ -я итерация $h^{(i+1)}(t, r)$ вычисляется тогда из уравнения

$$(1.3) \quad h^{(i+1)3} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h^{(i+1)}}{\partial r} \right) \right] = \frac{3n^2 \mu}{\sigma} Q^{(i)},$$

следующего из (1.1), в правой части которого фигурирует i -я итерация потока из (1.2).

Очевидно, условия симметрии относительно оси $r=0$ приводят к требованиям

$$(1.4) \quad \frac{\partial h^{(i+1)}}{\partial r} = \frac{\partial h^{(i+1)}}{\partial r^3} = 0, \quad r = 0.$$

Кроме того, ширину пленки (величину $r=a_*$, определяющую ее внешнюю границу) и перепад давления

$$(1.5) \quad \int_0^{a_*} \frac{\partial p^{(i+1)}}{\partial r} dr = \Delta p = -\frac{2\sigma}{a}$$

следует считать известными (заданными) величинами, так как обе они определяются геометрией системы и условием баланса сил, действующих на каплю, и практически не зависят от процессов в пленке. В общем случае a_* и a , представляющие средний радиус кривизны поверхности капли вблизи стенки, зависят от времени. Здесь для упрощения считаем их постоянными, что соответствует капле, находящейся в равновесии [4].

В качестве нулевой итерации рассмотрим функцию $h^{(0)}(t, r) = H(t)$, где $H(t)$ — толщина пленки в ее центре ($r=0$). Из (1.2) имеем

$$(1.6) \quad Q^{(0)}(t, r) = -\frac{1}{2} \frac{dH}{dt} r; \quad \frac{1}{H^3(t)} \frac{dH}{dt} = -\frac{8\sigma}{3n^2\mu a a_*^2}.$$

Если ограничиться только этой весьма грубой итерацией, то второе соотношение в (1.6), совпадающее с известной формулой модели Шелудко [1], можно рассматривать как уравнение, определяющее закон утончения пленки. Для первой итерации из (1.3) и (1.6) получаем

$$(1.7) \quad h^3 \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right] = \frac{3n^2\mu}{\sigma} A r; \quad A = -\frac{1}{2} \frac{dH}{dt}$$

(индекс (1) для простоты опущен). Удобно ввести безразмерные переменные s и ρ при помощи соотношений

$$(1.8) \quad h(t, r) = H(t) s(t, \rho); \quad r = R\rho; \quad R = H \left(\frac{\sigma}{3n^2\mu a} \right)^{1/4}.$$

Из (1.4), (1.7) и (1.8) получаем задачу

$$(1.9) \quad \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial s}{\partial \rho} \right) \right] - \frac{\rho}{s^3} = 0; \quad s = 1; \quad \frac{\partial s}{\partial \rho} = 0; \quad \frac{\partial^2 s}{\partial \rho^2} = \varepsilon (\rho = 0).$$

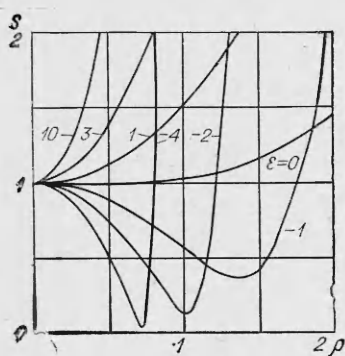
Здесь ε — некий неизвестный параметр, который может быть в принципе определен при помощи (1.5). Считая в соответствии с данными опытов, что ε намного меньше предельной кривизны поверхности $s=s(t, \rho)$ при $\rho \rightarrow \infty$, устремляя к бесконечности верхний предел интегрирования в условии (1.5) и учитывая (1.1) и (1.8), получаем из (1.5) следующее условие для определения ε :

$$(1.10) \quad \frac{1}{H} \left(\frac{3n^2\mu a^2}{\sigma} A \right)^{1/2} = \frac{2}{R(\varepsilon)}; \quad K(\varepsilon) = \lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial s}{\partial \rho} \right).$$

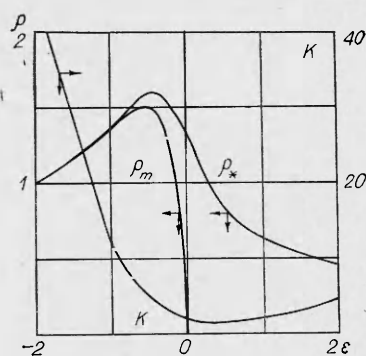
Безразмерная ширина пленки $\rho=\rho_*$ должна определяться из условия, что градиент давления (или кривизны) при $\rho=\rho_*$ максимален [1]. Используя уравнение (1.9), имеем для ρ_* уравнение

$$(1.11) \quad \frac{1}{s^3(\rho_*)} \left(1 - \frac{3\rho}{s} \frac{ds}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_*} = 0; \quad \rho_* = \frac{\sigma}{R}.$$

Характерные профили пленки $s(\rho; \varepsilon)$, отвечающие разным ε , показаны на фиг. 1 (вычисления проводились при $-7 \leq \varepsilon \leq 10$). При $\varepsilon \geq 0$ функция $s(\rho; \varepsilon)$ имеет минимум при $\rho=0$ и монотонно возрастает с ρ тем быстрее.



