

摘 要

可溶性活性剂液滴的铺展过程应用广泛,深入研究其动力学机理和输运特性具有重要的理论和应用价值。在固体壁面和气-液界面热效应作用下,通过建立可溶性活性剂液滴在预置液膜上铺展过程的理论模型,推导出液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度在基态和扰动态下的二维非线性三方程演化模型;针对恒流量和恒体积两种情况进行了模拟,研究了液滴的铺展历程,分析了预置液膜与液滴厚度之比、可溶性系数、蒸发数、毛细力数、吸附系数和贝克来数等参数对液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度的影响规律。

关键词: 可溶性活性剂, 铺展, 热效应, 恒流量, 恒体积

ABSTRACT

The droplet spreading of soluble surfactant appears across a wide range of contexts and it is of importance to investigate the dynamics and transport characteristics in theory and in practice. Under the thermal effect at the solid substrate or air-liquid interface, the theoretical model of soluble surfactant spreading on a pre-existing thin liquid layer is formulated and the three two-dimensional nonlinear evolution equations are derived for the film thickness and surfactant concentration at the interface and in the bulk as monomers under the base state and disturbance. Both the “constant flux” case, as well as the “constant volume” case is simulated. The spreading of the droplet and the effects of the thickness ratio of the film to the drop height, the solubility parameter, the evaporation number, the capillary parameter, the sorption parameter and Peclet number et al on the evolution of the film thickness and surfactant concentration at the interface and in the bulk as monomers are investigated.

Guo Na (Thermal Power Engineering)

Directed by Associate Prof. Ye Xue-min

Associate Prof. Li Chun-xi

KEY WORDS: soluble surfactant, spreading, thermal effect, constant flux, constant volume

摘 要

可溶性活性剂液滴的铺展过程应用广泛,深入研究其动力学机理和输运特性具有重要的理论和应用价值。在固体壁面和气-液界面热效应作用下,通过建立可溶性活性剂液滴在预置液膜上铺展过程的理论模型,推导出液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度在基态和扰动态下的二维非线性三方程演化模型;针对恒流量和恒体积两种情况进行了模拟,研究了液滴的铺展历程,分析了预置液膜与液滴厚度之比、可溶性系数、蒸发数、毛细力数、吸附系数和贝克来数等参数对液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度的影响规律。

关键词: 可溶性活性剂, 铺展, 热效应, 恒流量, 恒体积

ABSTRACT

The droplet spreading of soluble surfactant appears across a wide range of contexts and it is of importance to investigate the dynamics and transport characteristics in theory and in practice. Under the thermal effect at the solid substrate or air-liquid interface, the theoretical model of soluble surfactant spreading on a pre-existing thin liquid layer is formulated and the three two-dimensional nonlinear evolution equations are derived for the film thickness and surfactant concentration at the interface and in the bulk as monomers under the base state and disturbance. Both the “constant flux” case, as well as the “constant volume” case is simulated. The spreading of the droplet and the effects of the thickness ratio of the film to the drop height, the solubility parameter, the evaporation number, the capillary parameter, the sorption parameter and Peclet number et al on the evolution of the film thickness and surfactant concentration at the interface and in the bulk as monomers are investigated.

Guo Na (Thermal Power Engineering)

Directed by Associate Prof. Ye Xue-min

Associate Prof. Li Chun-xi

KEY WORDS: soluble surfactant, spreading, thermal effect, constant flux, constant volume

主要符号表

a : 协同系数;	\mathbf{n}^* : 界面外的单位法线矢量;
b : 预置液膜与液滴的厚度比;	p : 压强;
B_0 : 固体壁面的毕渥数;	Pe : 气-液界面的贝克莱数;
B_h : 气-液界面的毕渥数;	Pe_b : 溶液内部的贝克莱数;
c : 溶液内单分子浓度;	Re : 雷诺数;
C : 毛细力数;	R_g : 通用气体常数;
C_p : 定压比热;	S^* : 膨胀压;
D : 密度比;	t : 时间;
D_s^* : 液滴表面单分子浓度扩散系数;	\mathbf{t}^* : 界面外的单位切线矢量;
D_b^* : 溶液内单分子浓度扩散系数;	T : 温度;
E : 蒸发数;	\mathbf{T}^* : 应力张量;
h : 液滴厚度;	T_a : 气-液界面的温度;
H^* : 液滴初始厚度;	T_m : 液滴最高温度;
H_b^* : 预置液膜厚度;	T_s : 液滴饱和温度;
I : 单位张量;	T_w : 固体壁面温度;
J : 质量跃变流率;	u : x 方向速度;
J_{rc} : 液滴表面与溶液内单分子 浓度间的吸附通量;	u_x : 气-液界面 x 方向速度;
k : 波数;	U^* : Marangoni 速度;
k^* : 界面平均曲率;	w : z 方向速度;
k_1^* : 单分子的吸附率;	w_x : 气-液界面 z 方向速度;
k_2^* : 单分子的解吸附率;	x : 沿平板水平方向坐标或重力 与切应力的纵向分量方向;
K : 界面热阻;	z : 垂直平板方向坐标或重力与 切应力的横向分量方向;
K_s : 吸附参数;	α : 局部换热系数;
L : 汽化潜热;	α_0 : 固体壁面传热系数;
L' : 流动方向尺度;	α_h : 气-液界面传热系数;
M_m : 单分子质量;	

α_T : 由于温度引起的表面张力梯度;	ρ : 活性剂溶液密度;
α_c : 由于浓度引起的表面张力梯度;	ρ_v : 蒸汽密度;
β : 可溶性系数;	σ : 表面张力;
γ_0 : $\gamma_0 = (T_w^* - T_s^*) / (T_m^* - T_s^*)$	σ_c : 有活性剂时预置液膜表面张力;
γ_h : $\gamma_h = (T_a^* - T_s^*) / (T_m^* - T_s^*)$	σ_m : 无活性剂时预置液膜表面张力;
Γ : 液滴表面单分子浓度;	Σ : Marangoni 数;
Γ_m^* : 液滴表面单分子浓度最大值;	τ : 剪变形张量;
λ_0 : 固体壁面导热系数;	ϵ : $\epsilon = H^* / L^*$;
λ_h : 气-液界面导热系数;	∇ : 哈密尔顿算子;
μ : 动力粘度;	∇^2 : 拉普拉斯算子;

声 明

本人郑重声明：此处所提交的硕士学位论文《浓度和温度驱动下可溶性活性剂溶液铺展过程研究》，是本人在华北电力大学攻读硕士学位期间，在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果。据本人所知，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得华北电力大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名： 郭娜 日 期： 2009.3.13

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解华北电力大学有关保留、使用学位论文的规定，即：①学校有权保管、并向有关部门送交学位论文的原件与复印件；②学校可以采用影印、缩印或其它复制手段复制并保存学位论文；③学校可允许学位论文被查阅或借阅；④学校可以学术交流为目的，复制赠送和交换学位论文；⑤同意学校可以用不同方式在不同媒体上发表、传播学位论文的全部或部分内容。

(涉密的学位论文在解密后遵守此规定)

作者签名： 郭娜

导师签名： 叶强 李春曦

日 期： 2009.3.13

日 期： 2009.3.13

第一章 绪 论

1.1 引言

在工程应用中,将液体流动作为传热传质技术,已得到广泛应用。液体薄膜流是自由表面流的一个重要方面,它具有小流量、小温差、高传热传质系数、高热流密度、结构简单且动力消耗小等独特优点。将其应用于吸收器、蒸发器等热交换设备,可使这类设备的体积大大缩小,节省材料和资源(能源、水),提高设备的效率。因此,这项高效传热传质技术在热能工程、能源、空调制冷、航空航天、电子、核工业、机械加工、石油开采设备的流动与传热过程的系统中应用广泛^[1-6]。

目前,液膜的传热特性在热工换热设备中已经运用的相当成熟。例如,在锅炉蒸发系统中,对流管束中的气液两相流动就是应用液膜传热的机理;在辅助设备如除氧器,脱硫除尘设备中也涉及到液体薄膜的传热传质技术^[7-9]。

液膜流动在化工领域也有着广泛应用^[10]。薄层液体沿某种形式的固体壁面流动,与液膜相接触的另一相是气体或与液膜不互溶的液体,气体或者处于静止,或相对于壁面运动(并流或逆流),这样的膜式流动在化学工业中应用颇广,如膜式蒸发器、湿壁塔、填料塔以及膜式气液反应器等^[11]。

在薄膜介质中加入表面活性剂,就会改变其动力学和传热特性。表面活性剂是一类即使在很低浓度时也能显著降低溶液表(界)面张力的物质,改变物系的界面状态,影响铺展、润湿及黏附等过程,能够产生润湿、乳化、起泡、增溶及分散等一系列作用,从而达到实际应用的要求。表面活性剂之所以具有降低溶液表面张力的能力,这与其分子结构的特点密不可分,其分子结构的共同特征为两亲性:分子的一端为亲油性基团(又称为疏水基团或憎水基团),分子的另一端为亲水性基团,两类结构与性能截然相反的分子碎片或基团分别处于同一分子的两端,并以化学键相连接,形成了一种不对称的、极性的结构^[12-17]。

铺展(spreading)是指一种液体在第二种液体上展开,使后者原有的气-液界面被两者间的液-液界面取代^[16]。当含有表面活性剂的液滴或溶液放置在固体表面或预置在液膜表面上时,液滴或溶液会出现铺展现象,即润湿或覆膜现象,该过程广泛应用于食品、石油化工、农业、生物及医药等各个领域。例如,乳状液在食品制备的应用,固体泡沫的加工、印染、电镀和胶片生产中的涂层或覆膜,农药的自然乳化,稠油污染土壤的生物修复以及医学领域用于治疗新生儿呼吸窘迫综合症的表面活性剂替代疗法(SRT)^[17-33]。

表面活性剂溶液中,当表面活性剂浓度不断增加时,溶液表面逐渐被覆盖。当

溶液浓度增加到一定值后,溶液表面全部被表面活性剂分子占据,达到吸附饱和,表面张力不再继续降低,而是维持基本稳定。此时表面活性剂的浓度不再增加,其分子会在溶液内部采取另外一种排列方式,即形成胶束。提高表面活性剂浓度,不能显著增加溶液中单个分子或离子的浓度,只能形成更多的胶束^[16]。

表面活性剂之所以能得到广泛应用是因为表面活性剂能够吸附在各种表面上,在大量的溶液中缔合并形成胶束结构,表面活性剂的作用来自于它们在不同界面处的吸附以及由此带来的界面张力的改变^[14]。形成胶束是表面活性剂的重要性质之一,也是产生增溶、乳化、洗涤、分散和絮凝等作用的根本原因^[16]。向原溶液中添加表面活性剂可有效降低原液体的表面张力,改变其润湿特性。表面活性剂的这种独特性质在油井作业中的多孔岩石残油回收中起到关键作用。目前,在表面活性剂技术的最新进展中,提出了一种具有特殊性质和有助于在油田中应用的新型表面活性剂,该表面活性剂具有形成粘弹性体系的能力,能够用这种粘弹性体系增加处理液的粘度,而不造成地层损害^[31-32]。

已有实验表明,在含表面活性剂溶液的铺展过程中,在液-固,液-液接触面上会产生类似手指的接触线,即上层液膜的前沿会出现分岔现象,称为指进现象(fingering)^[18,21,22,27]。指进现象的产生表明了液膜或液滴铺展过程的复杂性,实验和理论研究均证明铺展过程具有强烈的非线性特征^[21,22,27,34-38]。这种复杂性不仅与表面活性剂本身的性质,诸如,表面活性剂种类、亲水性或疏水性、表面电荷、离子强度和温度的构型有关,而且与表面活性剂的浓度关系密切,尤其当表面活性剂浓度超过临界胶束浓度(cmc)时,更是如此^[39]。

综上所述,表面活性剂的添加,通过改变界面性质,大大改善了薄膜的动力学和传热传质性质,因此,深入研究含有表面活性剂的液滴或溶液,在固体表面或预置液膜表面上铺展的动力学特性和传热传质规律,不仅具有重要的理论意义,其工程、生物和医学应用前景也是潜在和广泛的。

1.2 研究现状

随着现代应用数学和力学、测量技术和计算机模拟方法的迅速发展,为了揭示含有表面活性剂溶液铺展过程的动力学特征和传输规律,研究者对表面活性剂溶液做了广泛而卓有成效的研究,这方面的研究主要集中于国外。

实验研究方面,Afsar 等^[24]研究了当表面活性剂溶液在未润湿的水膜表面铺展时,表面活性剂浓度对指进现象的影响;Cachile 等^[40]研究了非离子型表面活性剂液滴分别在水平和垂直壁面上铺展过程中,壁面相对湿度对界面接触线稳定性的影响;Santanu 等^[41]对不同种类的表面活性剂进行了实验,研究表明,表面活性剂的

吸附动力学与吸附剂和表面活性剂本身特性有关, 吸附等温线特性与吸附剂本身特性和表面活性剂的种类有关; Hamraoui 等^[37]研究了可溶性表面活性剂溶液在固体壁面上的铺展, 分析了表面活性剂溶液浓度和液膜厚度对铺展过程的影响, 以及界面接触线的不稳定性; Salima 等^[42]研究了混合物(表面活性剂和胶体)的铺展过程, 研究表明, 混合物一般会使铺展速度减慢, 而特殊的混合物会加快铺展速度, 产生超铺展现象; Khellil 等^[43]研究了热表面条件下, 在表面活性剂液滴铺展过程中, 表面活性剂液滴表面温度的变化, 其中伴随着表面活性剂的蒸发, 并分析了液滴与壁面接触角的变化; Lee 等^[44]研究了当表面活性剂浓度超过临界胶束浓度时, 表面活性剂溶液在薄水层表面的铺展过程以及形成的移动回旋波, 并分析了表面活性剂溶液的溶解度对铺展过程的影响。

理论研究方面, 已有许多研究者开展了表面活性剂溶液铺展过程的理论研究。早期考虑稳态条件下, 表面活性剂单分子在壁面的不均匀分散, 主要侧重于流体、自由表面和表面牵引力之间关系的研究, 尚未研究表面活性剂溶液铺展动力学^[45, 46]。关于表面活性剂溶液铺展动力学的研究, 最早开始于 Borgas 和 Grotberg^[47], 他们研究了不溶性表面活性剂溶液在预置液膜上的铺展, 不同于 Adler 和 Davis 等^[45, 46]的是, 研究侧重于表面活性剂液膜前缘, 考虑稳态条件下, 表面扩散在零极限内的铺展趋势。Matar 和 Troian^[19], Warner 等^[36], Fischer 和 Troian^[48]研究了低浓度表面活性剂在均匀液膜表面的铺展过程, 建立了低浓度表面活性剂的液膜厚度和浓度的演化历程和稳定性的控制方程组, 控制模型中没有考虑分子间作用力的影响; Chaur-Kie Lin 等^[20], Jensen 和 Naire^[90]分别采用不同的表面张力与浓度间的关系式, 模拟了液膜厚度和表面活性剂溶液浓度的演化历程; Warner 等^[35], Zhang 等^[37]针对带有电荷的表面活性剂溶液的铺展过程和稳定性特征进行了研究, 分析了静电双层斥力对稳定性和演化过程的影响规律; Matar 等^[22], Craster 和 Warner 等^[36]在研究表面活性剂溶液浓度低于临界胶束浓度时的指进现象中, 在控制模型中引入了分子间引力, 分析了引力对稳定性的影响, 并模拟了指进现象的形成过程; Matar 和 Craster^[51]模拟了表面活性剂浓度不同导致的 Marangoni 效应及受其影响下的指进现象。上述研究均针对低浓度表面活性剂溶液的铺展过程和稳定性, 控制方程组包括液膜厚度、溶液单分子浓度和/或溶液多分子胶束浓度的双方程或三方程模型。2006 年, Edmonstone 和 Matar 等^[39, 52]首次对表面活性剂溶液浓度高于临界胶束浓度时, 建立了液膜厚度, 液膜表面单分子浓度、溶液内部单分子浓度和胶束浓度的控制方程组, 分析了其基态和扰动态的稳定性, 研究了扰动波的传播特性, 并模拟了指进现象, 研究指明了当表面活性剂溶液浓度高于临界胶束浓度时, 其演化特征和稳定性与低浓度表面活性剂有明显不同。Edmonstone 和 Matar^[39]建立的包含由液膜厚度、液膜表面浓度、溶液内部单分子浓度和胶束浓度组成的四方程模型是目前该领域比较完

善的理论模型。关于边界或界面处存在热效应时,表面活性剂溶液铺展的研究尚未广泛开展, Jensena 和 Grotberg^[48]研究了热/冷的表面活性剂在液膜上的铺展过程, 导出液膜厚度、液膜表面浓度和横截面平均体积浓度方程。Edmonstone 和 Matar^[53]针对非溶解性活性剂, 通过改变气-液界面和液-固界面的温度分布和限制质量通量, 从而引起表面张力梯度, 在此边界条件下, 研究了液滴的不稳定性, 建立了液膜厚度和液膜表面活性剂单分子浓度的一对耦合的控制方程组。

国内研究主要集中在分析表面活性剂胶束对分散体系粘度的影响^[54-55]、或者通过添加不同种类的表面活性剂分析液膜表面张力改变所引起的 Marangoni 效应、以及在质量、热量传递过程中的 Marangoni 效应^[56-59], 而对于铺展过程的研究仅侧重于实验方面。朱谱新和吴大诚^[60]对高分子表面活性剂自溶液向气-液界面吸附的动力学、吸附态构象、以及表面铺展单分子膜的解吸附动力学进行了系统的研究, 分别测定了扩散系数和表面压; 赵剑曦等^[61-63]研究了各种 Gemini 表面活性剂在气-液界面的吸附行为, 分别测定了表面活性剂溶液的表面张力、电导率、表面活性和稳定性; 程栋和陆维昌^[64]研究了不同种类的表面活性剂在温度和浓度的微扰动下, 表面张力的变化过程, 以及表面活性剂结构和性质对其扩张粘弹性的影响。目前, 国内尚未开展有关铺展过程中的液膜厚度和不同界面处浓度演化历程的理论研究和数值模拟。

总之, 目前关于表面活性剂溶液铺展过程的研究较多, 但是, 多侧重于温度或浓度单独的影响, 或者温度和浓度对非溶性活性剂的影响。对于可溶性活性剂溶液, 不仅表面和溶液内部单分子浓度可能不同, 而且其表面张力受温度和浓度的共同作用, 其演化模型和历程必将发生变化。本文在固体壁面和气-液界面存在热效应作用下, 通过完善可溶性活性剂液滴在预置液膜上铺展的演化方程组, 分析可溶性活性剂液滴的铺展历程、变化规律, 以及预置液膜与液滴厚度之比、可溶性系数、蒸发数、毛细力数、吸附系数和贝克来数等参数的影响规律。

1.3 研究内容

如前所述, 长期以来, 虽然已有众多研究者对表面活性剂溶液的铺展过程进行了大量的研究, 其动力学特性和传热传质规律仍是一个需要更进一步解决的基础性课题, 尤其是浓度和温度共同驱动下, 可溶性表面活性剂溶液铺展过程的研究仍然需要进一步系统、深入的分析。鉴于以上研究现状, 本论文主要开展以下研究工作:

(1) 根据固体壁面和气-液界面同时存在热效应作用时, 可溶性活性剂液滴在预置液膜上铺展过程的实际情况, 建立合理的理论模型; 以边界层理论为基础, 为其建立完整的边界层模型。

(2)建立演化方程组：推导出基态和扰动态下，液滴厚度、液滴表面单分子浓度和溶液内单分子浓度的演化方程组。

(3)根据有限元空间离散化分析和Gear时间分析法，利用PDECOL程序对液滴厚度、液滴表面单分子浓度和溶液内单分子浓度的演化历程进行模拟，分别针对恒流量和恒体积的情况，分析液滴厚度、液滴表面单分子浓度和溶液内单分子浓度随空间和时间的变化规律，以及各种参数的影响规律。

第二章 界面热效应下可溶性活性剂铺展过程的演化模型

2.1 引言

表面活性剂溶液在预置液膜或固体壁面上的铺展研究较为广泛,其铺展进程的重要性体现在许多方面,如工业、生物化学、医学和日常生活环境,包括膜流动技术、微射流技术、新生儿的表面活性剂替代疗法、乳化液和泡沫的膜流失及微电子技术半导体薄片的干燥。表面活性剂溶液在预置液膜上的铺展现象,在实际应用中是一个重要的过程,流体流动、表面活性剂质量传递和接触线运动相结合,使得模拟表面活性剂溶液的铺展成为一个基础的、具有挑战性的课题,其铺展动力学和传质传热学的深入研究,可以扩大生物医学、化学和工程领域的应用范围。

活性剂液滴在预置液膜上铺展时,通过对流和扩散作用,沿自由表面不断重新分布。对非溶性活性剂溶液铺展模型的研究,始于 Grotberg^[47]对非溶性活性剂液滴在预置液膜上铺展过程的分析;Matar 和 Warner 等^[19, 65, 66]对非溶性活性剂单分子在初始浓度一致的薄液膜上的铺展过程进行了瞬态发展过程模拟,描述了在活性剂溶液浓度和液膜厚度共同扰动下,非溶性活性剂单分子在预置液膜上的铺展过程;Matar 和 Edmonstone^[63]在改变温度分布和限制质量跃变流率情形下,研究了非溶解活性剂薄液膜的铺展过程,利用润滑理论,建立了包含液膜厚度和液膜表面活性剂单分子浓度的双方程演化模型,分析了温度对铺展过程的影响。

对于可溶性活性剂溶液,与非溶性活性剂相比,可溶性活性剂可能导致液膜表面和溶液内部单分子浓度不再相同,需增加溶液内部单分子浓度的演化模型,而且在其浓度模型中,需考虑液膜表面单分子与溶液内部单分子间的吸附和解吸附过程的影响;Lin 等^[67]和 Warner 等^[68]研究了活性剂液膜在预置薄膜上的铺展历程,建立了包括液膜厚度、液膜表面和溶液内部单分子浓度的三方方程模型,分析了活性剂浓度对铺展历程的影响;Jensen 和 Grotberg^[44]最早引入截面平均法用于溶液内部单分子浓度方程的求解。

以往对活性剂溶液铺展过程的研究,多侧重于温度或浓度单独的影响,或者温度和浓度对非溶性活性剂的影响。对于可溶性活性剂溶液,不仅表面和溶液内部单分子浓度可能不同,而且其表面张力受温度和浓度的共同作用,其演化模型和历程必将发生变化。本文在固体壁面和气-液界面存在热效应作用下,通过建立可溶性活性剂液滴在预置液膜上铺展的演化模型,进一步完善可溶性活性剂液滴铺展的理论模型,为更深入地全面分析活性剂液滴的铺展历程奠定理论基础。

2.2 理论模型

2.2.1 控制方程

如图 2-1 所示, 可溶性活性剂液滴在预置有同一溶液的液膜表面铺展, 液滴自由表面外为无粘性气流, 分别对液滴上部或固体壁面加热。假设活性剂溶液为不可压缩牛顿流体, 其动力粘度 μ^* 和密度 ρ^* 为常数, 即不随温度和浓度的变化而改变; 固体表面为无滑移无渗透表面。液滴初始厚度和流动方向尺度分别为 H^* 和 L^* , 活性剂液滴表面单分子最大浓度为 Γ_m^* , 预置液膜厚度为 H_b^* , T_w^* 和 T_d^* 分别为固体壁面和气-液界面的温度, 液滴处于准稳态温度场之中。上标 “*” 代表有量纲量。

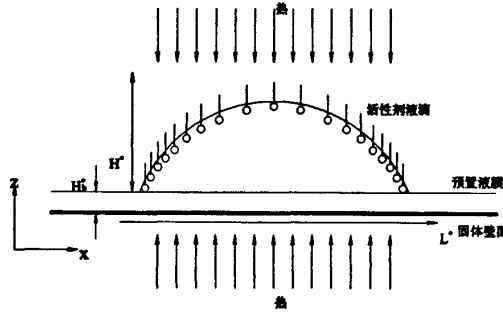


图 2-1 可溶性活性剂液滴铺展模型

液滴厚度与流动方向尺度相比非常小, 即 $\epsilon = H^*/L^* \ll 1$, 适用于边界层理论^[68]。对于粘性、不可压缩牛顿流体, 液滴的控制方程包括: 连续性方程、Navier-Stokes 方程、能量方程和浓度方程。连续性方程、Navier-Stokes 方程和能量方程分别为:

$$\nabla \cdot \mathbf{u}^* = 0 \quad (2-1)$$

$$\rho^* (\mathbf{u}_t^* + \mathbf{u}^* \cdot \nabla \mathbf{u}^*) = -\nabla p^* + \mu^* \nabla^2 \mathbf{u}^* \quad (2-2)$$

$$T_t^* + \nabla \cdot (\mathbf{u}^* T^*) = \lambda_h \nabla^2 T^* / \rho^* C_p \quad (2-3)$$

式中, \mathbf{u}^* 为速度矢量, $\mathbf{u}^* = (u^*, w^*)$, u^* 和 w^* 分别为 x^* 和 z^* 方向的速度; ∇ 为哈密尔顿算子, ∇^2 为拉普拉斯算子, p^* 为压强(在这里忽略重力和分子间力的影响^[68]), T^* 为温度, λ_h 为气-液界面的导热系数, C_p 为定压比热, t^* 为时间。

对于可溶性活性剂, 受表面与溶液内单分子浓度的吸附和解吸附过程影响, 二者浓度可能不再一致。在液滴表面和溶液内部的浓度传递方程为:

$$\Gamma_t^* + \nabla_s \cdot (\mathbf{u}^* \Gamma^*) + \Gamma^* (\mathbf{u}^* \cdot \mathbf{n}^*) k^* = D_s^* \nabla^2 \Gamma^* + J_{\Gamma c}^* \quad (2-4)$$

$$c_t^* + \mathbf{u}^* \cdot \nabla c^* = D_b^* \nabla^2 c^* \quad (2-5)$$

式中, $J_{rc} = k_1^* c_s^* - k_2^* \Gamma^* = -D_b^* [\mathbf{n}^* \cdot \nabla c^*]$, J_{rc} 为液滴表面单分子浓度与溶液内单分子浓度间的吸附通量, k_1^* 、 k_2^* 分别为单分子的吸附率和解吸附率(常数), Γ^* 、 c^* 为液滴表面单分子浓度和溶液内单分子浓度, D_s^* 、 D_b^* 为液滴表面和溶液内单分子浓度的扩散系数。

与非溶性活性剂溶液铺展模型相比^[61], 不仅增加了溶液内单分子浓度方程式(2-5), 并且在液滴表面单分子浓度方程式(2-4)中增加了吸附通量 J_{rc} 项。

2.2.2 边界条件

假设固体壁面无滑移、无渗透, 边界条件如下:

(1) 在固体壁面, 无滑移、无渗透条件:

$$z^* = 0, \quad \mathbf{u}^* = \mathbf{w}^* = 0 \quad (2-6)$$

(2) 在气-液界面上, 满足切向应力和法向应力平衡方程^[69,70]:

$$z^* = h^*, \quad J^* (\mathbf{u}^* - \mathbf{u}_v^*) \cdot \mathbf{t}^* - \mathbf{n}^* \cdot (\mathbf{T}^* - \mathbf{T}_v^*) \cdot \mathbf{t}^* = -\nabla \sigma^* \cdot \mathbf{t}^* \quad (2-7)$$

$$z^* = h^*, \quad J^* (\mathbf{u}^* - \mathbf{u}_v^*) \cdot \mathbf{n}^* - \mathbf{n}^* \cdot (\mathbf{T}^* - \mathbf{T}_v^*) \cdot \mathbf{n}^* = -k^* \sigma^* \quad (2-8)$$

式中, \mathbf{n}^* 为界面外的单位法线矢量, $\mathbf{n}^*(x^*, z^*) = [-h_x^*, 1](1+h_x^{*2})^{-1/2}$; \mathbf{t}^* 为界面处的单位切线矢量, $\mathbf{t}^*(x^*, z^*) = [1, h_x^*](1+h_x^{*2})^{-1/2}$; k^* 为界面平均曲率, $k^* = h_{xx}^* (1+h_x^{*2})^{-3/2}$; \mathbf{T}^* 、 \mathbf{T}_v^* 分别为液体和蒸汽的应力张量, 一般形式为 $\mathbf{T}^* = -p^* \mathbf{I} + 2\mu^* \boldsymbol{\tau}$; $\boldsymbol{\tau}$ 为剪变形张量。

通常假定在气-液界面处为无滑移条件, 并且蒸汽的密度和动力黏度同液体相比可忽略不计^[69,70], 即:

$$(\mathbf{u}^* - \mathbf{u}_v^*) \cdot \mathbf{t}^* = 0, \quad \frac{\rho_v^*}{\rho^*} \rightarrow 0, \quad \frac{\mu_v^*}{\mu^*} \rightarrow 0, \quad \frac{p_v^*}{p^*} \rightarrow 0 \quad (2-9)$$

式中, ρ_v^* 、 \mathbf{u}_v^* 、 μ_v^* 和 p_v^* 分别为蒸汽的密度、速度、动力粘度和压强。

当对固体壁面和气-液界面分别进行加热时, 气-液界面处的活性剂溶液因蒸发或冷凝作用, 引起质量迁移, 迁移量由质量跃变流率 J^* 表示^[63, 69, 70]。气-液界面处 $z^* = h^*$, 其质量跃变平衡方程^[69,70]为:

$$J^* = \rho^* (\mathbf{u}^* - \mathbf{u}_v^*) \cdot \mathbf{n}^* = \rho_v^* (\mathbf{u}_v^* - \mathbf{u}_l^*) \cdot \mathbf{n}^* \quad (2-10)$$

式中, \mathbf{u}_l^* 为液体在气-液界面上的速度。

将式(2-9)和(2-10)代入式(2-7)和(2-8)中，可化简为：

$$\dot{z} = \dot{h}, \quad \mathbf{n}^* \cdot \mathbf{T}^* \cdot \mathbf{t}^* = \nabla \sigma^* \cdot \mathbf{t}^* \quad (2-11)$$

$$\dot{z} = \dot{h}, \quad \frac{J^2}{\rho_i^*} + \mathbf{n}^* \cdot \mathbf{T}^* \cdot \mathbf{n}^* = k^* \sigma^* \quad (2-12)$$

(3) 在气—液界面上，运动学边界条件^[69,70]为：

$$\dot{z} = \dot{h}, \quad \frac{J^2}{\rho^*} = [u^*, w^* - h_i^*] \cdot \mathbf{n}^* \quad (2-13)$$

(4) 在固体壁面和气—液界面上的热边界条件^[63]为：

$$\dot{z} = 0, \quad T_z^* = h_z^* T_x^* - \frac{\alpha_0}{\lambda_0} (T^* - T_w^*) \quad (2-14)$$

$$\dot{z} = h, \quad T_z^* = h_z^* T_x^* - \frac{\alpha_h}{\lambda_h} (T^* - T_a^*) \quad (2-15)$$

表面张力可表示为^[63]：

$$\sigma^* (\Gamma^*, T^*) = \sigma_0^* - \alpha_r \Gamma^* - \alpha_T (T^* - T_s^*) \quad (2-16)$$

式中， λ_0 、 λ_h 分别为固体壁面和气—液界面的导热系数， α_0 、 α_h 分别为固体壁面和气—液界面的传热系数； σ^* 为表面张力， α_r 、 α_T 分别为由于浓度和温度引起的表面张力梯度。

2.3 液滴铺展过程的演化方程

显然，在边界热效应作用下，可溶性活性剂液滴在预置液膜上铺展的控制方程组是强非线性方程，对于非线性问题的研究，通常采用数值方法和解析方法两种方法。在解析方法中又分为解析求解和定性分析两种，但由于非线性方程的解析解一般不太容易获得，所以往往对非线性方程做定性分析以获得问题中所包含的规律性，为数值计算提供有益的信息。在非线性方程的定性分析中，一般需要对原有非线性方程进行简化。

采用下式对控制方程组(2-1)~(2-5)及边界条件式(2-6)、(2-11)~(2-16)进行无量纲化：

$$(x^*, z^*, h^*) = L^*(x, z, h), \quad (u^*, w^*) = U^*(u, w), \quad t^* = \frac{L^*}{U^*} t, \quad p^* = \frac{S^*}{H^*} p, \quad J^* = J_0 J,$$

$$T^* = (T_m^* - T_s^*) T + T_s^*, \quad \sigma^* = S^* \sigma + \sigma_m^*, \quad \Gamma^* = \Gamma_m^* \Gamma, \quad c^* = \frac{\Gamma_m^*}{\beta H^*} c = \frac{k_2^* \Gamma_m^*}{k_1^*} c, \quad \beta = \frac{k_1^*}{k_2^* H^*},$$

$$J_{\Gamma c}^* = \frac{U^* \Gamma_m^*}{L^*} J_{\Gamma c} = k_1^* c_s^* - k_2^* \Gamma^*$$

$$\text{式中, } U^* = \frac{S^* H^*}{\mu^* L^*}, \quad J_0 = \frac{\lambda_h (T_m^* - T_s^*)}{H^* L^*}, \quad U^* = \frac{S^* H^*}{\mu^* L^*}, \quad K_s = \frac{k_2^* L^*}{U^*}, \quad S^* = \sigma_c^* - \sigma_m^*. \quad U^* \text{ 为}$$

Marangoni 速度, S^* 为膨胀压, σ_c^* 、 σ_m^* 为有活性剂时和无活性剂时预置液膜的表面张力; T_m^* 为液滴最高温度, T_s^* 为液滴饱和温度, L 为汽化潜热; β 为可溶性系数, K_s 为吸附系数。

对于无量纲化后的方程组, 利用润滑理论, 保留数量级为 ϵ 的项, 可得:

$$u_x + w_z = 0 \quad (2-17)$$

$$p_x - u_{zz} = 0 \quad (2-18)$$

$$p_z = 0 \quad (2-19)$$

$$T_{zz} = 0 \quad (2-20)$$

$$\Gamma_t + (u_s \Gamma)_x = \frac{1}{Pe} \Gamma_{xx} + K_s (c - \Gamma) \quad (2-21)$$

$$c_t + u c_x + w c_z = \frac{1}{Pe_b} \left(c_{xx} + \frac{1}{\epsilon^2} c_{zz} \right) \quad (2-22)$$

$$z = 0, \quad u = w = 0 \quad (2-23)$$

$$z = h, \quad u_z = \sigma_x + \sigma_z h_x \quad (2-24)$$

$$z = h, \quad p = -Ch_{xx} + \frac{3}{2} Re E^2 D^{-1} J^2 \quad (2-25)$$

$$z = h, \quad h_t + u_s h_x + EJ = w_s \quad (2-26)$$

$$z = 0, \quad T_z|_0 = -B_0 (T|_0 - \gamma_0) \quad (2-27)$$

$$z = h, \quad T_z|_h = -B_h (T|_h - \gamma_h) \quad (2-28)$$

$$\sigma = 1 - (1 - \Sigma) \Gamma - \Sigma T \quad (2-29)$$

$$\begin{aligned}
 \text{式中, } C &= \epsilon^2 \frac{\sigma_m^*}{S^*}, \quad Re = \frac{\rho^* U^* H^*}{\mu^*}, \quad E = \frac{\lambda_h (T_m^* - T_s^*)}{\epsilon \rho^* U^* H^* L}, \quad D = \frac{3 \rho_v^*}{2 \rho^*} \epsilon^{-3}, \quad J = (h + K)^{-1}, \\
 B_0 &= \frac{\alpha_0 H^*}{\lambda_0}, \quad \gamma_0 = \frac{T_w^* - T_s^*}{T_m^* - T_s^*}, \quad B_h = \frac{\alpha_h H^*}{\lambda_h}, \quad \gamma_h = \frac{T_a^* - T_s^*}{T_m^* - T_s^*}, \quad K = \frac{\lambda_h T_s^{*/2}}{a H^* \rho_v^* L^2} \cdot \left(\frac{2 \pi R_g}{M_m} \right)^{1/2}, \\
 \Sigma &= \frac{\alpha_r \Gamma_m^*}{S^*}, \quad 1 - \Sigma = \frac{\alpha_r (T_m^* - T_s^*)}{S^*}, \quad Pe = \frac{U^* L^*}{D_s^*}, \quad Pe_b = \frac{U^* L^*}{D_b^*}. \quad C \text{ 为毛细力数, } Re \text{ 为雷}
 \end{aligned}$$

诺数, E 为蒸发数, D 为密度比, K 为界面热阻, R_g 为通用气体常数, M_m 为单分子质量, a 为协同因数, B_0 、 B_h 分别为固体壁面和气-液界面处的毕渥数, Σ 为 Marangoni 数, Pe 、 Pe_b 分别为气-液界面处和溶液内部的贝克莱数。

结合边界条件式(2-23)和(2-24), 对式(2-18)求积分并代入式(2-29), 化简可得速度分布:

$$u = \frac{z}{2} (z - 2h) p_x - (1 - \Sigma) z \Gamma_x - \Sigma z (T_x + h_x T_z) \Big|_h \quad (2-30)$$

式(2-26)中, 利用积分理论, 可得 w_s 和 $u_s h_x$ 分别为:

$$w_s = - \int u_x dz \Big|_{z=h} \quad (2-31)$$

$$\left[\int_0^h u dz \right]_x = u_s h_x + \int u_x dz \Big|_{z=h} \quad (2-32)$$

将式(2-31)和(2-32)分别代入式(2-30), 并将其结果代入式(2-26), 化简可得液滴厚度的演化方程:

$$h_t = \left[-\frac{C}{3} h^3 h_{xxx} - \frac{Re E^2 D^{-1} h^3 h_x}{(h + K)^3} + \frac{h^2}{2} (1 - \Sigma) \Gamma_x + \Sigma \frac{h^2}{2} (T_x + h_x T_z) \Big|_x \right] - \frac{E}{h + K} \quad (2-33)$$

将 $z = h$ 代入式(2-30), 可得气-液界面速度分布:

$$u_s = \frac{C}{2} h^2 h_{xxx} + \frac{3}{2} Re E^2 D^{-1} (h + K)^{-3} h^2 h_x - (1 - \Sigma) h \Gamma_x - \Sigma h (T_x + h_x T_z) \Big|_h \quad (2-34)$$

将气-液界面速度分布式(2-34)代入式(2-21), 化简可得液滴表面的单分子浓度方程:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_t &= \frac{\Gamma_{xx}}{Pe} - \left[\frac{C}{2} h^2 h_{xxx} \Gamma + \frac{3 Re E^2 D^{-1}}{2 (h + K)^3} h^2 h_x \Gamma - (1 - \Sigma) h \Gamma \Gamma_x - \Sigma h \Gamma (T_x + h_x T_z) \Big|_x \right] \\
 &\quad + K_s (c - \Gamma)
 \end{aligned} \quad (2-35)$$

对于溶液内单分子浓度, 采用截面平均法^[39, 52, 66], 假设 $\epsilon^2 Pe_b \ll 1$, 即在垂直方向上扩散速度特别快, 可忽略溶液内部浓度在 z 方向上的变化^[39, 52, 66]。把溶液内单分子浓度 c 分成两部分: 平均量 $c_0(x, t)$ 和较小的扰动量 $c_1(x, z, t)$, 即:

$$c(x, z, t) = c_0(x, t) + \epsilon^2 Pe_b c_1(x, z, t) \quad (2-36)$$

将上式代入式(2-22), 并进行数量级简化, 可得:

$$c_{0t} + u c_{0x} = \frac{c_{0xx}}{Pe_b} + c_{1xz} \quad (2-37)$$

利用 $\bar{A} = \frac{1}{h} \int_0^h A dz$ (A 为变量), 对式(2-37)中各项求截面平均值, 可化简为:

$$c_t = \frac{1}{h Pe_b} (h_x c_x + h c_{xx}) - \left[\frac{C}{3} h^2 h_{xxx} + \frac{Re E^2 D^{-1}}{(h+K)^3} h^2 h_x - \frac{h}{2} (1-\Sigma) \Gamma_x - \frac{h}{2} \Sigma (T_x + h_x T_z) \right]_h c_x - \frac{\beta K_s}{h} (c - \Gamma) \quad (2-38)$$

结合边界条件式(2-27)和(2-28), 对式(2-20)积分, 可得液滴内温度分布:

$$T = \frac{B_0 B_h (\gamma_h - \gamma_0)}{B_0 - B_h + B_0 B_h h} z + \frac{B_0 \gamma_0 - B_h \gamma_h + B_0 B_h h \gamma_0}{B_0 - B_h + B_0 B_h h} \quad (2-39)$$

毕渥数为内部导热热阻与表面对流换热热阻之比, 毕渥数越小, 意味着内热阻越小或外热阻越大, 此参数对温度分布起着重要作用。当 B_0 和 B_h 不同时, 温度分布形式不同, 液滴铺展历程及其稳定性也有所不同。在理想的传热条件下, 气-液界面的毕渥数比固体壁面的毕渥数要大, 但是, 气-液界面的毕渥数在系统传热中占主导作用, 而其它因素又不能立即消除, 因此, 这里考虑四种传热可能性: 两种 $B_0 > B_h$ 情况和两种 $B_0 < B_h$ 情况, 来求解演化方程^[53]。

$$(1) B_0 \gg 1, B_h = O(1)$$

$$T = \frac{B_h \gamma_h z + \gamma_0 + B_h \gamma_0 (h-z)}{1 + B_h h} \quad (2-40)$$

$$(2) B_0 = O(1), B_h \ll 1$$

$$T = \gamma_0 \quad (2-41)$$

$$(3) B_h \gg 1, B_0 = O(1)$$

$$T = \frac{\gamma_h - B_0 \gamma_h z + B_0 \gamma_0 (z - h)}{1 - B_0 h} \quad (2-42)$$

$$(4) B_h = O(1), B_0 \ll 1$$

$$T = \gamma_h \quad (2-43)$$

根据不同毕渥数下的温度分布式(2-40)~(2-43)，对温度 T 求导，并分别代入式(2-33)、(2-35)和(2-38)，可得表征液滴在不同条件下铺展过程的非线性三方演化模型：

$$(1) B_0 \gg 1, B_h = O(1)$$

$$h_t = \left[-\frac{C}{3} h^3 h_{xxx} - \frac{Re E^2 D^{-1} h^3 h_x}{(h+K)^3} + \frac{1-\Sigma}{2} h^2 \Gamma_x \right. \\ \left. + \Sigma \frac{h^2}{2} \left(\frac{B_h h \gamma_{hx}}{1+B_h h} + \frac{\gamma_{0x}}{1+B_h h} + \frac{B_h h_x (\gamma_h - \gamma_0)}{(1+B_h h)^2} \right) \right] - \frac{E}{h+K} \quad (2-44)$$

$$\Gamma_t = \frac{\Gamma_{xx}}{Pe} - \left[\frac{C}{2} h^2 h_{xxx} \Gamma + \frac{3 Re E^2 D^{-1}}{2 (h+K)^3} h^2 h_x \Gamma - (1-\Sigma) h \Gamma T_x \right. \\ \left. - \Sigma h \Gamma \left(\frac{B_h h \gamma_{hx}}{1+B_h h} + \frac{\gamma_{0x}}{1+B_h h} + \frac{B_h h_x (\gamma_h - \gamma_0)}{(1+B_h h)^2} \right) \right] + K_s (c - \Gamma) \quad (2-45)$$

$$c_t = \frac{1}{h Pe_b} (h_x c_x + h c_{xx}) - \left[\frac{C}{3} h^2 h_{xxx} + \frac{Re E^2 D^{-1}}{(h+K)^3} h^2 h_x - \frac{h}{2} (1-\Sigma) \Gamma_x \right. \\ \left. - \frac{h}{2} \Sigma \left(\frac{B_h h \gamma_{hx}}{1+B_h h} + \frac{\gamma_{0x}}{1+B_h h} + \frac{B_h h_x (\gamma_h - \gamma_0)}{(1+B_h h)^2} \right) \right] c_x - \frac{\beta}{h} K_s (c - \Gamma) \quad (2-46)$$

$$(2) B_0 = O(1), B_h \ll 1 \text{ 和 } B_h = O(1), B_0 \ll 1$$

$$h_t = \left[-\frac{C}{3} h^3 h_{xxx} - \frac{Re E^2 D^{-1} h^3 h_x}{(h+K)^3} + \frac{1-\Sigma}{2} h^2 \Gamma_x + \frac{\Sigma}{2} \gamma_{hx} h^2 \right] - \frac{E}{h+K} \quad (2-47)$$