Фиг. 1



Фиг. 2

чем больше ϵ . При $\epsilon < 0$ кривые $s(\rho; \epsilon)$ имеют минимум при $\rho = \rho_m(\epsilon)$, лежащий обычно весьма близко к внешней границе пленки $\rho = \rho_*(\epsilon)$. Пленки именно такой формы чаще всего наблюдаются на опыте [9, 12].

Зависимости безразмерной кривизны $K(\epsilon)$ из (1.10) и величин ρ_* и ρ_m от ϵ приведены на фиг. 2. Функция $K(\epsilon)$ имеет минимум при $\epsilon = 0,2$, а $\rho_*(\epsilon)$ и $\rho_m(\epsilon)$ имеют максимумы при $\epsilon = -0,5$.

На фиг. 3 построены зависимости величины $K(\epsilon) - K(\rho; \epsilon)$, где $K(\rho; \epsilon)$ — безразмерная кривизна поверхности $s(\rho; \epsilon)$ в области $\rho < \infty$ от ρ при разных ϵ . Фактически эта величина представляет избыточное капиллярное давление в пленке, которому она пропорциональна. При отрицательных ϵ кривые фиг. 3 существенно отличны от параболического распределения давления, реализующегося в плоскопараллельном жидком слое (пунктир на фиг. 3) и следующего, например, из (1.6), и весьма близки к профилям давления, наблюдаемым экспериментально [11]. С увеличением ϵ профиль давления в пленке все более приближается к параболическому. Отметим, что кривые на фиг. 3, отвечающие разным ϵ , пересекаются при значениях ρ , близких к соответствующим $\rho_*(\epsilon)$, что также наблюдается на опыте [11].

Можно в принципе рассмотреть и следующую итерацию для толщины пленки $h(t, r)$. Однако сравнение результатов, вытекающих из анализа первой итерации, с экспериментальными данными (см. ниже) показывает, что эти результаты достаточно точны не только в качественном, но и в количественном отношении. Подчеркнем, что уравнение (1.7) можно рассматривать так же, как полученное из (1.11) в упрощающем предположении $Q(t, r) = A(t)r$. Такое предположение было фактически сделано в [7], но уравнение для $h(t, r)$ было записано в неправильной форме.

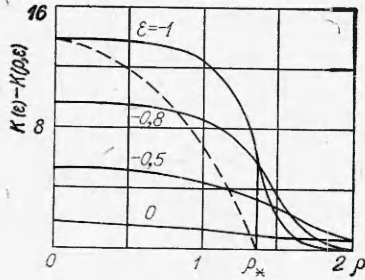
2. Результаты п. 1 позволяют построить профили пленки, отвечающие разным ϵ , но связь между ϵ , представляющим в общем случае функцию времени, и толщиной центральной части пленки $H(t)$ остается неизвестной. Для ее определения используем выражение для размерных радиуса пленки a_* и кривизны $2/a$ из (1.5)

$$(2.1) \quad a_* = R\rho_*(\epsilon); \quad 2a^{-1} = HR^{-2}K(\epsilon),$$

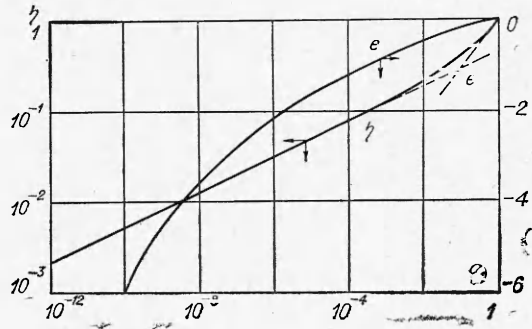
где величины R , K и ρ_* определены соответственно в (1.8), (1.10) и (1.11).