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_{xx}}{Pe} - \left[\frac{C}{2} h^2 h_{xxx} \Gamma + \frac{3 Re E^2 D^{-1}}{2 (h+K)^3} h^2 h_x \Gamma - (1-\Sigma) h \Gamma \Gamma_x - \Sigma \gamma_{hx} h \Gamma \right]_x + K_s (c - \Gamma) \quad (2-48)$$

$$c_i = \frac{1}{h Pe_b} (h_x c_x + h c_{xx}) - \left[\frac{C}{3} h^2 h_{xxx} + \frac{Re E^2 D^{-1}}{(h+K)^3} h^2 h_x - \frac{1-\Sigma}{2} h \Gamma_x - \frac{\Sigma}{2} \gamma_{hx} h \right] c_x - \frac{\beta}{h} K_s (c - \Gamma) \quad (2-49)$$

式中, $\Sigma \gamma_{hx}$ 项中的 $i=0$ 或 $i=h$ 。

$$(3) B_h \gg 1, B_0 = O(1)$$

$$h_i = \left[-\frac{C}{3} h^3 h_{xxx} - \frac{Re E^2 D^{-1} h^3 h_x}{(h+K)^3} + \frac{1-\Sigma}{2} h^2 \Gamma_x + \frac{\Sigma}{2} h^2 \frac{\gamma_{hx} - B_0 \gamma_{hx} h}{1-B_0 h} \right]_x - \frac{E}{h+K} \quad (2-50)$$

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_{xx}}{Pe} - \left[\frac{C}{2} h^2 h_{xxx} \Gamma + \frac{3 Re E^2 D^{-1}}{2 (h+K)^3} h^2 h_x \Gamma - (1-\Sigma) h \Gamma \Gamma_x - \Sigma h \Gamma \frac{\gamma_{hx} - B_0 \gamma_{hx} h}{1-B_0 h} \right]_x + K_s (c - \Gamma) \quad (2-51)$$

$$c_i = \frac{1}{h Pe_b} (h_x c_x + h c_{xx}) - \left[\frac{C}{3} h^2 h_{xxx} + \frac{Re E^2 D^{-1}}{(h+K)^3} h^2 h_x - \frac{1-\Sigma}{2} h \Gamma_x - \frac{\Sigma}{2} h \frac{\gamma_{hx} - B_0 \gamma_{hx} h}{1-B_0 h} \right] c_x - \frac{\beta}{h} K_s (c - \Gamma) \quad (2-52)$$

由式(2-44)~(2-52), 可知, 在液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度方程中, 包括毛细力项、表面活性剂项、扩散项、通量项和热效应项, 可溶性表面活性剂液滴的铺展必然会受到这些因素的影响。

为了深入研究液滴铺展的演化历程, 将变量分解为两项, 分别为基态量 $(h_0, \Gamma_0, c_0)(x, t)$ 和微小的扰动量 $(h_1, \Gamma_1, c_1)(x, t)$ ^[39, 66], 即:

$$(h, \Gamma, c)(x, t) = (h_0, \Gamma_0, c_0)(x, t) + e^{iky} (h_1, \Gamma_1, c_1)(x, t) \quad (2-53)$$

角标“0”和“1”分别代表基态和扰动态, k 为波数。将式(2-53)代入演化方程(2-44)~(2-52)式中, 化简, 可得不同毕渥数下, 液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度的基态和扰动态方程:

$$(1) B_0 \gg 1, B_h = O(1)$$

$$h_{0i} = \left[-\frac{C}{3} h_0^3 h_{0xxx} - \frac{ReE^2 D^{-1} h_0^3 h_{0x}}{(h_0 + K)^3} + \frac{1 - \Sigma}{2} h_0^2 \Gamma_{0x} \right. \\ \left. + \Sigma \frac{h_0^2}{2} \left(\frac{B_h h_0 \gamma_{hx}}{1 + B_h h_0} + \frac{\gamma_{0x}}{1 + B_h h_0} + \frac{B_h h_{0x} (\gamma_h - \gamma_0)}{(1 + B_h h_0)^2} \right) \right]_x - \frac{E}{h_0 + K} \quad (2-54)$$

$$h_{1i} = \left[-\frac{C}{3} (h_0^3 h_{1xxx} + 3h_0^2 h_{0xxx} h_1) + \frac{1 - \Sigma}{2} (h_0^2 \Gamma_{1x} + 2h_0 h_1 \Gamma_{0x}) \right]_x - ReE^2 D^{-1} \frac{(3h_0^2 h_{0x} h_1 + h_0^3 h_{1x})_x}{(h_0 + K)^3} \\ + 3ReE^2 D^{-1} \frac{2h_{0x} (h_0^3 h_1)_x + h_0^3 h_{0xx} h_1}{(h_0 + K)^4} - \frac{12ReE^2 D^{-1} h_0^3 h_{0x}^2 h_1}{(h_0 + K)^5} + \frac{3\Sigma B_h (\gamma_{hx} h_0^2 h_1)_x}{2(1 + B_h h_0)} - \frac{\Sigma B_h^2 h_1 (\gamma_{hx} h_0^3)_x}{2(1 + B_h h_0)^2} \\ - \frac{\Sigma B_h^2 \gamma_{hx} (h_0^3 h_1)_x}{2(1 + B_h h_0)^2} + \frac{\Sigma B_h^3 \gamma_{hx} h_0^3 h_{0x} h_1}{(1 + B_h h_0)^3} + \frac{\Sigma (\gamma_{0x} h_0 h_1)_x}{1 + B_h h_0} - \frac{\Sigma \gamma_{0xx} B_h h_1 (\gamma_{0x} h_0^2)_x}{2(1 + B_h h_0)^2} - \frac{\Sigma B_h \gamma_{0x} (h_0^2 h_1)_x}{2(1 + B_h h_0)^2} \\ + \frac{\Sigma B_h [(\gamma_h - \gamma_0) (h_0^2 h_{1x} + 2h_0 h_{0x} h_1)]_x}{2(1 + B_h h_0)^2} + \frac{\Sigma B_h^2 \gamma_{0x} h_0^2 h_{0x} h_1}{(1 + B_h h_0)^3} - \frac{\Sigma B_h^2 h_1 [(\gamma_h - \gamma_0) h_0^2 h_{0x}]_x}{(1 + B_h h_0)^3} \\ - \frac{2\Sigma B_h^2 (\gamma_h - \gamma_0) (h_0 h_{0x}^2 h_1 + h_0^2 h_{0x} h_{1x})}{(1 + B_h h_0)^3} + \frac{3\Sigma B_h^3 (\gamma_h - \gamma_0) h_0^2 h_{0x}^2 h_1}{(1 + B_h h_0)^4} + \frac{E h_1}{(h_0 + K)^2} \quad (2-55)$$

$$\Gamma_{0i} = \frac{\Gamma_{0xx}}{Pe} - \left[\frac{C}{2} h_0^2 h_{0xxx} \Gamma_0 + \frac{3 ReE^2 D^{-1}}{2(h_0 + K)^3} h_0^2 h_{0x} \Gamma_0 - (1 - \Sigma) h_0 \Gamma_0 \Gamma_{0x} \right. \\ \left. - \Sigma h_0 \Gamma_0 \left(\frac{B_h h_0 \gamma_{hx}}{1 + B_h h_0} + \frac{\gamma_{0x}}{1 + B_h h_0} + \frac{B_h h_{0x} (\gamma_h - \gamma_0)}{(1 + B_h h_0)^2} \right) \right]_x + K_z (c_0 - \Gamma_0) \quad (2-56)$$

$$\Gamma_{1i} = \frac{\Gamma_{1xx}}{Pe} - \left[\frac{C}{2} (h_0^2 h_{0xxx} \Gamma_1 + h_0^2 h_{1xxx} \Gamma_0 + 2h_0 h_{0xxx} h_1 \Gamma_0) - (1 - \Sigma) (h_0 \Gamma_0 \Gamma_{1x} + h_1 \Gamma_0 \Gamma_{0x} + h_0 \Gamma_1 \Gamma_{0x}) \right]_x \\ - \frac{3}{2} ReE^2 D^{-1} \frac{(h_0^2 h_{1x} \Gamma_0 + h_0^2 h_{0x} \Gamma_1 + 2h_0 h_{0x} h_1 \Gamma_0)_x}{(h_0 + K)^3} - 18ReE^2 D^{-1} \frac{h_0^2 h_{0x}^2 h_1 \Gamma_0}{(h_0 + K)^5} \\ + \frac{9}{2} ReE^2 D^{-1} \frac{(h_0^2 h_{0x} h_1 \Gamma_0)_x + h_{0xx} \Gamma_0 (h_0^2 h_1)_x + h_0^2 h_{0xx}^2 \Gamma_1}{(h_0 + K)^4} + \frac{\Sigma B_h [\gamma_{hx} (h_0^2 \Gamma_1 + 2h_0 h_1 \Gamma_0)]_x}{1 + B_h h_0} \\ - \frac{\Sigma B_h^2 h_1 (\gamma_{hx} h_0^2 \Gamma_0)_x}{(1 + B_h h_0)^2} - \frac{\Sigma B_h^2 \gamma_{hx} [\Gamma_0 (h_0^2 h_1)_x + h_0^2 h_{0x} \Gamma_1]}{(1 + B_h h_0)^2} + \frac{2\Sigma B_h^3 \gamma_{hx} h_0^2 h_{0x} h_1 \Gamma_0}{(1 + B_h h_0)^3} \\ + \frac{\Sigma [\gamma_{0x} (h_1 \Gamma_0 + h_0 \Gamma_1)]_x}{1 + B_h h_0} - \frac{\Sigma B_h h_1 (\gamma_{0x} h_0 \Gamma_0)_x}{(1 + B_h h_0)^2} - \frac{\Sigma B_h \gamma_{0x} [\Gamma_0 (h_0 h_1)_x + h_0 h_{0x} \Gamma_1]}{(1 + B_h h_0)^2} \\ + \frac{2B_h^2 \gamma_{0x} h_0 h_{0x} h_1 \Gamma_0}{(1 + B_h h_0)^3} + \frac{\Sigma B_h [(\gamma_h - \gamma_0) (h_{0x} h_1 \Gamma_0 + h_0 h_{1x} \Gamma_0 + h_0 h_{0x} \Gamma_1)]_x}{(1 + B_h h_0)^2}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{2\sum B_h^2 h_1[(\gamma_h - \gamma_0)h_0 h_{0x} \Gamma_0]_x}{(1+B_h h_0)^3} - \frac{2\sum B_h^2 (\gamma_h - \gamma_0)(h_{0x}^2 h_1 \Gamma_0 + 2h_0 h_{0x} \Gamma_0 h_{1x})}{(1+B_h h_0)^3} \\
 & -\frac{2\sum B_h^2 (\gamma_h - \gamma_0)h_0 h_{0x}^2 \Gamma_1}{(1+B_h h_0)^3} + \frac{6\sum B_h^3 (\gamma_h - \gamma_0)h_0 h_{0x}^2 h_1 \Gamma_0}{(1+B_h h_0)^4} + K_s(c_1 - \Gamma_1)
 \end{aligned} \quad (2-57)$$

$$\begin{aligned}
 c_{0x} = & \frac{1}{Pe_b h_0}(h_0 c_{0x})_x - \frac{C}{3} h_0^2 h_{0xxx} c_{0x} - \frac{ReE^2 D^{-1} h_0^2 h_{0x} c_{0x}}{(h_0 + K)^3} + \frac{1-\sum}{2} h_0 \Gamma_{0x} c_{0x} + \frac{\sum B_h \gamma_{hx} h_0^2 c_{0x}}{2(1+B_h h_0)} \\
 & + \frac{\sum \gamma_{0x} h_0 c_{0x}}{2(1+B_h h_0)} + \frac{\sum B_h (\gamma_h - \gamma_0) h_0 h_{0x} c_{0x}}{2(1+B_h h_0)^2} - \frac{\beta K_s}{h_0} (c_0 - \Gamma_0)
 \end{aligned} \quad (2-58)$$

$$\begin{aligned}
 c_{1x} = & \frac{1}{Pe_b h_0}(h_0 c_{1x} + h_1 c_{0x})_x - \frac{h_1}{Pe_b h_0^2}(h_0 c_{0x})_x - \frac{C}{3}(2h_0 h_{0xxx} h_1 c_{0x} + h_0^2 h_{1xxx} c_{0x} + h_0^2 h_{0xxx} c_{1x}) \\
 & - ReE^2 D^{-1} \frac{h_0^2 h_{0x} c_{1x} + c_{0x}(h_0^2 h_1)_x}{(h_0 + K)^3} + \frac{3ReE^2 D^{-1} h_0^2 h_{0x} h_1 c_{0x}}{(h_0 + K)^4} \\
 & + \frac{1-\sum}{2}(h_1 \Gamma_{0x} c_{0x} + h_0 \Gamma_{1x} c_{0x} + h_0 \Gamma_{0x} c_{1x}) + \frac{\sum B_h \gamma_{hx}(h_0^2 c_{1x} + 2h_0 h_1 c_{0x})}{2(1+B_h h_0)} + \frac{\sum \gamma_{0x}(h_0 c_{1x} + h_1 c_{0x})}{2(1+B_h h_0)} \\
 & + \frac{\sum B_h (\gamma_h - \gamma_0)(h_0 h_{0x} c_{1x} + h_0 h_{1x} c_{0x} + h_0 h_1 c_{0x})}{2(1+B_h h_0)^2} - \frac{\sum B_h \gamma_{0x} h_0 h_1 c_{0x} + B_h^2 \gamma_{hx} h_0^2 h_1 c_{0x}}{2(1+B_h h_0)^2} \\
 & - \sum \frac{B_h^2 (\gamma_h - \gamma_0) h_0 h_{0x} h_1 c_{0x}}{(1+B_h h_0)^3} - \frac{\beta K_s (c_1 - \Gamma_1)}{h_0} + \frac{\beta K_s h_1 (c_0 - \Gamma_0)}{h_0^2}
 \end{aligned} \quad (2-59)$$

(2) $B_0 = O(1)$, $B_h \ll 1$ 和 $B_h = O(1)$, $B_0 \ll 1$

$$h_{0x} = \left[-\frac{C}{3} h_0^3 h_{0xxx} - \frac{ReE^2 D^{-1} h_0^3 h_{0x}}{(h_0 + K)^3} + \frac{1-\sum}{2} h_0^2 \Gamma_{0x} + \frac{\sum}{2} h_0^2 \gamma_{1x} \right]_x - \frac{E}{h_0 + K} \quad (2-60)$$

$$\begin{aligned}
 h_{1x} = & \left[-\frac{C}{3}(h_0^3 h_{1xxx} + 3h_0^2 h_{0xxx} h_1) + \frac{1-\sum}{2}(h_0^2 \Gamma_{1x} + 2h_0 h_1 \Gamma_{0x}) + \sum \gamma_{1x} h_0 h_1 \right]_x - \frac{12ReE^2 D^{-1} h_0^3 h_{0x}^2 h_1}{(h_0 + K)^5} \\
 & - ReE^2 D^{-1} \frac{(3h_0^2 h_{0x} h_1 + h_0^3 h_{1x})_x}{(h_0 + K)^3} + 3ReE^2 D^{-1} \frac{2h_{0x}(h_0^3 h_1)_x + h_0^3 h_{0xx} h_1}{(h_0 + K)^4} + \frac{E h_1}{(h_0 + K)^2}
 \end{aligned} \quad (2-61)$$

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{0x} = & \frac{\Gamma_{0xx}}{Pe} - \left[\frac{C}{2} h_0^2 h_{0xxx} \Gamma_0 + \frac{3}{2} \frac{ReE^2 D^{-1}}{(h_0 + K)^3} h_0^2 h_{0x} \Gamma_0 - (1-\sum) h_0 \Gamma_0 \Gamma_{0x} - \sum h_0 \Gamma_0 \gamma_{1x} \right]_x \\
 & + K_s(c_0 - \Gamma_0)
 \end{aligned} \quad (2-62)$$

$$\Gamma_{1i} = \frac{\Gamma_{1x}}{Pe} - \left[\frac{C}{2} (h_0^2 h_{0xx} \Gamma_1 + h_0^2 h_{1xxx} \Gamma_0 + 2h_0 h_{0xxx} h_1 \Gamma_0) - (1-\Sigma) (h_0 \Gamma_0 \Gamma_{1x} + h_1 \Gamma_0 \Gamma_{0x} + h_0 \Gamma_1 \Gamma_{0x}) \right. \\ \left. - \Sigma \gamma_{ix} (h_0 \Gamma_1 + h_1 \Gamma_0) \right]_x - \frac{3}{2} Re E^2 D^{-1} \frac{(h_0^2 h_{1x} \Gamma_0 + h_0^2 h_{0x} \Gamma_1 + 2h_0 h_{0x} h_1 \Gamma_0)_x}{(h_0 + K)^3} \quad (2-63)$$

$$+ \frac{9}{2} Re E^2 D^{-1} \frac{(h_0^2 h_{0x} h_1 \Gamma_0)_x + h_{0x} \Gamma_0 (h_0^2 h_1)_x + h_0^2 h_{0x}^2 \Gamma_1}{(h_0 + K)^4} - 18 Re E^2 D^{-1} \frac{h_0^2 h_{0x}^2 h_1 \Gamma_0}{(h_0 + K)^5} + K_s (c_1 - \Gamma_1)$$

$$c_{0i} = \frac{1}{Pe_b h_0} (h_0 c_{0x})_x - \frac{C}{3} h_0^2 h_{0xxx} c_{0x} - \frac{Re E^2 D^{-1} h_0^2 h_{0x} c_{0x}}{(h_0 + K)^3} + \frac{1-\Sigma}{2} h_0 \Gamma_{0x} c_{0x} \\ + \frac{\Sigma}{2} \gamma_{ix} h_0 c_{0x} - \frac{\beta K_s}{h_0} (c_0 - \Gamma_0) \quad (2-64)$$

$$c_{1i} = \frac{1}{Pe_b h_0} (h_0 c_{1x} + h_1 c_{0x})_x - \frac{h_1}{Pe_b h_0^2} (h_0 c_{0x})_x - \frac{C}{3} (2h_0 h_{0xxx} h_1 c_{0x} + h_0^2 h_{1xxx} c_{0x} + h_0^2 h_{0xxx} c_{1x}) \\ - Re E^2 D^{-1} \frac{h_0^2 h_{0x} c_{1x} + c_{0x} (h_0^2 h_1)_x}{(h_0 + K)^3} + 3 Re E^2 D^{-1} \frac{h_0^2 h_{0x} h_1 c_{0x}}{(h_0 + K)^4} + \frac{1-\Sigma}{2} (h_1 \Gamma_{0x} c_{0x} + h_0 \Gamma_{1x} c_{0x} + h_0 \Gamma_{0x} c_{1x}) \\ + \frac{\Sigma}{2} \gamma_{ix} (h_1 c_{0x} + h_0 c_{1x}) - \frac{\beta K_s}{h_0} (c_1 - \Gamma_1) + \frac{\beta K_s h_1}{h_0^2} (c_0 - \Gamma_0) \quad (2-65)$$

$$(3) \quad B_h \gg 1, \quad B_0 = O(1)$$

$$h_{0i} = \left[-\frac{C}{3} h_0^3 h_{0xxx} - \frac{Re E^2 D^{-1} h_0^3 h_{0x}}{(h_0 + K)^3} + \frac{1-\Sigma}{2} h_0^2 \Gamma_{0x} + \frac{\Sigma}{2} \frac{h_0^2 (\gamma_{hx} - B_0 \gamma_{hx} h_0)}{1 - B_0 h_0} \right]_x - \frac{E}{h_0 + K} \quad (2-66)$$

$$h_{1i} = \left[-\frac{C}{3} (h_0^3 h_{1xxx} + 3h_0^2 h_{0xxx} h_1) + \frac{1-\Sigma}{2} (h_0^2 \Gamma_{1x} + 2h_0 h_1 \Gamma_{0x}) \right]_x - Re E^2 D^{-1} \frac{(3h_0^2 h_{0x} h_1 + h_0^3 h_{1x})_x}{(h_0 + K)^3} \\ + 3 Re E^2 D^{-1} \frac{2h_{0x} (h_0^3 h_1)_x + h_0^3 h_{0xx} h_1}{(h_0 + K)^4} - \frac{12 Re E^2 D^{-1} h_0^3 h_{0x}^2 h_1}{(h_0 + K)^5} + \frac{\Sigma (\gamma_{hx} h_0 h_1)_x}{1 - B_0 h_0} - \frac{3 \Sigma B_0 (\gamma_{hx} h_0^2 h_1)_x}{2 (1 - B_0 h_0)} \\ + \frac{\Sigma B_0 h_1 (\gamma_{hx} h_0^2)_x}{2 (1 - B_0 h_0)^2} - \frac{\Sigma B_0^2 h_1 (\gamma_{hx} h_0^3)_x}{2 (1 - B_0 h_0)^2} + \frac{\Sigma B_0 \gamma_{hx} (h_0^2 h_1)_x - B_0^2 \gamma_{hx} (h_0^3 h_1)_x}{2 (1 - B_0 h_0)^2} \\ + \Sigma \frac{B_0^2 h_{0x} h_1 (\gamma_{hx} h_0^2 - B_0 \gamma_{hx} h_0^3)}{(1 - B_0 h_0)^3} + \frac{E h_1}{(h_0 + K)^2} \quad (2-67)$$

$$\Gamma_{0i} = \frac{\Gamma_{0xx}}{Pe} - \left[\frac{C}{2} h_0^2 h_{0xxx} \Gamma_0 + \frac{3}{2} \frac{Re E^2 D^{-1}}{(h_0 + K)^3} h_0^2 h_{0x} \Gamma_0 - (1-\Sigma) h_0 \Gamma_0 \Gamma_{0x} - \Sigma h_0 \Gamma_0 \frac{\gamma_{hx} - B_0 \gamma_{hx} h_0}{1 - B_0 h_0} \right]_x \\ + K_s (c_0 - \Gamma_0) \quad (2-68)$$

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{1i} = & \frac{\Gamma_{1xx}}{Pe} - \left[\frac{C}{2} (h_0^2 h_{0xxx} \Gamma_1 + h_0^2 h_{1xxx} \Gamma_0 + 2h_0 h_{0xxx} h_1 \Gamma_0) - (1-\Sigma) (h_0 \Gamma_0 \Gamma_{1x} + h_1 \Gamma_0 \Gamma_{0x} + h_0 \Gamma_1 \Gamma_{0x}) \right]_x \\
 & - \frac{3}{2} Re E^2 D^{-1} \frac{(h_0^2 h_{1x} \Gamma_0 + h_0^2 h_{0x} \Gamma_1 + 2h_0 h_{0x} h_1 \Gamma_0)_x}{(h_0 + K)^3} + \frac{9}{2} Re E^2 D^{-1} \frac{(h_0^2 h_{0x} h_1 \Gamma_0)_x + h_{0x} \Gamma_0 (h_0^2 h_1)_x + h_0^2 h_{0x}^2 \Gamma_1}{(h_0 + K)^4} \\
 & - 18 Re E^2 D^{-1} \frac{h_0^2 h_{0x}^2 h_1 \Gamma_0}{(h_0 + K)^5} + \frac{\Sigma [\gamma_{hx} (h_1 \Gamma_0 + h_0 \Gamma_1)]_x}{1 - B_0 h_0} - \frac{\Sigma B_0 [\gamma_{hx} (h_0^2 \Gamma_1 + 2h_0 h_1 \Gamma_0)]_x}{1 - B_0 h_0} + \frac{\Sigma B_0 h_1 (\gamma_{hx} h_0 \Gamma_0)_x}{(1 - B_0 h_0)^2} \\
 & - \frac{\Sigma B_0^2 h_1 (\gamma_{hx} h_0^2 \Gamma_0)_x}{(1 - B_0 h_0)^2} + \Sigma B_0 \gamma_{hx} \frac{\Gamma_0 (h_0 h_1)_x + h_0 h_{0x} \Gamma_1}{(1 - B_0 h_0)^2} - \Sigma B_0^2 \gamma_{hx} \frac{\Gamma_0 (h_0^2 h_1)_x + h_0^2 h_{0x} \Gamma_1}{(1 - B_0 h_0)^2} \\
 & + \frac{2 \Sigma B_0^2 \gamma_{hx} h_0 h_{0x} h_1 \Gamma_0}{(1 - B_0 h_0)^3} - \frac{2 \Sigma B_0^3 \gamma_{hx} h_0^2 h_{0x} h_1 \Gamma_0}{(1 - B_0 h_0)^3} + K_s (c_1 - \Gamma_1)
 \end{aligned} \quad (2-69)$$

$$\begin{aligned}
 c_{0i} = & \frac{1}{Pe_b h_0} (h_0 c_{0x})_x - \frac{C}{3} h_0^2 h_{0xxx} c_{0x} - \frac{Re E^2 D^{-1} h_0^2 h_{0x} c_{0x}}{(h_0 + K)^3} + \frac{1-\Sigma}{2} h_0 \Gamma_{0x} c_{0x} + \frac{\Sigma \gamma_{hx} h_0 c_{0x}}{2 (1 - B_0 h_0)} \\
 & - \frac{\Sigma B_0 \gamma_{hx} h_0^2 c_{0x}}{2 (1 - B_0 h_0)} - \frac{\beta K_s}{h_0} (c_0 - \Gamma_0)
 \end{aligned} \quad (2-70)$$

$$\begin{aligned}
 c_{1i} = & \frac{1}{Pe_b h_0} (h_0 c_{1x} + h_1 c_{0x})_x - \frac{h_1}{Pe_b h_0^2} (h_0 c_{0x})_x - \frac{C}{3} (2h_0 h_{0xxx} h_1 c_{0x} + h_0^2 h_{1xxx} c_{0x} + h_0^2 h_{0xxx} c_{1x}) \\
 & - Re E^2 D^{-1} \frac{h_0^2 h_{0x} c_{1x} + c_{0x} (h_0^2 h_1)_x}{(h_0 + K)^3} + Re E^2 D^{-1} \frac{3h_0^2 h_{0x} h_1 c_{0x}}{(h_0 + K)^4} \\
 & + \frac{1-\Sigma}{2} (h_1 \Gamma_{0x} c_{0x} + h_0 \Gamma_{1x} c_{0x} + h_0 \Gamma_{0x} c_{1x}) + \frac{\Sigma \gamma_{hx} (h_0 c_{1x} + h_1 c_{0x})}{2 (1 - B_0 h_0)}
 \end{aligned} \quad (2-71)$$

式(2-54)~(2-71)分别为在固体壁面和气-液界面热效应作用下,可溶性活性剂液滴在预置液膜上铺展时,表征液滴厚度、液滴表面单分子浓度和溶液内单分子浓度的基态和扰动态的演化方程组。演化模型中包含了可溶性系数、蒸发数、毛细力数、吸附系数和贝克莱数等参数的影响,通过分析上述参数的不同影响,可进一步研究液滴厚度、液滴表面单分子浓度和溶液内单分子浓度的演化特征,为深入研究可溶性活性剂的铺展过程奠定理论基础。

2.4 本章小结

根据固体壁面和气-液界面同时存在热效应作用时,可溶性活性剂液滴在预置液膜上铺展过程的实际情况,建立了理论模型:分析液膜与预置液膜间的质量传递、热量传递和吸附动力学特性,即考虑在气-液界面、溶液内部存在的单分子的吸附和解吸附过程,据此给出了质量传递、热量传递和浓度传递的动力学过程方程,并

给出了完整的边界条件。

通过无量纲化和数量级简化，得到其边界层模型，推导出液滴厚度、液滴表面单分子浓度和溶液内单分子浓度的基态和扰动态的演化方程组，由于气—液界面毕渥数和固体壁面毕渥数的差异，为模拟可溶性活性剂的铺展特性提供了四种模型。与非溶性活性剂溶液铺展模型相比，不仅增加了溶液内部单分子浓度方程，并且在液滴表面单分子浓度方程中考虑了液膜表面与溶液内单分子浓度间的吸附通量。

第三章 恒流量下可溶性活性剂的铺展特性

3.1 引言

表(界)面张力是两相界面上分子间的相互作用力。在气-液或液-液体系中,物质的蒸发、溶解、表面活性物质的迁移或温度效应,都可能导致界面局部出现表面张力的升高或降低,从而产生界面剪切力,并驱使低表面张力处的流体向高表面张力处流动,产生自发的界面运动(如界面变形、界面流等),以抵消表面张力差异所造成的界面不稳定。这种表面张力梯度引起的流体流动现象,广义地说,这种被界面区域流体的牵引作用所放大的界面运动,被称为“Marangoni 效应”^[56, 59, 73-75]。

Marangoni 效应作为液体混合物的理化性质,是在特定情况下表现出的一种牛顿力学现象,它常常强烈地影响体系的流体流动及其热传递状态,进而强烈影响传质过程的进行,并能影响传质界面的形状和大小,大量的实验证明由此导致的界面 Marangoni 流动促进了表面更新^[56, 59, 73-75]。

Marangoni 效应,根据其起源不同,可分为两种:热作用 Marangoni 效应与组分作用 Marangoni 效应。前者是由于界面区域的热不平衡(温度梯度)造成的,这种不平衡状态既可以是由体系中某组分的蒸发、溶解释放出潜热引起的,也可以是由外部的温度梯度引起的;后者是由于界面吸附的不平衡(浓度梯度)造成的,它可以是由表面活性剂的相间转移造成的,也可以是由体系中某组分的溶解或化学反应引起的^[59, 75]。

当固体壁面和气-液界面同时存在热效应作用,可溶性活性剂液滴在预置液膜上铺展时,由于热不平衡性,导致局部表面张力的变化,产生 Marangoni 流。而表面张力是一个温度函数,随着液滴温度的升高,其表面张力减小,传热差异导致温度梯度的产生,液滴表面会从热区域向冷区域移动,从低表面张力向高表面张力传递,最终导致界面性质发生变化。若 Marangoni 流的性质和界面剪切力的方向一定,液滴会显著变形,甚至破裂并出现反润湿现象。当液滴均匀加热时,有可能通过液滴厚度的小变形,形成表面张力梯度,液膜越薄,与厚区域相比,可以积累更多的能量,如果发生此现象,并且存在局部温差,由于 Marangoni 流的存在,很容易破坏液滴的稳定性^[76]。

热作用 Marangoni 效应驱动下液膜的铺展,已经有一定的研究。Miladinova 和 Skotheim 等^[77, 78]研究了热非平衡效应下垂直降膜的特点;Ajaev^[79]考虑了斜面上蒸发作用对液膜接触线的影响;Edmonstone^[83]模拟了不溶性活性剂液膜在热效应作用下的铺展过程,分析了液膜的演化历程及破断特性。

同时,液滴界面的化学变化也会引起 Marangoni 流。表面活性剂是位于界面和两种介质之间的表面活性分子,表面活性剂分子结构的特点是具有两亲性,有一个亲水基团和疏水基团组成,这种特殊的化学特征使液滴界面处于有利状态。表面活性剂即使在很低浓度时也能显著降低溶液表(界)面张力,使局部表面张力发生变化,产生 Marangoni 流,从而导致液滴从高浓度(低表面张力)区域向低浓度(高表面张力)区域方向铺展。当表面活性剂溶液可溶时,在液滴表面和溶液内部都存在表面活性剂^[76]。

组分作用 Marangoni 效应的研究较为广泛, Mater^[22, 35, 36, 38, 39] 和 Jensena^[48] 等分别针对不同浓度下,包括不溶性、可溶性和超过临界胶束浓度,分析了活性剂溶液或液滴在预置液膜或未污染固体壁面上的铺展特性以及机理。

在预置液膜或固体壁面上铺展的活性剂液滴或液膜分为两种情况:恒流量和恒体积,本章研究前一种条件。

对于恒流量条件的研究, Kondic 和 Diez 等^[80-82] 分别从实验和理论两个方面,对未污染的恒流量(液滴厚度在源头是恒定的)液膜在斜面上的铺展情况,做了大量的研究,对液膜较长时间段内的变化做了深入分析,利用表面特征分析液膜本身的指进增长; Edmonstone^[76] 运用润滑理论研究了恒流量的不溶性活性剂液滴在斜面上的铺展历程。

本章将考虑由温度和浓度引起的 Marangoni 效应,在 $B_0 \gg 1$ 和 $B_h = O(1)$, 以及等壁温和局部加热两种情况下,恒流量的可溶性活性剂液滴在预置液膜上的铺展特性,分析液滴的铺展历程以及各种影响因素的影响规律。在液滴的铺展过程中,考虑 Marangoni 力、毛细力、表面和内部扩散的影响,忽略范德华力和重力的作用,分别讨论基态和扰动态下,液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度的变化规律。

3.2 初始和边界条件

假设在液滴的源头有一个储液槽,为表面活性剂液滴提供恒定的流量。恒流量铺展模型如图 3-1 所示。

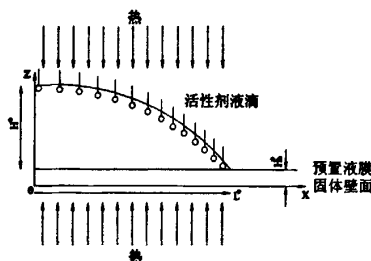


图 3-1 恒流量可溶性活性剂液滴铺展模型

PDECOL 程序^[71-72]可用于求解高非线性的抛物线方程,在网格一定时,利用有限元空间离散化分析和 Gear 时间分析法,能够准确、便捷地模拟活性剂液滴的基态和扰动态方程,Jensena^[48]和 Matar^[38, 39, 52, 66, 68]等分别利用此法研究了活性剂液滴(膜)铺展的演化过程。本文利用 PDECOL 程序,研究固体壁面和气-液界面同时存在热效应作用下,恒流量可溶性活性剂液滴的铺展特性。设定网格数为 1000,长度区间为 $0 \leq x \leq L_x = 3$ 。

初始条件和边界条件表明了活性剂液滴的原始状态,直接影响了活性剂液滴的铺展特性。

基态的初始条件为:

$$h_0(x, 0) = (1 - x^2 - b)F(1 - x) + b \quad (3-1)$$

$$(\Gamma_0, c_0)(x, 0) = (\Gamma_0, c_0)F(1 - x) \quad (3-2)$$

其中, b 为预置液膜与液滴的厚度比, $F(x) = 0.5[1 + \tanh(100x)]$ 为海氏阶跃函数。

基态条件下,恒流量液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度初始条件的设置如图 3-2 所示。

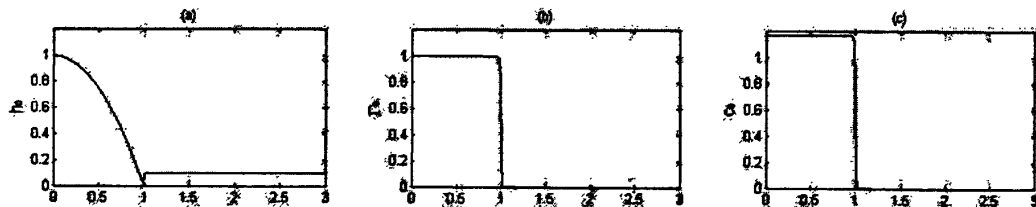


图 3-2 恒流量下液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度基态的初始条件图

在 $x = 0$ 处,液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度均为固定值。

基态的边界条件为:

$$h_0(0, t) = \Gamma_0(0, t) = c_0(0, t) = 1 \quad (3-3)$$

$$h_{0x}(0, t) = \Gamma_{0x}(0, t) = c_{0x}(0, t) = 0 \quad (3-4)$$

$$h_0(x_{\max}, t) = b \quad (3-5)$$

$$\Gamma_{0x}(x_{\max}, t) = c_{0x}(x_{\max}, t) = 0 \quad (3-6)$$

扰动态的初始条件局限于流动的源头附近,定义为:

$$h_1(x, 0) = \Gamma_1(x, 0) = c_1(x, 0) = 0.001e^{-5x^2} \quad (3-7)$$

扰动态的边界条件为：

$$h_{1x}(x, 0) = \Gamma_{1x}(x, 0) = c_{1x}(x, 0) = 0 \quad (3-8)$$

$$h_{1x}(\infty, 0) = \Gamma_{1x}(\infty, 0) = c_{1x}(\infty, 0) = 0 \quad (3-9)$$

根据基态和扰动态的初始条件和边界条件，对 $B_0 \gg 1$ ， $B_h = O(1)$ 条件下，可溶性活性剂的液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度的基态和扰动态演化模型进行模拟。各参数的定义及数量级如表 3-1 所示。下面对模拟结果加以分析。

表 3-1 参数的定义及数量级

参数	定义	数量级
毛细力数	$C = \epsilon^2 \sigma_m^* / S^*$	$10^{-8} \sim 10^{-1}$
蒸发数	$E = \lambda_h (T_m - T_s) / (\epsilon \rho^* U^* H^* L)$	$10^{-3} \sim 10^3$
界面热阻	$K = (\lambda_h T_s^{3/2} / \alpha H^* \rho_s^* L^2) \cdot (2\pi R_s / M_m)^{1/2}$	$10^{-3} \sim 10^{-1}$
吸附系数	$K_s = k_2^* L^* / U^*$	$10^{-2} \sim 10^2$
Marangoni 数	$\Sigma = \alpha_r \Gamma_m^* / S^*$	$10^{-2} \sim 1$
可溶性系数	$\beta = k_1^* / k_2^* H^*$	$10^{-3} \sim 10^3$
固体壁面的毕渥数	$B_0 = \alpha_0 H^* / \lambda_0$	$10^{-2} \sim 10^2$
气-液界面的毕渥数	$B_h = \alpha_h H^* / \lambda_h$	$10^{-2} \sim 10^2$
气-液界面的贝克来数	$Pe = U^* L^* / D_s^*$	$1 \sim 10^6$
溶液内部的贝克来数	$Pe_b = U^* L^* / D_b^*$	$1 \sim 10^3$
预置液膜与液滴的厚度比	$b = H_b^* / H^*$	$0 \sim 1$

3.3 模拟结果与分析

针对 $B_0 \gg 1$ 和 $B_h = O(1)$ ，即气-液界面的对流换热占主导的条件下，对以下三种不同受热情况进行分析^[53]：

- 1) 等壁温条件下，设 $T_a = T_s$ ， $T_w = T_m$ ，从而得到 $\gamma_0 = 1$ ， $\gamma_h = 0$ ；
- 2) 固体壁面下部局部加热条件下，设 $\gamma_0 = e^{-\alpha(x-x_0)^2}$ ， $\gamma_h = 0$ ； $0 < \alpha < 1$ ，控制局

部加热的强度；

3) 液滴上部局部加热条件下，设 $\gamma_0 = 0$ ， $\gamma_h = e^{-\alpha(x-x_0)^2}$ 。

3.3.1 等壁温

(1) 演化历程

图 3-3 为 $t=10$ 时，活性剂液滴厚度 h 、液滴表面单分子浓度 Γ 和溶液内单分子浓度 c 的演化过程图，图 3-3(a)~(c) 为基态的模拟结果，图 3-3(d)~(f) 为扰动态的模拟结果，图 3-4(a)~(c) 分别为基态下，液滴源头液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度随时间的变化，图 3-4(d)~(f) 为基态下液滴厚度最小值 $h_{0\min}$ 及所在位置 x_{\min} 随时间的变化。图 3-5(a)~(b) 分别为 $t=5$ 时，基态和扰动态下 h 、 Γ 和 c 的对比图，图 3-6(a)~(c) 分别为 $t=5$ 时， h 、 Γ 和 c 的基态和扰动态对比图。基本参数设置为： $C=0.1$ ， $Re=10$ ， $E=0.001$ ， $D=1$ ， $K=0.1$ ， $Ks=1$ ， $\Sigma=1$ ， $\beta=1$ ， $B_h=0.1$ ， $Pe=100$ ， $Pe_b=10$ ， $b=0.1$ 。

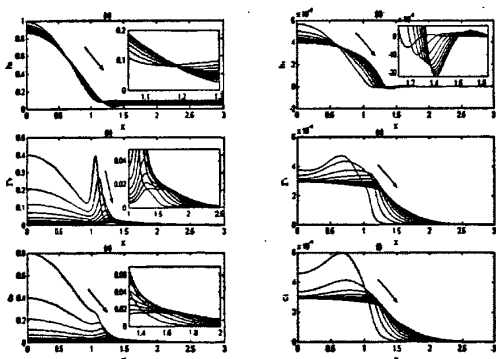


图 3-3 液滴厚度、溶液表面单分子浓度和溶液内单分子浓度的演化过程 ($t=10$)

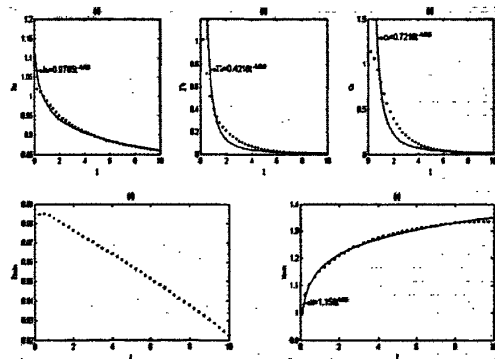


图 3-4 液滴源头 h_0 、 Γ_0 、 c_0 和 h_0 最小值及所在位置随时间的变化 ($t=10$)

由于温差和浓度差的共同作用，分别产生热梯度和浓度梯度，形成 Marangoni 力。在 Marangoni 力的驱动下，活性剂液滴由高浓度向低浓度、从热区域向冷区域方向铺展，前缘较厚，在液滴和前缘之间形成一个较薄的区域，从而造成粘性延迟，与不溶性活性剂^[66]相比，薄区域相对变厚。图 3-3(b) 为基态下活性剂液滴表面单分子浓度 Γ_0 的演化过程图， Γ_0 在液滴源头，随着液滴的不断铺展，逐渐减小；在液滴与预置液膜交界处，出现驼峰状的变化，而不溶性活性剂未出现此驼峰状^[66]。随着时间的推移，驼峰越来越小；在边缘处，变化幅度很小，且梯度变小，最后减小到 0。图 3-3(c) 为基态下活性剂溶液内单分子浓度 c_0 的演化过程图， c_0 和 Γ_0 相比，整体呈递减趋势，只是在较薄区域，溶液内单分子浓度梯度变化越来越小。扰动态下，液滴厚度较大区域， h_1 、 Γ_1 和 c_1 随时间逐渐变小；在铺展前缘， h_1 扰动变化明

显, 沿铺展方向, Γ_1 和 c_1 减小的梯度越来越小。

图 3-4 中, 点划线为液滴源头 h_0 、 Γ_0 、 c_0 和 $h_{0\min}$ 及所在位置 x_{\min} 随时间的变化, 实线为其趋势线。该图表明, 随着时间的推移, 液滴源头 h_0 、 Γ_0 和 c_0 越来越小, 且减小梯度由大变小, 变化趋势分别为: $h_0 \sim t^{-1/18}$ 、 $\Gamma_0 \sim t^{-1/0.6}$ 和 $c_0 \sim t^{-1/0.6}$; $h_{0\min}$ 越来越小, 近似于线性变化, 其所在位置 x_{\min} 不断向四周铺展, 变化速度接近于 $t^{1/15}$ 。