Введем безразмерные толщину пленки в центре η и время τ при помощи соотношений

$$(2.2) \quad \eta = H/\kappa a_*; \quad \tau = \kappa^3 \sigma / 3n^2 \mu a_*; \quad \kappa = a_*/a.$$



Фиг. 3



Фиг. 4

Из (2.1) и (2.2) имеем уравнения

$$(2.3) \quad -\frac{d\eta}{d\tau} = \rho_*^4(\varepsilon)\eta^4; \quad -\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{4}{K^2(\varepsilon)}\eta^2.$$

Используя результаты, представленные на фиг. 2, для исключения ε , получаем зависимость

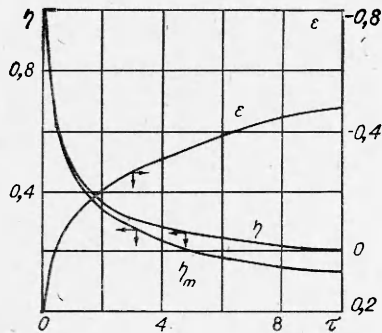
$$(2.4) \quad -d\eta/d\tau = f(\eta),$$

изображенную на фиг. 4. Эта зависимость дает возможность вычислить $\eta = \eta(\tau)$ при произвольном начальном условии, причем соответствующая функция $\varepsilon = \varepsilon(\tau)$ определяется из соотношения

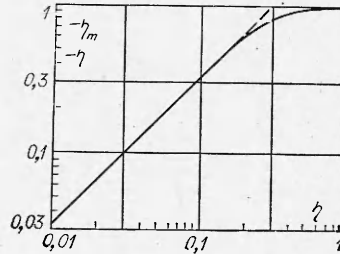
$$(2.5) \quad \eta^2(\tau) = 4\rho_*^{-4}(\varepsilon)K^{-2}(\varepsilon),$$

следующего из (2.3). Эта функция, а также величина $\eta = \eta(\tau)$, полученная численным интегрированием уравнения (2.4), изображены на фиг. 5. В качестве начального условия использовано условие $\eta(0) = 1$, однако кривая $\eta(\tau)$ на фиг. 5 в области $\tau - \tau_0 > 0$ может рассматриваться так же, как соответствующая любому начальному условию $\eta(\tau_0) < \eta(0)$ при $\tau = \tau_0$.

Таким образом, поведение утончающейся пленки оказывается универсальным в том смысле, что закон утончения описывается единой кривой $\eta(\tau)$, функция $\varepsilon(\tau)$ однозначно определяется функцией $\eta(\tau)$ (зависимость ε от η иллюстрируется соответствующей кривой на фиг. 4), а профили разных пленок, приведенные к безразмерным координатам s и ρ , зависят только от ε . По мере утончения пленки величина ε , характеризующая ее форму, монотонно убывает. Если в начальный момент $\varepsilon(\tau_0) > 0$, то форма пленки приближается сначала к форме плоскопараллельного слоя вплоть до достижения значения $\varepsilon = 0$ (см. соответствующий профиль на фиг. 1). В дальнейшем ε становится отрицательной, а минимум толщины пленки все более смещается к ее периферии, причем относительная неравномерность толщины усиливается. Эти выводы об общем характере эволюции профиля пленки полностью подтверждаются опытами в [9, 12]. Очевидна зависимость профиля пленки от соотношения между ее радиусом a_* и величиной a , определяющей избыточное капиллярное давление. Если $a_* \sim a$, как это имеет место, например, для пленок между каплей и твердой стенкой, то η мала, и пленка характеризуется максимумом толщины в центре. Если $a_* \ll a$, что часто выполняется для пленок, образующих пену, η может быть порядка единицы или больше, и минимум толщины достигается в центральной части пленки.



Фиг. 5



Фиг. 6

Важной характеристикой пленки служит ее минимальная толщина $H_m(t)$. Очевидно, $H_m(t) = H(t)$ при $\epsilon > 0$ и $H_m(t) < H(t)$ при $\epsilon < 0$. Зависимость величины

$$\eta_m = \frac{H_m(t)}{\chi a_*} = \frac{H(t)s(\rho_m)}{\chi a_*}$$

от τ также показана на фиг. 5. Усиление неравномерности толщины пленки по мере ее утончения удобно характеризовать отношением η_m/η , зависимость которого от η проиллюстрирована на фиг. 6.

В области $\eta \leq 0,1$ функция $f(\eta)$ из (2.4) хорошо аппроксимируется степенной функцией (см. пунктир на фиг. 4)

$$(2.6) \quad f(\eta) \approx 10^{V_2} \eta^5 \approx 26\eta^5.$$

В этой же области можно с высокой точностью принять (см. пунктир на фиг. 6)

$$(2.7) \quad \eta_m/\eta \approx 3,33\eta.$$

Используя (2.6) и (2.7) и считая $\eta(\tau) \ll \eta(\tau_0)$, в указанной области имеем

$$(2.8) \quad \eta \approx 0,31(\tau - \tau_0)^{-1/4}, \quad \eta_m \approx 0,32(\tau - \tau_0)^{-1/2}.$$

В размерном виде эти соотношения записываются как

$$(2.9) \quad H \approx 0,41 \left(\frac{n^2 \mu a_*^6}{\sigma t} \right)^{1/4}; \quad H_{\tau_1} \approx 0,57 \left(\frac{n^2 \mu a_*^2}{\sigma t} \right)^{1/2}$$

(для простоты было принято $t_0=0$).