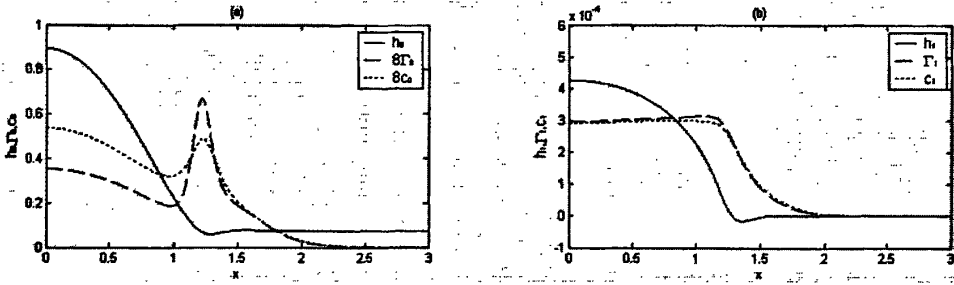


图 3-5 基态和扰动态下 h 、 Γ 和 c 的对比 ($t=5$)

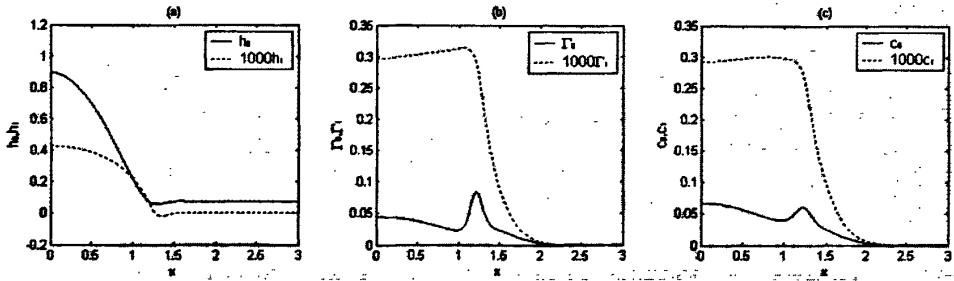


图 3-6 基态和扰动态的对比 ($t=5$)

图 3-5 和图 3-6 清晰地表明了液滴的演化特性。液滴在 Marangoni 力的作用下, 由高浓度(低表面张力)向低浓度(高表面张力)的方向铺展, 液滴厚度最薄区域, 即出现凹点的区域, Γ_0 和 c_0 均先增后减, 并且浓度沿 x 方向上的梯度几乎相同, 浓度最大值出现在厚度最低点处; 而后, Γ_0 和 c_0 以相同的浓度梯度逐渐减小, 且 $\Gamma_0 = c_0$, 直到与预置液膜接触线达到平衡。扰动态下, 在 h_1 为负扰动附近, Γ_1 和 c_1 达到最大值, 并且, 在液滴边缘, h_1 增大的区域, 活性剂浓度变小; Γ_1 和 c_1 的变化趋势相近, 如图 3-5 所示。图 3-6 给出了基态和扰动态的对比图, 该图表明, 在 $h_{0\min}$ 处, h_1 出现负的扰动变化(图 3-6a); 当 Γ_0 和 c_0 在 $h_{0\min}$ 处开始出现驼峰形变时, 此时扰动 Γ_1 和 c_1 开始快速下降(图 3-6b, c)。

(2) 不同参数的影响规律

为了分析预置液膜与液滴的厚度比、可溶性系数、毕渥数、蒸发数、吸附系数、贝克莱数和雷诺数对液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度的影响规律, 图 3-7~

图 3-14 给出了不同参数影响下的液滴厚度 h 、液滴表面单分子浓度 Γ 和溶液内单分子浓度 c 的基态和扰动态图。基本参数设置为： $C=0.1$ ， $Re=10$ ， $E=0.001$ ， $D=1$ ， $K=0.1$ ， $Ks=1$ ， $\Sigma=1$ ， $\beta=1$ ， $B_h=1$ ， $Pe=10$ ， $Pe_b=100$ ， $b=0.1$ 。

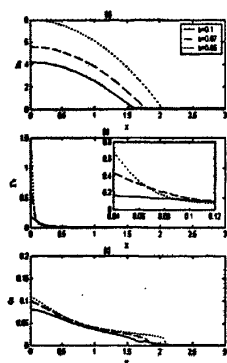


图 3-7 预置液膜与液滴厚度比 b 对 h 、 Γ 和 c 的影响

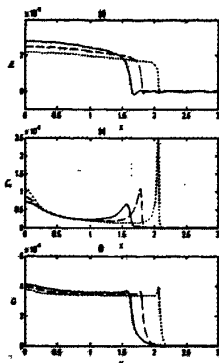


图 3-8 可溶性系数 β 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 3-7 为预置液膜与液滴厚度比 b 对 h 、 Γ 和 c 的影响图， $b=0.1$ 、 0.07 、 0.05 。随着 b 的增大，液滴变薄程度减小，铺展范围减小；基态下的液滴厚度 h_0 减小，而扰动态下液滴厚度 h_1 增大。随着 b 的增大， Γ_0 和 Γ_1 都逐渐减小，但在液滴铺展前缘， Γ_1 出现尖峰变化，并且 b 越来越大，该峰值也增大； c_0 减小， c_1 增大，在液滴铺展前缘， c_1 变化不大。当预置液膜的厚度大到一定程度时，相当于一个小液滴在相对较厚的液膜上铺展，可以理解为活性剂单分子的铺展问题。

图 3-8 为可溶性系数 β 对 h 、 Γ 和 c 的影响图， $\beta=0.1$ 、 1 、 10 。 $\beta \ll 1$ 为高浓度的可溶性活性剂溶液，活性剂在溶液内有很强的亲和力，表面几乎没有活性剂； $\beta \gg 1$ 为低浓度的难溶性活性剂溶液，活性剂全部位于液滴表面^[68]。在这里，研究中等浓度的可溶性活性剂溶液，液滴表面和溶液内部都存在活性剂。可溶性系数越小，活性剂溶液的溶解度越大，而界面的活性剂总量增大，将产生更大的 Marangoni 力，此力在铺展中起主要作用。可溶性系数的变化，对液滴铺展过程没有影响。可溶性系数越小， Γ_0 、 Γ_1 、 c_0 和 c_1 均越来越大，变化幅度也明显变大。

图 3-9 为蒸发数 E 对 h 、 Γ 和 c 的影响图， $E=0$ 、 0.001 、 0.002 、 -0.001 、 -0.002 。液滴因蒸发或冷凝，将在气-液界面处产生质量迁移，从而对液滴的演化和浓度产生不同程度的影响。当质量跃变流率在 Marangoni 流中起主导作用时，蒸发和冷凝两种条件下，液滴的变化也有所不同。在蒸发存在的条件下，即 $E > 0$ 的条件，液滴质量流失，从而改变了液滴的稳定性。随着蒸发数的增大， h_0 、 Γ_0 和 c_0 在液滴源头增大，在液滴铺展前缘减小；在液滴源头， h_1 扰动增大， Γ_1 和 c_1 扰动减小，在铺展前缘，扰动范围变窄，扰动幅度也减小。冷凝存在的条件下，即 $E < 0$ 的条件，

增强液滴的稳定性，提高较薄处的厚度，与蒸发的情况恰好相反。

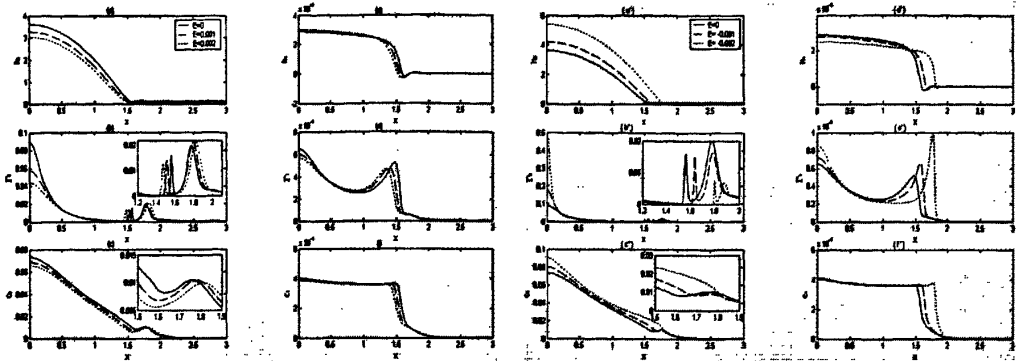


图 3-9 蒸发数 E 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 3-10 为吸附系数 K_s 对 h 、 Γ 和 c 的影响图， $K_s=0.01$ 、 0.1 、 1 、 10 、 100 。吸附系数为无量纲动力学常数，表征液膜演化的时间尺度，是界面解吸附时间与 Marangoni 流动时间的比值，它的大小与吸附的快慢有关，决定了活性剂浓度在液膜表面和溶液内部达到平衡的速度。当 $K_s \gg 1$ 时，液滴表面和溶液内部迅速达到平衡；当 $K_s = 0$ 时，表面流在活性剂推动下被动输运，此种情况在这里不予考虑。图 3-10 表明，吸附系数对液滴厚度没有影响。当 $K_s \leq 1$ 时，吸附系数越小， Γ_0 先增大后减小；在液滴源头， Γ_1 越来越小，随着液滴的铺展， Γ_1 越来越大； c_0 和 c_1 逐渐增大； $K_s \leq 0.1$ 时， Γ_0 变小， $K_s \geq 0.1$ 时， Γ_0 变大。当 $K_s \geq 1$ 时，随着吸附系数的增大，沿液滴铺展方向， Γ_0 和 c_0 变化一致，均减小； Γ_1 和 c_1 在液滴较厚区域扰动变大，在液滴前缘扰动变化不明显。

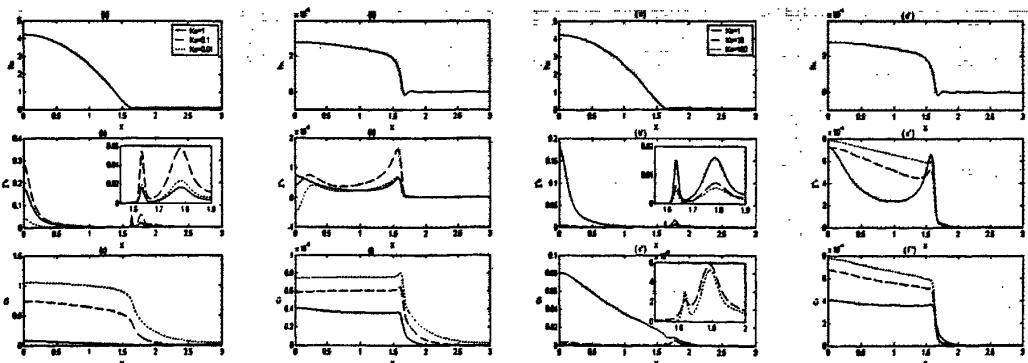


图 3-10 吸附系数 K_s 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 3-11 为气—液界面的贝克莱数 Pe 对 h 、 Γ 和 c 的影响图， $Pe=10$ 、 100 和 1000 。气—液界面贝克莱数越小，活性剂单分子的表面扩散得以加强。图 3-11 表明， Pe 的变化，对液滴厚度几乎没有影响。 Pe 越大，在液滴源头， Γ_0 增大， Γ_1 减小；在液

滴铺展前缘, Γ_0 和 Γ_1 增大, 并且, 当 $Pe=100, 1000$ 时, 出现尖峰变化; c_0 在液滴较厚处增大, 在液滴前缘减小; c_1 的扰动越来越小。

图 3-12 为溶液内部的贝克莱数 Pe_b 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $Pe_b=10、100、1000$ 。溶液内部的贝克莱数的大小, 决定活性剂溶液内部的扩散程度, 溶液内部的贝克莱数越小, 活性剂内部扩散相对较快。图 3-12 表明, Pe_b 对 h_0 和 h_1 没有影响。随着 Pe_b 的增大, 在 $x=0$ 附近, Γ_0 和 c_0 增大, 沿液滴铺展方向, 二者同时减小; 在液滴源头, Γ_1 和 c_1 减小, 但在 $Pe_b=100$ 和 1000 下, Γ_1 和 c_1 几乎没有发生变化。

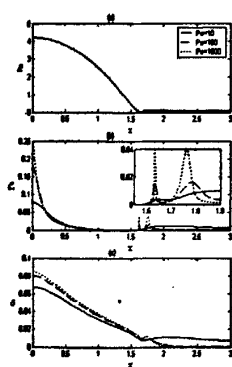


图 3-11 气-液界面的贝克莱数 Pe 对 h 、 Γ 和 c 的影响

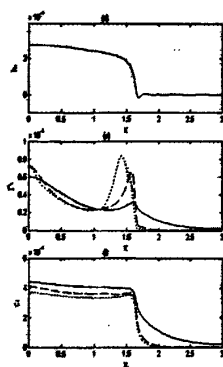


图 3-12 溶液内部的贝克莱数 Pe_b 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 3-13 为气-液界面的毕渥数 B_h 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $B_h=0.1、1$ 和 10 。毕渥数较大或较小的条件下, 液滴温度的变化不会产生明显的大的横向梯度, 因此, 降低了热毛细流动, 并且延长了演化时间, 使液滴在较短时间内相对较厚。但是, 当液滴变薄时, 其动力学性质就会发生变化, 当液滴厚度降到初始厚度的一半时, 方程中的 $B_h/(1+B_h h_0)^2$ 项在大毕渥数条件下意义重大, 此项提高了热毛细力的作用, 推动了液体的流动, 使其液膜表面快速更新^[53]。 h_0 和 Γ_0 , 无论是 $B_h > 1$ 还是 $B_h < 1$ 的情况, 都比 $B_h = 1$ 时大; $B_h > 1$ 时, Γ_0 变化明显; 而 $B_h < 1$ 时, h_0 变化显著。随着毕渥数的增大, c_0 在液滴源头增大, 在其它区域先减小后增大; Γ_1 和 c_1 在液滴厚度较大区域扰动增大, 在液滴铺展前缘, 无论是 $B_h > 1$ 还是 $B_h < 1$, Γ_1 和 c_1 都比 $B_h = 1$ 时扰动小。

图 3-14 为雷诺数 Re 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $Re=10、100$ 和 1000 。雷诺数为表征惯性力和粘性力相对大小的参数, 随雷诺数增加, 粘性力减小, 惯性力增加, 使流动趋于不稳定。该图表明, 随着 Re 的增大, h_0 、 Γ_0 和 c_0 均有小幅度的增大; h_1 扰动减小; Γ_1 和 c_1 在液滴源头扰动略有增大, 在其它区域则减小。与其它参数对比可知, 雷诺数对 h_0 、 Γ_0 、 c_0 、 h_1 、 Γ_1 和 c_1 的影响并不显著。

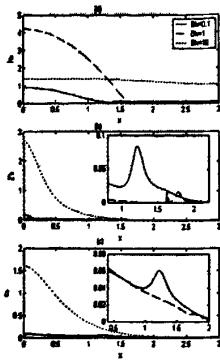


图 3-13 气-液界面的毕渥数 B_h 对 h_0 、 Γ_0 和 c_0 的影响

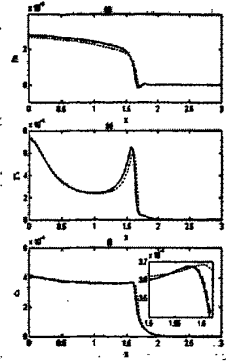
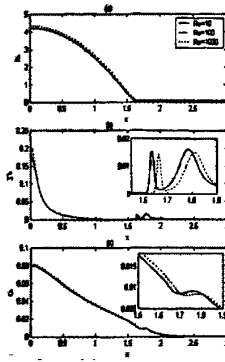
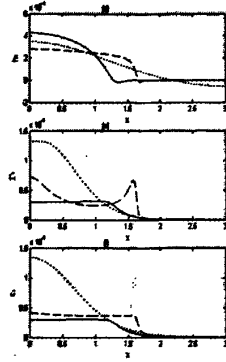


图 3-14 雷诺数 Re 对 h_0 、 Γ_0 和 c_0 的影响

3.3.2 下部局部加热

(1) 演化历程

图 3-15 为 $t=10$ 时, h_0 、 Γ_0 、 c_0 、 h_1 、 Γ_1 和 c_1 的演化历程, 图 3-16 为 $t=10$ 时, h_0 、 Γ_0 、 c_0 在液滴源头和 $h_{0\min}$ 及所在位置 x_{\min} 随时间的变化。基本参数设置为: $C=0.1$, $Re=10$, $E=0.001$, $D=1$, $K=0.1$, $Ks=1$, $\Sigma=1$, $\beta=1$, $B_h=0.1$, $Pe=100$, $Pe_b=10$, $b=0.1$, $\alpha=1$, $x_0=1$ 。

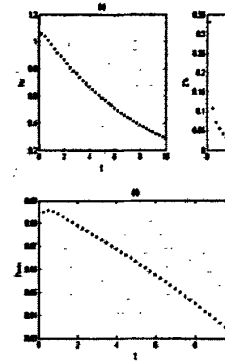
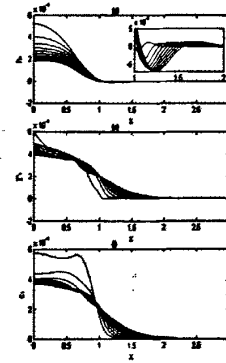
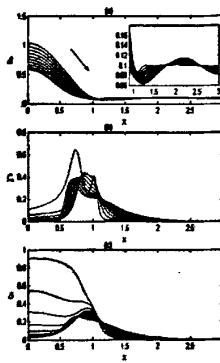


图 3-15 h_0 、 Γ_0 、 c_0 的演化过程 ($t=10$)

图 3-16 液滴源头 h_0 、 Γ_0 、 c_0 和 h_0 最小值及所在位置随时间的变化 ($t=10$)

图 3-15 表明: 对固体壁面下部局部加热, 液滴在热梯度推动下, 产生 Marangoni 力, 沿流动方向逐渐展开, 在热扰动区域, 形成一个较薄的区域, 并随后出现一个表面波。随着时间的推移, 在液滴源头, h_0 逐渐减小, 并且减小的速度几乎不变; Γ_0 和 c_0 先减小后增大, 减小速度很快, 增大速度较慢。随液滴不断向四周铺展, $h_{0\min}$ 先稍微增大后逐渐减小, 几乎呈线性变化(图 3-16d), 并且其所在的位置 x_{\min} 也不断向四周扩展, 扩展速度由大变小(图 3-16e); 随着时间的推移, Γ_0 由双驼峰结构逐

渐变为单驼峰结构(图 3-15b), c_0 由减小状态变为单驼峰结构(图 3-15c); h_1 和 h_0 的变化趋势类似, 但 h_1 出现负扰动; Γ_1 和 c_1 在液滴源头扰动先减小后增大, 在液滴边缘逐渐减小, 但减小梯度由大变小; Γ_1 在铺展前缘也出现负扰动, 其绝对值越来越小, 最终变为正扰动。

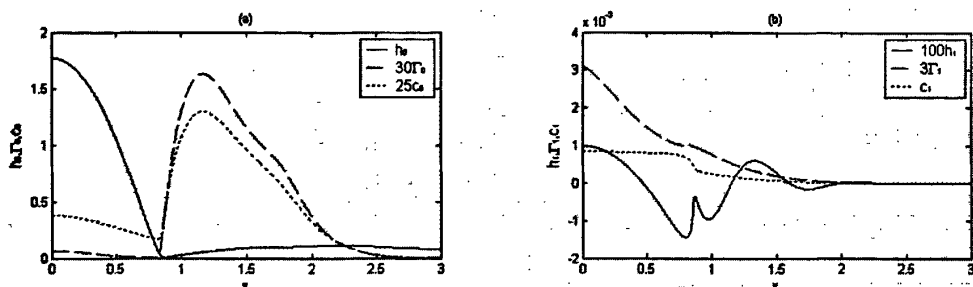


图 3-17 基态和扰动态下 h 、 Γ 和 c 的对比 ($t=5$)

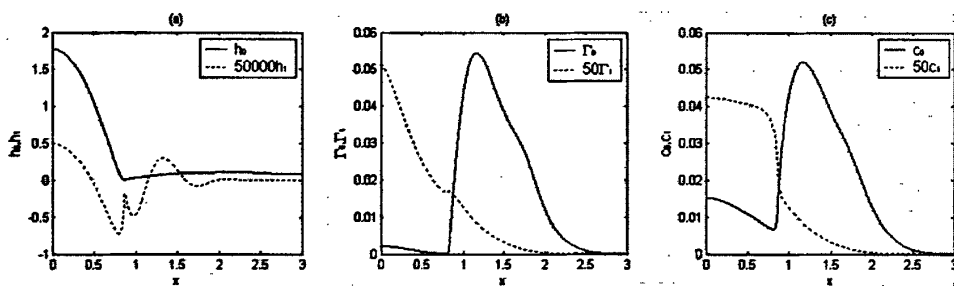


图 3-18 基态和扰动态的对比 ($t=5$)

图 3-17 为基态和扰动态下 h 、 Γ 和 c 的对比图, 图 3-18 为 h 、 Γ 和 c 的基态和扰动态对比图。与等壁温情况相比, 液滴铺展范围变小, h_0 、 Γ_0 和 c_0 的变化趋势类似, 但液滴源头, Γ_0 和 c_0 相对较小; 在液滴铺展前缘, h_0 厚度增长区变化明显, Γ_0 和 c_0 的驼峰范围变宽。扰动态下, h_1 负扰动明显, 且在液滴铺展前缘呈波状(图 3-18a); Γ_1 除局部加热点不变外, 一直减小; c_1 的变化与等壁温类似。

(2) 不同参数的影响规律

基本参数设置为: $C=0.1$, $Re=10$, $E=0.001$, $D=1$, $K=0.1$, $Ks=1$, $\Sigma=1$, $\beta=1$, $B_p=1$, $Pe=10$, $Pe_p=100$, $b=0.1$, $x_0=1$ 。图 3-19~图 3-26 为不同参数影响下, h_0 、 Γ_0 、 c_0 、 h_1 、 Γ_1 和 c_1 随空间的变化图。

图 3-19 为扰动位置 x_0 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $x_0=1$ 、1.5、2。随 x_0 的增大, 铺展速度加快(图 3-19a); 并且在铺展前缘处, Γ_0 和 c_0 均有大幅度的变化, Γ_1 和 c_1 扰动越来越明显。 $x_0=1$ 、1.5 时, h_1 的变化趋势相同; 而 $x_0=2$ 时, h_1 扰动很大(图 3-19d)。说明, 扰动位置越偏离液滴源头, 液滴参数的变化越剧烈。

图 3-20 为 b 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $b=0.1$ 、 0.08 、 0.07 。对比图 3-7 可知, b 的变化对 h 、 Γ 和 c 的影响类似, 但下部局部加热情况下, b 的变化对 h 、 Γ 和 c 的影响要小于等壁温的情况, 而且与图 3-7 不同的是, 对于 Γ_0 和 c_0 , 在热扰动区域, 出现了单峰形变化; 而 h_1 在此区域出现了双峰形变化; Γ_1 和 c_1 的扰动变化不明显, 略有增大。

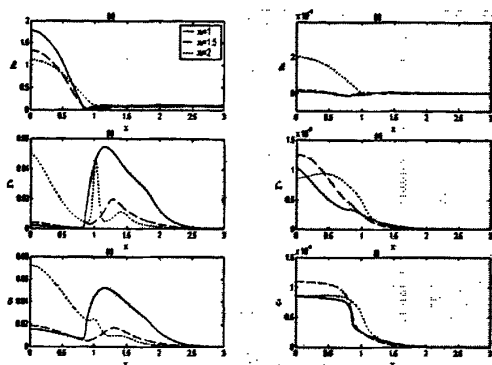


图 3-19 x_0 对 h 、 Γ 和 c 的影响

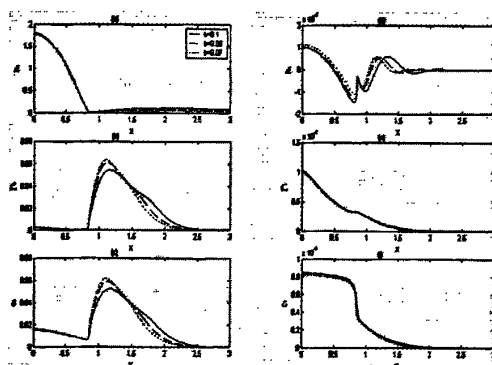


图 3-20 b 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 3-21 为 β 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $\beta=0.1$ 、 1 和 10 。与图 3-8 对比可知, 在下部局部加热情况下, β 的影响有所增强, h_0 和 h_1 有小幅度变化。随着 β 的增大, Γ_0 、 c_0 、 Γ_1 和 c_1 都减小, 说明 β 越小, 扩散速度越快, 扰动越剧烈。

图 3-22 为 E 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $E=0$ 、 -0.001 和 -0.002 。蒸发条件下, 蒸发数对液滴的影响较小。在冷凝存在的条件下, 随着 E 的增大, h_0 扩散速度加快; Γ_0 和 c_0 在驼峰区变化显著, Γ_0 出现双驼峰, 且小驼峰值越来越大; 大驼峰区, $x < 1.5$ 范围内, Γ_0 和 c_0 减小, $x > 1.5$ 范围内, Γ_0 和 c_0 增大。扰动态下, h_1 在液滴源头显著增大, Γ_1 和 c_1 扰动略有增加。

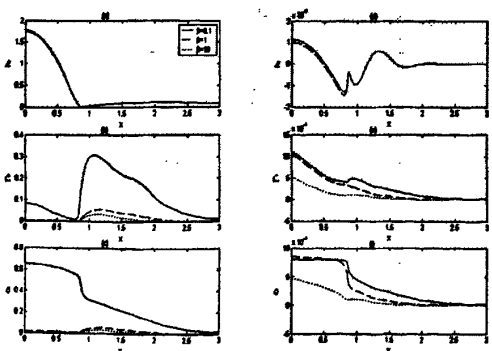


图 3-21 β 对 h 、 Γ 和 c 的影响

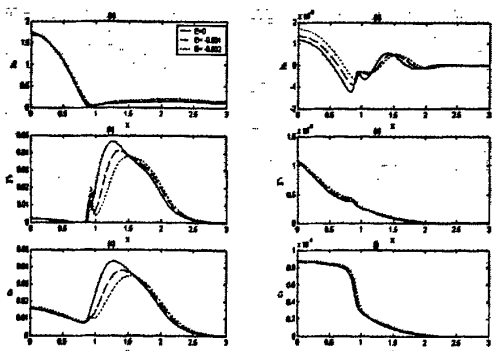


图 3-22 E 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 3-23 为 Ks 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $Ks=0.01$ 、 0.1 、 1 、 10 、 100 。 Ks 对液滴

铺展过程没有影响。当 $Ks \geq 1$ 时, 随着 Ks 的减小, 在驼峰区, Γ_0 变化显著, 先增大后减小; c_0 逐渐增大; Γ_1 扰动减小; c_1 在液滴源头扰动先减小后增大, 在液滴铺展前缘, 扰动增大。当 $Ks \geq 1$ 时, Γ_0 和 c_0 减小, Γ_1 和 c_1 增大, 与图 3-10 类似。

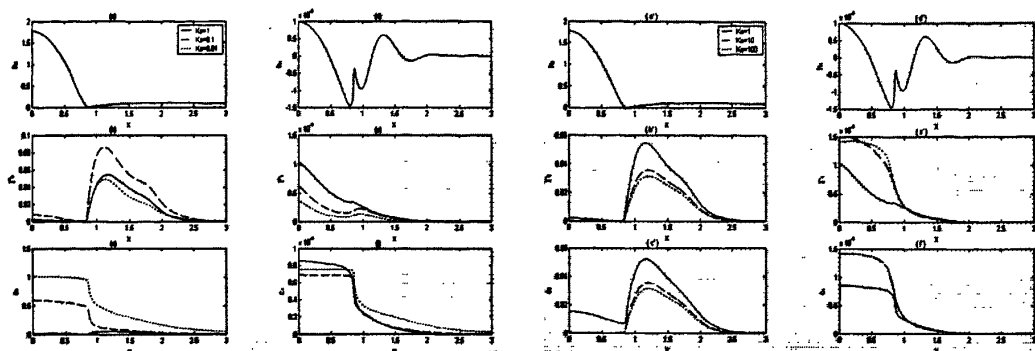


图 3-23 Ks 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 3-24 为 Pe 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $Pe=10$ 、 100 、 1000 。 Pe 的变化对液滴铺展过程没影响。与图 3-11 对比可知, Pe 对 Γ_0 和 c_0 的影响区域不同, 下部局部加热, 主要体现在 $x > 0.8$ 的区域, 即铺展前缘和加热区域的下游; 而等壁温加热, 主要影响 $x=0$ 附近, 即液滴源头区。并且, $Pe=1000$ 时, Γ_0 呈三峰状。随着 Pe 的增大, Γ_1 和 c_1 , 在液滴源头扰动增强, 在铺展前缘扰动减弱。

图 3-25 为 Pe_b 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $Pe_b=10$ 、 100 、 10000 。 Pe_b 的变化对液滴铺展过程没影响。与图 3-12 对比可知, Pe_b 对 Γ_0 和 c_0 的影响, 与 Pe 类似, 下部局部加热, 主要体现在 $x > 0.8$ 以后区域, 而等壁温加热, 主要影响 $x=0$ 附近。随着 Pe_b 的增大, Γ_0 和 c_0 减小, Γ_1 和 c_1 受此影响, 扰动变化相同。

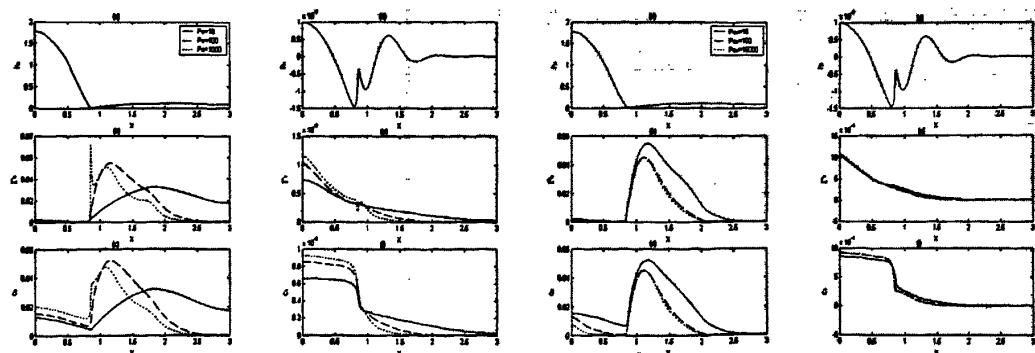


图 3-24 Pe 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 3-25 Pe_b 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 3-26 为 α 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $\alpha=1$ 、 0.9 、 0.7 。 α 决定了热分布的强度, α 从 1 降到 0.7, 通过减小局部换热强度, 降低局部热梯度。当 α 趋向于 0 时, 就

相当于等壁温的情况。随着 α 的减小，液滴铺展范围越来越小，但 h_1 的扰动增大；在液滴铺展前缘处， Γ_0 和 c_0 增大；在 $x=1.2$ 以后的区域， Γ_0 和 c_0 减小。而 Γ_1 和 c_1 扰动的变化，均随 α 的增大而减小，且主要影响区域在 $x < 1$ 范围内。

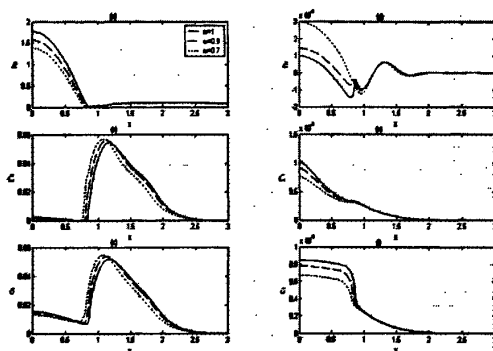


图 3-26 α 对 h 、 Γ 和 c 的影响

3.3.3 上部局部加热

(1) 演化历程

基本参数设置为： $C=0.1$ ， $Re=10$ ， $E=0.001$ ， $D=1$ ， $K=0.1$ ， $Ks=1$ ， $\Sigma=1$ ， $\beta=1$ ， $B_h=1$ ， $Pe=100$ ， $Pe_b=10$ ， $b=0.1$ ， $\alpha=1$ ， $x_0=1$ 。图 3-27 为 h_0 、 Γ_0 、 c_0 、 h_1 、 Γ_1 和 c_1 的演化历程，图 3-28 为 h_0 、 Γ_0 、 c_0 在液滴源头和 h_0 最小值及所在位置随时间的变化。图 3-29 为基态和扰动态下 h 、 Γ 和 c 的对比图，图 3-30 为 h 、 Γ 和 c 的基态和扰动态对比图。

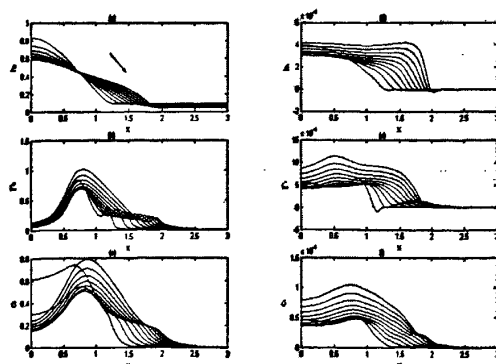


图 3-27 h 、 Γ 、 c 的演化过程 ($t=10$)

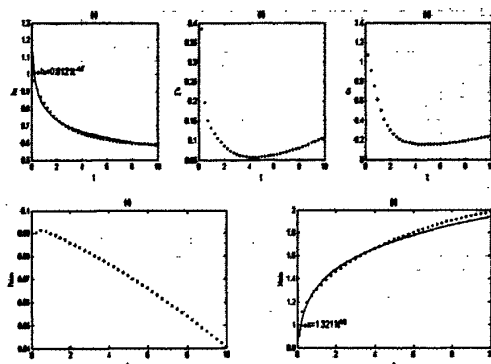


图 3-28 液滴源头 h_0 、 Γ_0 、 c_0 和 h_0 最小值及所在位置随时间的变化 ($t=10$)

对液滴上部气-液界面局部加热， h_0 的变化与恒壁温的情况类似，但是，变化幅度更大，铺展范围更宽，铺展速度更快；液滴源头 h_0 的变化接近于 $t^{-1/7}$ ， x_{\min} 的

变化速度接近于 $t^{1/6}$ ； Γ_0 和 c_0 在液滴源头均先减小后增大，如图 3-28(b),(c) 所示，减小梯度很大，而增大梯度则较小，与液滴下部局部加热的变化相类似； h_1 、 Γ_1 和 c_1 ，在液滴源头都是先减小后增大，在液滴边缘增大。

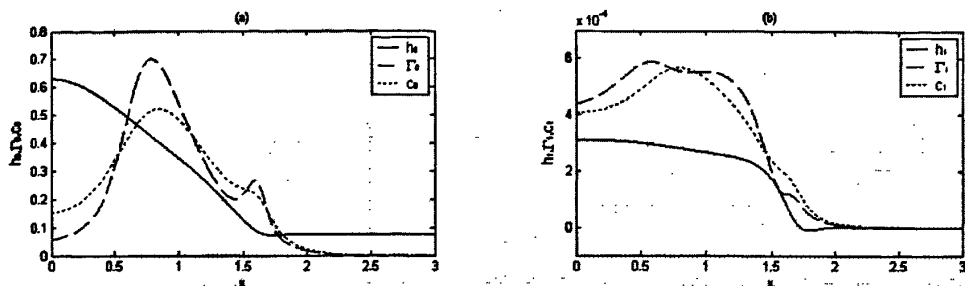


图 3-29 基态和扰动态下 h 、 Γ 和 c 的对比 ($t=5$)

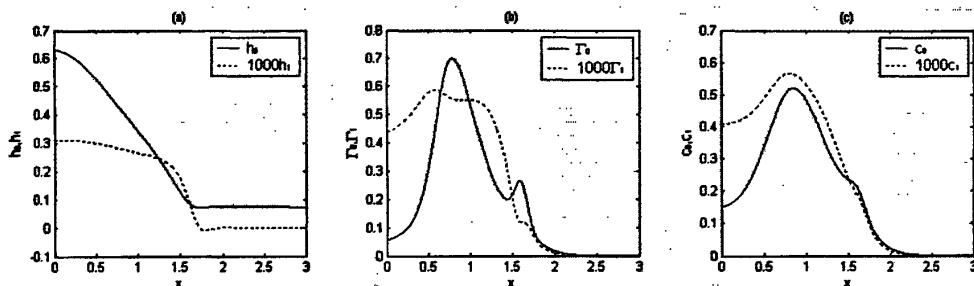


图 3-30 基态和扰动态的对比 ($t=5$)

图 3-29, 3-30 表明，与图 3-5, 3-17 对比可知，上部局部加热时， h_0 、 Γ_0 、 c_0 、 h_1 、 Γ_1 和 c_1 的变化有所不同，表现在： h_0 铺展范围变宽； Γ_0 出现双峰结构(第一峰在加热附近，第二峰在液滴铺展前缘)， c_0 的单峰值出现在加热区； Γ_1 和 c_1 的扰动大于 h_1 ，且 Γ_1 为弱双峰， c_1 为单峰，但其作用范围较宽。

(2) 不同参数的影响规律

图 3-31~图 3-40 为不同参数影响下， h 、 Γ 和 c 的基态和扰动态演化历程图。

图 3-31 为 x_0 对 h 、 Γ 和 c 的影响图， $x_0=1$ 、1.5、2。随着 x_0 的增大，减缓了液滴的铺展过程，也减弱了 Γ_0 和 c_0 的变化幅度， Γ_0 和 c_0 随着 x_0 的增大而减小，而对应的 Γ_1 和 c_1 先减小后增大，同样， Γ_1 和 c_1 的变化幅度也减小。

图 3-32 为 B_h 对 h 、 Γ 和 c 的影响图， $B_h=0.1$ 、1、10。随着 B_h 的增大， h_0 减小，铺展速度加快；当 h_0 接近预置液膜厚度时，相应的 h_1 变化也很小；而 Γ_0 和 c_0 增大。在 $B_h=0.1$ 时，在液滴铺展前缘， Γ_1 和 c_1 扰动骤减；在 $B_h=1$ 时，呈单峰形扰动；而 $B_h=10$ 时，出现凹形，负扰动很明显。

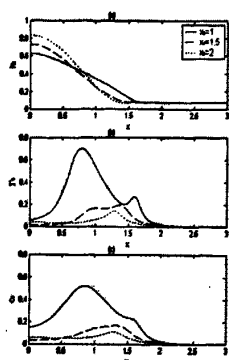
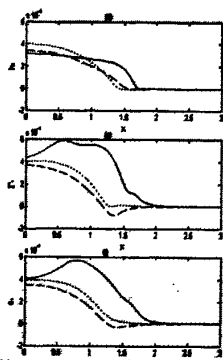

 图 3-31 x_0 对 h 、 Γ 和 c 的影响

 图 3-32 B_A 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 3-33 为 b 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $b=0.1$ 、 0.07 、 0.05 。 b 对 h_0 的影响主要体现在液滴铺展区, 在此区域, 随着 b 的增大, h_0 、 Γ_0 和 c_0 均增大。扰动态下, 对 h_1 的影响主要在铺展前缘; 在前缘上游, Γ_1 和 c_1 减小, 在下游处, Γ_1 和 c_1 出现下尖峰形剧烈的负扰动, 与图 3-20 截然不同。

图 3-34 为 β 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $\beta=0.01$ 、 0.1 、 1 。可溶性系数对液滴铺展过程没有影响。随着 β 的增大, Γ_0 和 c_0 减小, Γ_1 和 c_1 在加热位置出现了先减小后增大的变化。

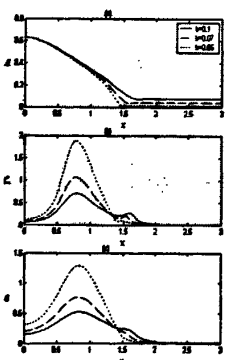
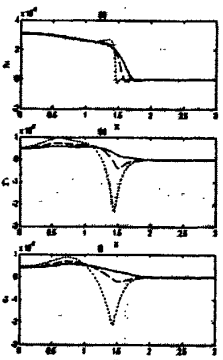

 图 3-33 b 对 h 、 Γ 和 c 的影响

 图 3-34 β 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 3-35 为 E 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $E=0$ 、 0.001 、 0.002 、 -0.001 、 -0.002 。 E 的影响与等壁温情况类似, 蒸发加快铺展过程, 冷凝减缓铺展过程, 不同之处在于, 对于双峰结构, 在蒸发条件下, 随着 E 的增大, 在第一峰位置处, Γ_0 和 c_0 增大, 在第二峰处, Γ_0 和 c_0 减小; 扰动值 Γ_1 和 c_1 也出现类似的变化趋势。

图 3-36 为 Ks 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $Ks=0.01$ 、 0.1 、 1 、 10 、 100 。对比图 3-23 可知, 同样, 上部局部加热时, 液滴的铺展过程不受 Ks 的影响, Ks 对 Γ_0 和 c_0 的影响也相同, 不同点体现在对扰动态的影响: 随着 Ks 的减小, 在 $Ks=0.01\sim1$ 范围内,

下部局部加热时, Γ_1 和 c_1 均减小, 而对于上部局部加热, Γ_1 先增大后减小, c_1 增大; 在 $Ks=1\sim 100$ 范围内, 下部局部加热时, Γ_1 和 c_1 均减小, 而上部局部加热时, Γ_1 和 c_1 均增大。

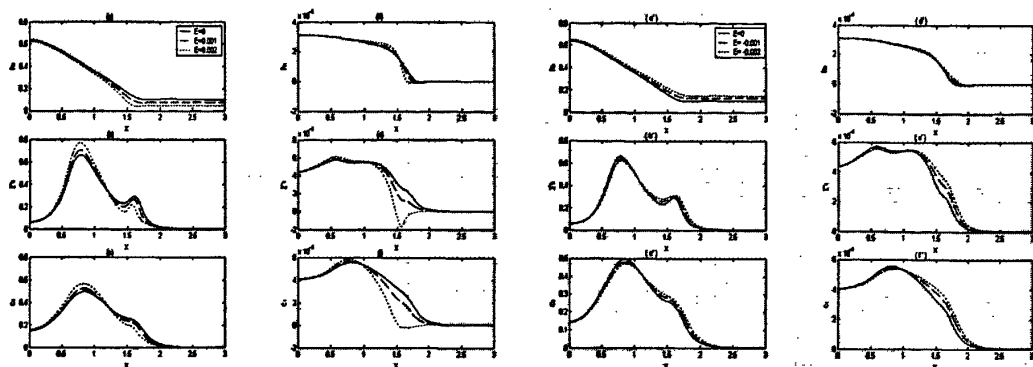


图 3-35 E 对 h 、 Γ 和 c 的影响

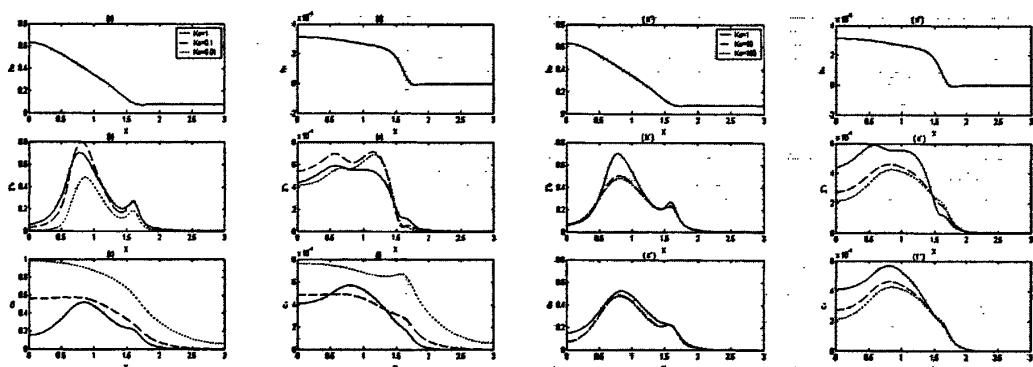


图 3-36 Ks 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 3-37 为 Pe 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $Pe=10$ 、 100 、 1000 。 Pe 的变化对液滴铺展过程没影响。与图 3-24 对比, 随着 Pe 的增大, Γ_0 在两个峰值减小, c_0 也表现出类似的变化; 上部局部加热条件下, Pe 对 Γ_1 和 c_1 的影响明显大于下部局部加热情况, 尤其是 $Pe=1000$ 时, Γ_1 扰动剧烈, 呈波状, 并且出现负扰动。