Эти соотношения, справедливые при малых η , имеют такую же структуру, что и основные формулы, полученные в [7], но отличаются от них числовыми коэффициентами. Последнее связано, по-видимому, с использованием в [7] менее точного выражения для кривизны поверхности пленки, фигурирующей в уравнении (1.7). Отметим, что аппроксимация (2.7) оказывается достаточно хорошей вплоть до значений $\eta \sim 10^{-3} - 10^{-4}$, однако аппроксимация (2.7) нарушается при $\eta < 10^{-3}$, т. е. при достаточно малых η отношение η_m/η убывает со временем медленнее, чем это следует из (2.7). Возможно, именно этим обстоятельством объясняются отклонения реальной величины η_m/η от линейной функции в (2.7), наблюдавшиеся

экспериментально для тонких пленок [12]. Однако необходимо иметь в виду, что для тонких пленок становится существенным влияние молекулярных сил на процесс истечения. Последние приводят либо к ускорению утончения (если имеет место притяжение противоположащих поверхностей пленки), либо к формированию стационарного профиля (если в пленке возникает положительное расклинивающее давление).

В области $\eta > 0,1$ утончение пленки происходит быстрее, чем по закону (2.8), и характеризуется кривой на фиг. 5. При $\eta \sim 1$, когда центральная часть пленки слабо отличается от плоскопараллельного слоя, справедлива аппроксимация

$$(2.10) \quad f(\eta) \approx 1,75\eta^3.$$

Использование (2.10) приводит к закону утончения такого же вида, что и следующий из (1.6).

Соотношения типа (2.9), справедливые для сравнительно тонких пленок, находятся в соответствии с данными в [9, 12], где зависимости $H \sim t^{-1/4}$ и $H_m \sim t^{-1/2}$ были получены опытным путем для конечной стадии утончения непосредственно перед разрывом пленки (для пленок, исследованных в [9, 12], продолжительность этой стадии составляла $10^{-2} - 10^{-3}$). Сравнение предельных значений величин $H^4 t$ и $H_m^2 t$, полученных в [9, 12] и оцененных на основе (2.9), свидетельствует об удовлетворительном описании конечной стадии утончения на основе предлагаемой теории.

Согласно экспериментальным данным в [9, 12], в начальной стадии утончения величины $H^4 t$ и $H_m^2 t$ монотонно возрастают от нуля до указанных предельных значений. Аналогичный вывод следует также из теории позволяющей построить зависимости этих величин от t при помощи кривых на фиг. 5 и 6.

Заметим в заключение, что закон утончения $H \sim t^{-1/4}$ оказывается справедливым и для тонких пленок, образующихся при проникновении твердой сферы или капли через границу раздела двух жидкостей (см., например, результаты опытов в [3]).

Поступила 12 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Scheludko A. Thin liquid films. Adv. Colloid Interface Sci., 1969, vol. 1, p. 391.
2. Lee J. C., Hodgson T. D. Film flow and coalescence. I. Basic relations, film shape and criteria for interface mobility. Chem. Engng Sci., 1968, vol. 23, p. 1375.
3. Burrill K. A., Woods D. R. Film shapes for deformable drops at liquid — liquid interfaces. II. The mechanisms of film drainage. III. Drop rest — times. J. Colloid Interface Sci., 1973, vol. 42, pp. 15, 35.
4. Буевич Ю. А., Липкина Э. Х. Автомодельное утончение жидкой пленки, разделяющей жидкие или жидкую и твердую фазы. — «Изв. АН СССР. МЖГ», 1973, № 2.
5. Radoev B., Manev E., Ivanov I. Geschwindigkeit der Verdünnung flüssiger Filme. Koll. Z. & Z. Polym. 1969, B. 234, S. 1037.
6. Marrucci G. A theory of coalescence. Chem. Engng Sci., 1969, vol. 24, p. 975.
7. Frankel S. P., Mysels K. J. On the «Dimpling» during the approach of two interfaces. J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, p. 190.
8. Буевич Ю. А., Липкина Э. Х. Об истечении жидкости из тонких пленок под действием сил молекулярного притяжения. — «Изв. АН СССР. МЖГ», 1974, № 3.
9. Hartland S. The profile of the draining film beneath a liquid drop approaching a plane interface. Chem. Engng Progr. Symp. Ser., 1969, vol. 65, p. 82.
10. Hartland S. The effect of circulation patterns on the drainage of the film between a liquid drop and a deformable liquid — liquid interface. Chem. Engng Sci., 1969, vol. 24, p. 611.
11. Hartland S. The pressure distribution in axisymmetric draining films. J. Colloid Interface Sci., 1971, vol. 35, p. 227.
12. Platikanov D. Experimental investigation of the «dimpling» of thin liquid films. J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, p. 3619.