图 3-38 为 Pe_b 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $Pe_b=10$ 、 100 、 1000 。 Pe_b 的变化对液滴铺展过程没影响。与图 3-25 对比, 随着 Pe_b 的增大, Γ_0 在第一峰值增大, 在第二峰值减小; c_0 逐渐出现第二峰, 且表现出类似的变化。 Pe_b 对 Γ_1 和 c_1 的影响, 上部局部加热比下部局部加热明显, Γ_1 和 c_1 在液滴铺展前缘扰动显著增大。

图 3-39 为 C 对 h 、 Γ 和 c 的影响图, $C=0.001$ 、 0.01 、 0.1 。自由表面存在毛细力时, 液体流动可能受阻碍, 导致表面区域的面积增大, 毛细力使高曲率的结构变成小尺度和光滑形式。在固体壁面上厚度一致的液膜, 毛细力项的存在, 有利于提

高液膜的稳定性，抑制流动的产生，使其保持一致性^[76]。随着 C 的增大， h_0 、 h_1 、 Γ_1 和 c_1 越来越大， Γ_0 和 c_0 越来越小。

图 3-40 为 α 对 h 、 Γ 和 c 的影响图， $\alpha=1$ 、0.5、0.05。与图 3-26 对比可知， α 的影响略有不同：随着 α 的减小，铺展过程加快， h_1 扰动先减小后增大，这与下部局部加热不同。在这里， α 削弱了 Γ_0 和 c_0 的双峰结构，加快了浓度的扩散； Γ_1 和 c_1 随着 α 的降低而减小。

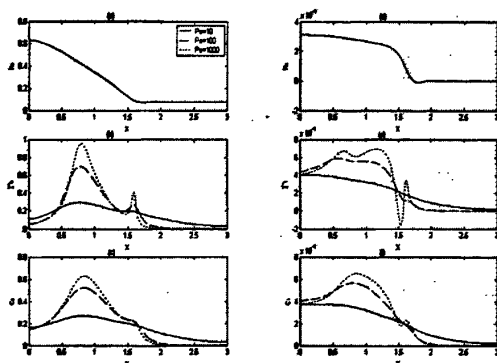


图 3-37 Pe 对 h 、 Γ 和 c 的影响

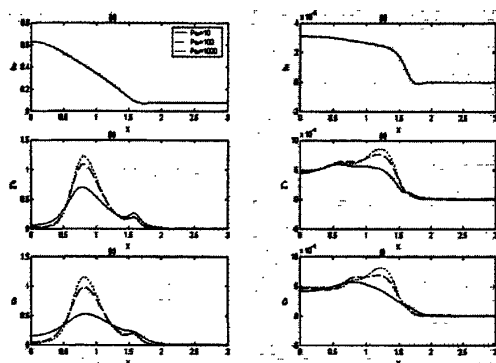


图 3-38 Pe_0 对 h 、 Γ 和 c 的影响

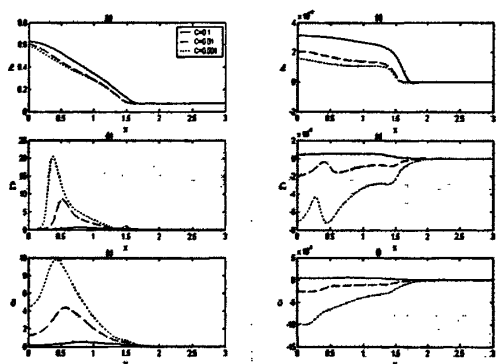


图 3-39 C 对 h 、 Γ 和 c 的影响

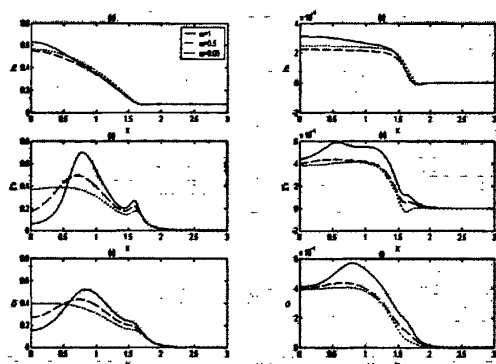


图 3-40 α 对 h 、 Γ 和 c 的影响

3.4 本章小结

本章利用有限元空间离散化分析和 Gear 时间分析法，运用 PDECOL 程序，根据完整的初始和边界条件，在 $B_0 \gg 1$ 和 $B_h = O(1)$ ，以及等壁温和局部加热两种情况下，对恒流量的可溶性活性剂液滴在预置液膜上的铺展历程进行了数值模拟，分别得到了基态和扰动态下，液滴厚度 h 、液滴表面单分子浓度 Γ 和溶液内单分子浓度 c 的演化过程图，以及各种参数对 h 、 Γ 和 c 的影响图。结果表明：

(1)等壁温条件下，基态下，活性剂液滴由高浓度向低浓度方向铺展，在液滴源

头较厚,在液滴铺展前缘形成一个较薄的区域; Γ_0 在液滴源头,沿 x 方向逐渐减小,在铺展前缘呈驼峰状; c_0 整体呈递减趋势。扰动态下,在铺展前缘, h_1 扰动变化明显,沿着铺展方向, Γ_1 和 c_1 减小的梯度越来越小。

(2)下部局部加热条件下,与等壁温情况相比,随着时间的推移, Γ_0 由双驼峰结构逐渐变为单驼峰结构, c_0 由减小状态变为单驼峰结构; h_1 负扰动明显,且在液滴铺展前缘呈波状; Γ_1 除局部加热点不变外,一直减小。

(3)上部局部加热条件下, h_0 的变化与恒壁温的情况类似,但是,变化幅度更大,铺展范围更宽,铺展速度更快; Γ_0 出现双峰结构, c_0 的单峰值出现在加热区; Γ_1 和 c_1 的扰动剧烈,且 Γ_1 为弱双峰, c_1 为单峰。

(4)可溶性系数,吸附系数和贝克莱数的变化对 h_0 和 h_1 没影响,雷诺数的影响不明显;可溶性系数越小,就会提高活性剂溶液的溶解度,增加界面活性剂的总量;吸附系数决定了活性剂浓度在液膜表面和溶液内部达到平衡的速度;气-液界面和溶液内部的贝克莱数,分别决定了液滴表面和溶液内部的扩散程度;液滴因蒸发或冷凝,会产生质量跃变流率,液滴的演化容易受其影响; α 决定了热分布的强度, α 越小,通过减小换热强度,降低局部热梯度;扰动位置越偏离液滴源头,液滴参数的变化越剧烈。这些参数在不同受热情况下,对 h 、 Γ 和 c 的影响不同。

第四章 恒体积可溶性活性剂的铺展特性

4.1 引言

关于恒体积液滴模型的研究, ElSherbini 和 Jacobi^[83,84]分别从实验和理论方面, 研究了具有固定补充质量的活性剂溶液, 当体积有限时, 活性剂液滴在垂直壁面和斜面上的铺展特性, 与固定体积的模型具有一定的相似性; Reznik 和 Yarin^[85]研究了重力和毛细力驱动下, 恒体积的粘性液滴在水平或有倾角的固体壁面上铺展时的接触线的奇异性; Edmonstone 等^[38]分别针对低浓度下的不溶性和可溶性活性剂溶液, 侧重于重力推动下恒体积液滴在斜面上的铺展, 模型中包括重力、Marangoni 力、毛细力和表面扩散的作用, 主要研究了斜面倾角、预置液膜厚度、毛细力数和气-液界面贝克莱数对液滴厚度和液滴表面单分子浓度的影响规律。

前一章主要针对恒流量可溶性液滴进行了模拟, 本章将考虑另一种模型—恒体积可溶性活性剂液滴, 在固体壁面和气-液界面同时存在热效应作用时, 当 $B_h \gg 1$ 和 $B_0 = O(1)$ 条件下的液滴铺展过程, 分析液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度的演化历程和各种影响因素的影响规律。

4.2 初始和边界条件

利用 PDECOL 程序对演化方程组进行数值模拟。

恒体积条件下, 基态的初始条件为:

$$h_0(x, 0) = (1 + b - x^2)[F(1 - x) - F(-1 - x)] + b[F(x - 1) + F(-1 - x)] \quad (4-1)$$

$$\Gamma_0(x, 0) = c_0(x, 0) = (\Gamma_0, c_0)[F(1 - x) - F(-1 - x)] \quad (4-2)$$

根据定义式, 绘制了液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度的初始条件图, 如图 4-1 所示。

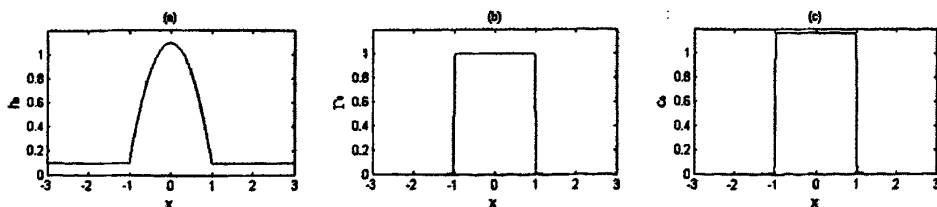


图 4-1 恒体积下液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度的初始条件图

基态的边界条件为:

$$h_0(x_{\max}, t) = h_0(x_{\min}, t) = b \quad (4-3)$$

$$h_{0x}(x_{\max}, t) = h_{0xx}(x_{\max}, t) = 0 \quad (4-4)$$

$$h_{0x}(x_{\min}, t) = h_{0xx}(x_{\min}, t) = 0 \quad (4-5)$$

$$\Gamma_{0x}(x_{\max}, t) = \Gamma_{0x}(x_{\min}, t) = 0 \quad (4-6)$$

$$c_{0x}(x_{\max}, t) = c_{0x}(x_{\min}, t) = 0 \quad (4-7)$$

扰动态的初始和边界条件与恒流量液滴相同，分别为：

$$h_1(x, 0) = \Gamma_1(x, 0) = c_1(x, 0) = 0.001e^{-5x^2} \quad (4-8)$$

$$h_{1x}(0, t) = \Gamma_{1x}(0, t) = c_{1x}(0, t) = 0 \quad (4-9)$$

$$h_{1x}(\infty, t) = \Gamma_{1x}(\infty, t) = c_{1x}(\infty, t) = 0 \quad (4-10)$$

根据基态和扰动态的初始条件和边界条件，在 $B_h \gg 1$ 和 $B_0 = O(1)$ 条件下，对可溶性活性剂的液滴厚度、液滴表面和溶液内单分子浓度的基态和扰动态演化历程进行了数值模拟。

4.3 模拟结果与分析

针对 $B_h \gg 1$ 和 $B_0 = O(1)$ ，即固体壁面导热占主导的条件下，对以下两种不同的受热情况^[63]进行分析：

1) 等壁温、下部局部加热条件下， $\gamma_h = 0$ ；

2) 液滴上部局部加热条件下， $\gamma_h = e^{-\alpha(x-x_0)^2}$ 。

4.3.1 等壁温和下部局部加热

(1) 演化历程

基本参数设置为： $C=0.1$ ， $Re=10$ ， $E=0.001$ ， $D=1$ ， $K=0.1$ ， $Ks=1$ ， $\Sigma=1$ ， $\beta=1$ ， $B_0=1$ ， $Pe=100$ ， $Pe_s=10$ ， $b=0.1$ ， $\alpha=1$ 。图 4-2 为活性剂液滴厚度 h 、液滴表面单分子浓度 Γ 和溶液内单分子浓度 c 的演化过程图。由于液滴受热蒸发，蒸汽分子的逃逸或脱离则导致液体流量有所减小，同时，伴随液滴的铺展过程。因此，液膜厚度沿流动长度不断减小，与之对应的传热热阻也不断减小，有利于增强流体与固体壁面间的换热。基态下，如图 4-3 所示，液滴最大厚度值逐渐减小，变化趋势接近于 $t^{-1/11}$ ，最小厚度值呈线性递减趋势，所在位置 x_{\min} 接近于 $t^{1/11}$ 变化，不

断向四周铺展，且铺展速度越来越慢。在 Γ_0 的演化历程中，在液滴铺展前缘处，两侧各出现一单峰变化，而 c_0 的变化类似于 h_0 。随着时间的推移， Γ_0 四周的驼峰越来越小， c_0 在液滴铺展前缘减小梯度变大。扰动态下， h_1 变化类似于 h_0 ，而 Γ_1 和 c_1 在初始时期，出现弱双峰结构，随着时间的推移，其双峰逐渐减弱，直至各处扰动相同。

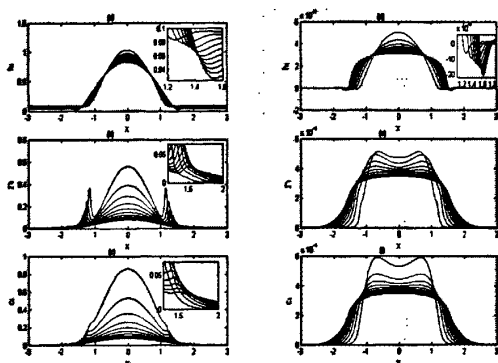
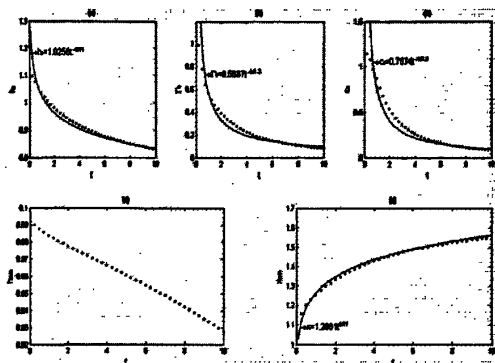
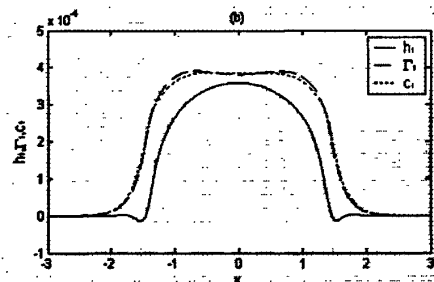
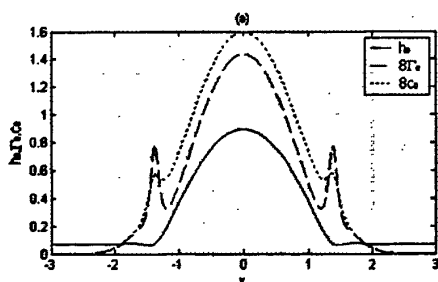
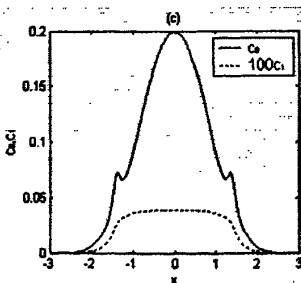
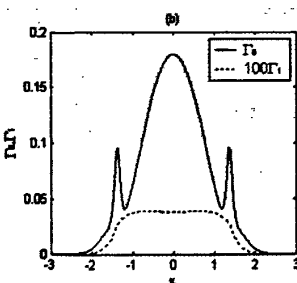
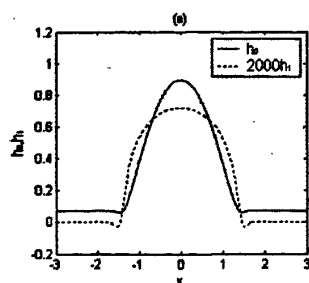

 图 4-2 h 、 Γ 、 c 的演化过程 ($t=10$)

 图 4-3 液滴源头 h_0 、 Γ_0 、 c_0 和 h_0 最小值及所在位置随时间的变化 ($t=10$)

 图 4-4 基态和扰动态下 h 、 Γ 和 c 的对比 ($t=5$)

 图 4-5 基态和扰动态对比 ($t=5$)

图 4-4a 表明，基态下，液滴厚度 h_0 达到峰值时，液滴表面单分子浓度 Γ_0 和溶液内单分子浓度 c_0 也达到最大值。在液滴铺展前缘， Γ_0 和 c_0 再次达到极值，并且在

此区域，浓度梯度较大。图 4-4b 为扰动态下，液滴厚度 h_1 、液滴表面单分子浓度 Γ_1 和溶液内单分子浓度 c_1 的对比，在液滴中心区域， h_1 、 Γ_1 和 c_1 数量级相同，扰动影响也类似；但在铺展前缘， h_1 开始出现负扰动， Γ_1 和 c_1 也开始逐渐减小。图 4-5 表明，扰动态变化和基态变化具有同步性。

(2) 不同参数的影响规律

在这里，给出了预置液膜与液滴的厚度比、可溶性系数、蒸发数、吸附系数和贝克莱数对液滴厚度 h 、液滴表面单分子浓度 Γ 和溶液内单分子浓度 c 的影响规律。保持其它参数不变，改变其中的一个参数值。如图 4-7，图 4-9~4-11 所示，表明可溶性系数、吸附系数和贝克莱数对基态和扰动态下的液滴厚度都没有影响。

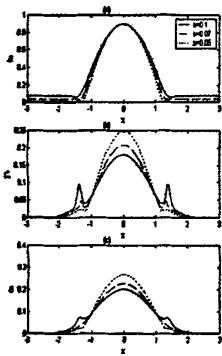


图 4-6 b 对 h 、 Γ 和 c 的影响

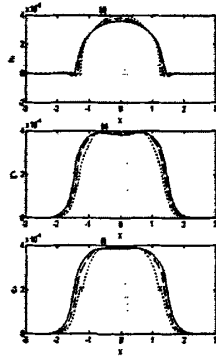


图 4-7 β 对 h 、 Γ 和 c 的影响

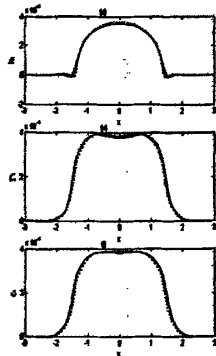
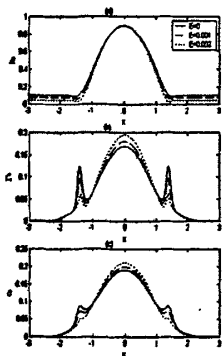


图 4-8 E 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 4-6 中， $b=0.1$ 、 0.07 、 0.05 ， h 、 Γ 和 c 的对比。预置液膜厚度的减小，减缓了铺展过程和铺展范围。随着 b 的减小， Γ_0 和 c_0 在液滴中心区域显著增大，在液滴铺展前缘显著减小； h_1 、 Γ_1 和 c_1 在中间区域越来越大，在铺展前缘越来越小。

图 4-7 中， $\beta=0.1$ 、 1 和 10 时， h 、 Γ 和 c 的对比。随着 β 的增大， Γ_0 、 c_0 、 Γ_1 和 c_1 均逐渐减小，且 Γ_0 在铺展前缘的双峰也大大降低。

图 4-8 中, $E=0, 0.001, 0.002, -0.001, -0.002$ 。蒸发条件下, 随着 E 的增大, h_0 在液滴中心区稍显增加, 在液滴铺展前缘处则明显减小; Γ_0 和 c_0 在液滴中心区明显提高, 在前缘处逐渐减小; h_1 、 Γ_1 和 c_1 遵循类似的变化规律。冷凝条件下, 与恒流量的情况一致, 正好与蒸发条件下相反。

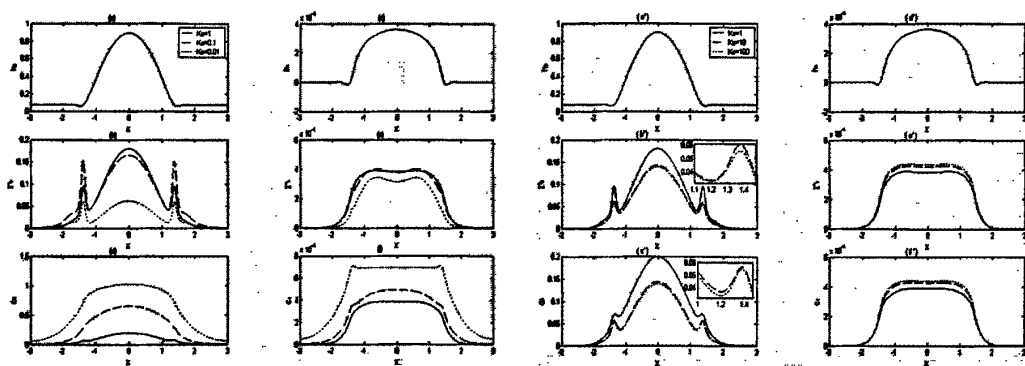


图 4-9 K_s 对 h 、 Γ 和 c 的影响

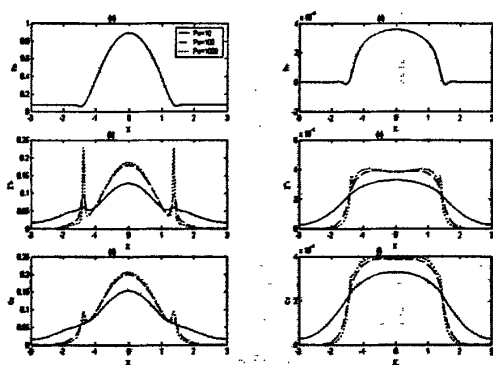


图 4-10 Pe 对 h 、 Γ 和 c 的影响

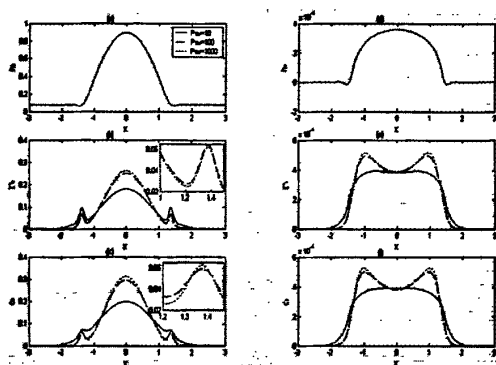


图 4-11 Pe_b 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 4-9 中, $K_s=0.01, 0.1, 1, 10, 100$ 。当 $K_s \geq 1$ 时, 随着 K_s 的增大, Γ_0 和 c_0 逐渐减小, Γ_1 和 c_1 逐渐增大; 当 $K_s \leq 1$ 时, 随着 K_s 的减小, 在液滴中心和边缘区域, Γ_0 和 Γ_1 逐渐减小, 而在铺展前缘的第二峰区, Γ_0 先增大后减小, Γ_1 则减小; c_0 和 c_1 均逐渐增大。

图 4-10 中, $Pe=10, 100, 1000$ 时。随着 Pe 的增大, 在液滴中心区, Γ_0 和 c_0 逐渐增大; 而 Γ_0 在铺展前缘的第二峰值区, 该峰值显著增大, 尤其 $Pe=1000$ 时, 甚至超过了液滴中心区的浓度; 而 c_0 也出现了第二峰区; Γ_1 和 c_1 在液滴中心区扰动增大, 在铺展前缘减小。

图 4-11 中, $Pe_b=10, 100, 1000$ 时。与 Pe 的影响不同, 随着 Pe_b 的增大, 在液滴中心区, Γ_0 和 c_0 增大, 而在第二峰值区, Γ_0 和 c_0 减小; 且在液滴中心区, Γ_1 和 c_1

均出现两峰结构的扰动。

4.3.2 上部局部加热

(1) 演化历程

基本参数设置为: $C=0.1$, $Re=10$, $E=0.001$, $D=1$, $K=0.1$, $K_s=1$, $\Sigma=1$, $\beta=1$, $B_0=1$, $Pe=100$, $Pe_b=10$, $b=0.1$, $\alpha=1$, $x_0=1$ 。

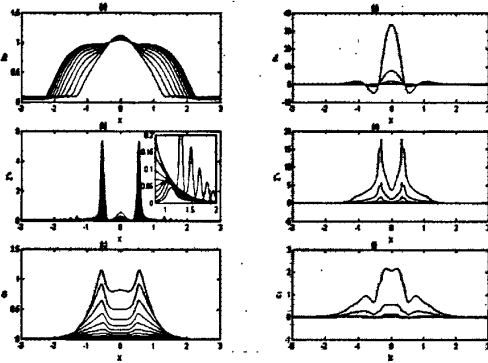


图 4-12 h 、 Γ 、 c 的演化过程($t=10$)

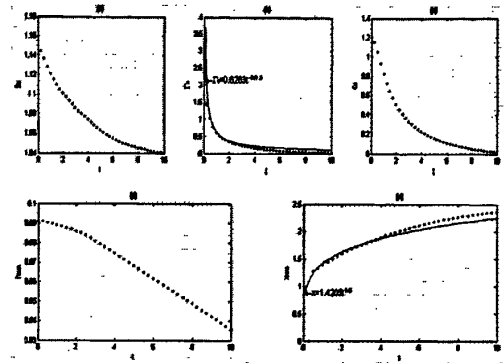


图 4-13 液滴源头 h_0 、 Γ_0 、 c_0 和 h_0 最小值及所在位置随时间的变化($t=10$)

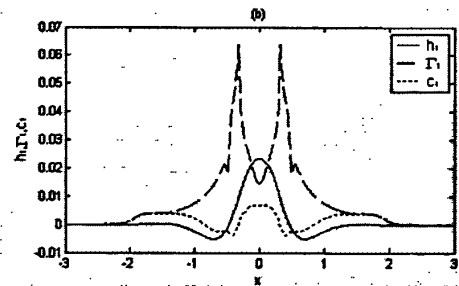
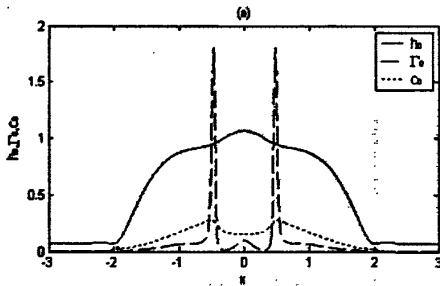


图 4-14 基态和扰动态下 h 、 Γ 和 c 的对比($t=5$)

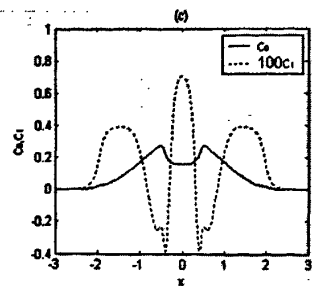
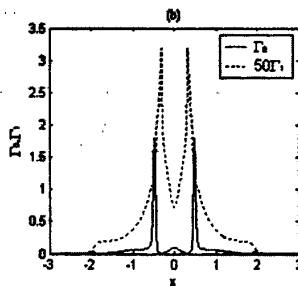
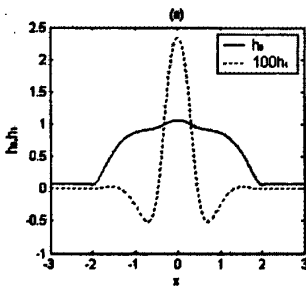


图 4-15 基态和扰动态的对比($t=5$)

图 4-12, 4-13 表明, 随着时间的推移, 基态下, 液滴不断向四周铺展, 液滴厚

度在中间区域越来越小,铺展速度越来越慢;中心处的 Γ_0 接近于 $t^{-1/3}$;在液滴铺展过程中, Γ_0 的变化呈现三峰区结构,其中,中心两侧的双峰值远大于中心处的 Γ_0 ,并在铺展前缘,也引起了多个小峰区(图 4-12b 中放大图); c_0 的变化呈现双峰结构; Γ_1 呈双峰结构; c_1 呈平缓的三峰区结构,与 Γ_0 的结构恰好相反。

图 4-14,基态下,液滴在中心区, h_0 最大,而 Γ_0 较小, c_0 呈凹形变化,为一极小值;当液滴沿 x 方向铺展, h_0 减小的过程中, Γ_0 和 c_0 分别出现了大峰值区,而 $\Gamma_0 > c_0$ 之后, Γ_0 和 c_0 逐渐减小,伴随 h_0 的减小, Γ_0 和 c_0 逐渐减为 0。扰动态下, Γ_1 和 c_1 均出现负扰动;在液滴中心区,当 h_1 和 c_1 达到极值时, Γ_1 达到极小值;而在 h_1 和 c_1 达到极小值时, Γ_1 达到极大值。

图 4-15 表明, Γ_0 和 Γ_1 的变化趋势类似,在液滴中心两侧均呈尖峰状;而 c_1 在液滴铺展前缘扰动剧烈,呈驼峰状。

(2) 不同参数的影响规律

图 4-16~图 4-25 为不同参数影响下的 h 、 Γ 和 c 的基态和扰动态图,基本参数的设置不变。图 4-17,图 4-19 和图 4-21 表明,可溶性系数、吸附系数和溶液内部的贝克莱数对铺展过程及其扰动量 h_1 都没有影响。

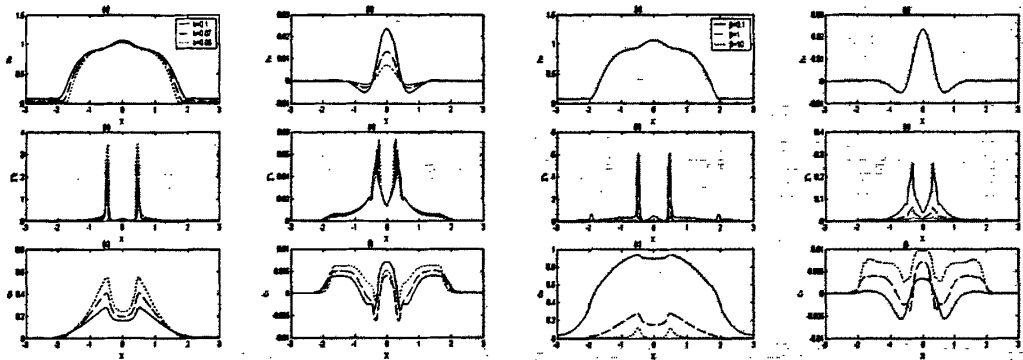


图 4-16 b 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 4-17 β 对 h 、 Γ 和 c 的影响

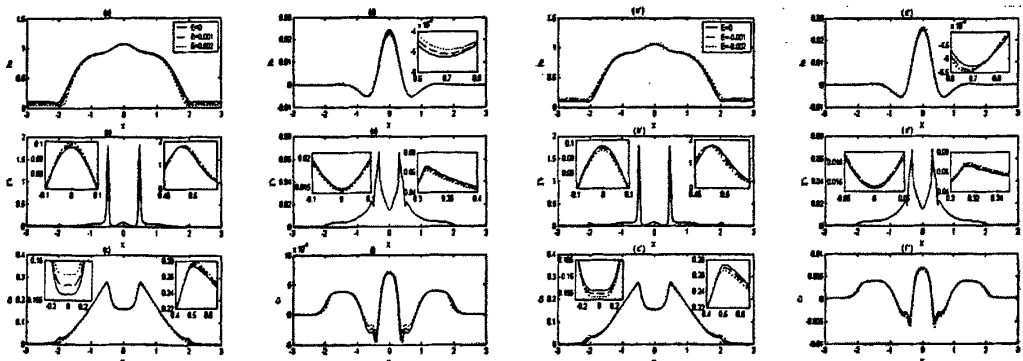


图 4-18 E 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 4-16 中, $b=0.1$ 、 0.07 、 0.05 。与图 4-6 对比可知, Γ_0 和 c_0 两侧均出现尖峰, 但变化趋势不同, 上部局部加热条件下, Γ_0 和 c_0 随着 b 的减小而增大; 与等壁温和下部局部加热条件下相比, h_1 的变化也相反; 而 Γ_1 在中心两侧呈尖峰, c_1 呈三峰状, 且随着 b 的减小, Γ_1 和 c_1 在中心区先减小后增大, 在两侧均增大。

图 4-17 中, $\beta=0.1$ 、 1 、 10 。与图 4-7 相比, 随着 β 的增大, 上部局部加热条件下, Γ_0 、 Γ_1 和 c_0 均减小, 与等壁温及下部局部加热的情况相同; 但 c_1 的变化恰好相反, 随 β 的增大而增大。

图 4-18 中, $E=0$ 、 0.001 、 0.002 、 -0.001 、 -0.002 。与图 4-8 对比, 蒸发条件下, 随着蒸发数的增大, 位于 $-0.5 < x < 0.5$ 区域, 即 Γ_0 和 c_0 尖峰前侧, Γ_0 和 c_0 减小; 当 $x < -0.5$ 和 $x > 0.5$ 时, Γ_0 和 c_0 增大。扰动条件下, 蒸发数越大, h_1 和 Γ_1 在液滴中心区和最外缘减小, 两者间的区域增大; c_1 在液滴接近预置液膜处减小, 其它区域则增大。同样, 冷凝条件下, 依旧与蒸发条件下恰好相反。

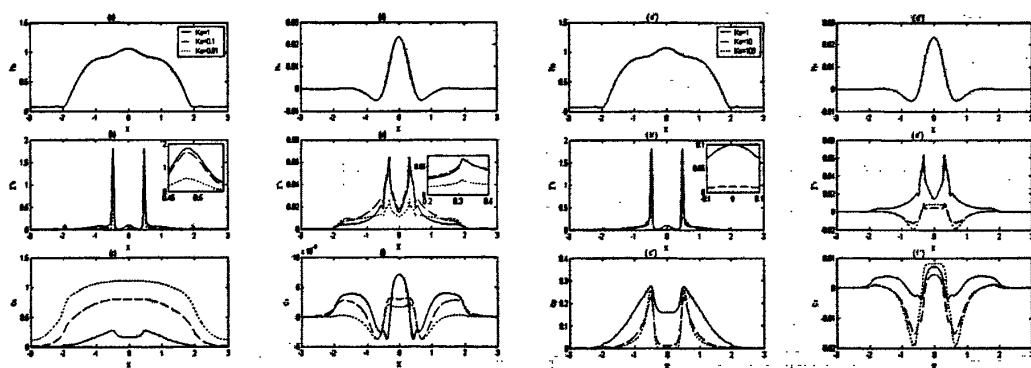


图 4-19 K_s 对 h 、 Γ 和 c 的影响

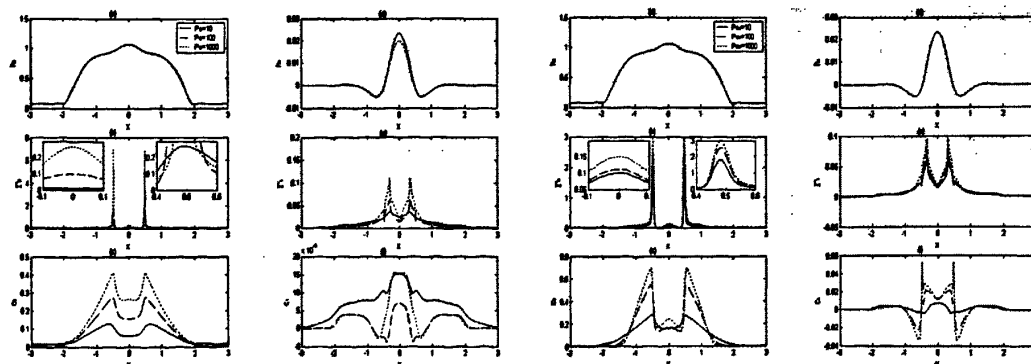


图 4-20 Pe 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 4-21 Pe_s 对 h 、 Γ 和 c 的影响

图 4-19 中, $K_s=0.01$ 、 0.1 、 1 、 10 、 100 。当 $K_s \leq 1$ 时, 随着 K_s 的减小, Γ_0 和 c_1 逐渐减小; c_0 增大; Γ_1 在液滴铺展前缘增大, 其它区域先增大后减小。当 $K_s \geq 1$ 时,

随着 Ks 的增大, Γ_0 在中间、陡峰和液滴铺展前缘区减小, 在陡峰向铺展前缘的过渡区增大; c_0 在液滴中心区和铺展前缘增大, 在两者间的区域先减小后增大; Γ_1 和 c_1 在液滴中心区先减小后增大, 其它区域减小。

图 4-20 中, $Pe=10$ 、100 和 1000。与图 4-10 相比, Γ_0 和 c_0 的变化相似, 但上部局部加热情况下, Γ_0 和 c_0 两侧峰值很明显, 均有大幅度的增长。 Γ_1 在 $-1 < x < 1$ 范围内变化明显, 随着 Pe 的增大而增大; c_1 在 $-2 < x < 2$ 范围内变化明显。

图 4-21 中, $Pe_b=10$ 、100 和 1000。随着 Pe_b 的增大, Γ_0 、 c_0 、 Γ_1 和 c_1 在液滴中心和双峰区均增大, 在液滴铺展前缘减小, c_1 在 $Pe_b=1000$ 时, 无论是正扰动还是负扰动, 变化都很剧烈。

表征换热强度的 α , 对 h 、 Γ 和 c 没有影响; 而雷诺数几乎没影响, 变化很小, 图省略。

4.4 本章小结

本章对 $B_h \gg 1$ 和 $B_0 = O(1)$ 及不同加热情况下, 恒体积的可溶性活性剂液滴的铺展历程进行了模拟, 分别得到液滴厚度 h 、液滴表面单分子浓度 Γ 和溶液内单分子浓度 c 的演化过程图, 以及各种参数对 h 、 Γ 和 c 的影响图。结果表明:

(1) 等壁温和下部局部加热条件下, 液膜厚度沿流动长度不断减小, Γ_0 在液滴铺展前缘处, 两侧各出现一单峰变化, 而 c_0 的变化类似于 h_0 。随着时间的推移, Γ_0 四周的驼峰越来越小; c_0 在液滴铺展前缘减小梯度变大; h_1 变化类似于 h_0 ; 而 Γ_1 和 c_1 在初始时期, 出现弱双峰结构, 随着时间的推移, 其双峰逐渐减弱, 直至各处扰动相同。

(2) 上部局部加热条件下, 随着时间的推移, 基态下, 液滴不断向四周铺展, 液滴厚度在中间区域越来越小, 铺展速度越来越慢; Γ_0 变化呈现三峰区结构, 其中, 中心两侧的双峰值远大于中心处的 Γ_0 , 并在铺展前缘, 也引起了多个小峰区; c_0 和 Γ_1 均呈双峰结构; c_1 呈平缓的三峰区结构, 与 Γ_0 的结构恰好相反。

(3) 不同加热条件下, 预置液膜与液滴的厚度比、可溶性系数、蒸发数、吸附系数和贝克莱数对 h 、 Γ 和 c 的影响范围和变化趋势都不同。

第五章 结 论

本文针对固体壁面和气—液界面同时存在热效应作用下,可溶性活性剂液滴在预置液膜上的铺展情况,进行了深入的理论研究和分析,得到了以下主要结论:

(1)根据固体壁面和气—液界面同时存在热效应作用时,可溶性活性剂液滴在预置液膜上铺展过程的实际情况,建立了理论模型:分析液膜与预置液膜间的质量传递、热量传递和吸附动力学特性,即考虑在气—液界面、溶液内部存在的单分子的吸附和解吸附过程,据此给出了质量传递、热量传递和浓度传递的动力学过程方程,并给出了完整的边界条件。

(2)通过无量纲化和数量级简化,得到其边界层模型,推导出液滴厚度、液滴表面单分子浓度和溶液内单分子浓度的基态和扰动态的演化方程组,为模拟可溶性活性剂的铺展特性提供了四种模型,四种模型的不同是由气—液界面毕渥数和固体壁面毕渥数的差异造成的。

(3)利用有限元空间离散化分析和 Gear 时间分析法,运用 PDECOL 程序,根据完整的初始和边界条件,在 $B_0 \gg 1$ 和 $B_h = O(1)$, 以及等壁温和局部加热两种情况下,对恒流量的可溶性活性剂液滴在预置液膜上的铺展历程进行了数值模拟,分别得到了基态和扰动态下,液滴厚度 h 、液滴表面单分子浓度 Γ 和溶液内单分子浓度 c 的演化过程图,以及各种参数对 h 、 Γ 和 c 的影响图。结果表明:

1) 等壁温条件下,基态下,活性剂液滴由高浓度向低浓度方向铺展,在液滴源头较厚,在液滴铺展前缘形成一个较薄的区域; Γ_0 在液滴源头,沿 x 方向逐渐减小,在铺展前缘呈驼峰状; c_0 整体呈递减趋势。扰动态下,在铺展前缘, h_1 扰动变化明显,沿着铺展方向, Γ_1 和 c_1 减小的梯度越来越小。

2) 下部局部加热条件下,与等壁温情况相比,随着时间的推移, Γ_0 由双驼峰结构逐渐变为单驼峰结构, c_0 由减小状态变为单驼峰结构; h_1 负扰动明显,且在液滴铺展前缘呈波状; Γ_1 除局部加热点不变外,一直减小。

3) 上部局部加热条件下, h_0 的变化与等壁温的情况类似,但是,变化幅度更大,铺展范围更宽,铺展速度更快; Γ_0 出现双峰结构, c_0 的单峰值出现在加热区; Γ_1 和 c_1 的扰动剧烈,且 Γ_1 为弱双峰, c_1 为单峰。

4) 可溶性系数,吸附系数和贝克莱数的变化对 h_0 和 h_1 没影响,雷诺数的影响不明显;可溶性系数越小,就会提高活性剂溶液的溶解度,增加界面活性剂的总量;吸附系数决定了活性剂浓度在液膜表面和溶液内部达到平衡的速度;气—液界面和溶液内部的贝克莱数,分别决定了液滴表面和溶液内部的扩散程度;液滴因蒸发或

冷凝,会产生质量跃变流率,液滴的演化容易其影响; α 决定了热分布的强度, α 越小,通过减小换热强度,降低局部热梯度;扰动位置越偏离液滴源头,液滴参数的变化越剧烈。这些参数在不同受热情况下,对 h 、 Γ 和 c 的影响不同。

(4)对 $B_h \gg 1$ 和 $B_0 = O(1)$ 及不同加热情况下,恒体积的可溶性活性剂液滴的铺展历程进行了模拟,分别得到液滴厚度 h 、液滴表面单分子浓度 Γ 和溶液内单分子浓度 c 的演化过程图,以及各种参数对 h 、 Γ 和 c 的影响图。结果表明:

1) 等壁温和下部局部加热条件下,液膜厚度沿流动长度不断减小, Γ_0 在液滴铺展前缘处,两侧各出现一单峰变化,而 c_0 的变化类似于 h_0 。随着时间的推移, Γ_0 四周的驼峰越来越小; c_0 在液滴铺展前缘减小梯度变大; h_1 变化类似于 h_0 ;而 Γ_1 和 c_1 在初始时期,出现弱双峰结构,随着时间的推移,其双峰逐渐减弱,直至各处扰动相同。

2) 上部局部加热条件下,随着时间的推移,基态下,液滴不断向四周铺展,液滴厚度在中间区域越来越小,铺展速度越来越慢; Γ_0 变化呈现三峰区结构,其中,中心两侧的双峰值远大于中心处的 Γ_0 ,并在铺展前缘,也引起了多个小峰区; c_0 和 Γ_1 均呈双峰结构; c_1 呈平缓的三峰区结构,与 Γ_0 的结构恰好相反。

3) 不同加热条件下,预置液膜与液滴的厚度比、可溶性系数、蒸发数、吸附系数和贝克莱数对 h 、 Γ 和 c 的影响范围和变化趋势都不同。

本文通过理论分析,获得了固体壁面和气-液界面同时存在热效应作用下,可溶性活性剂液滴在预置液膜上铺展特性有了新的认识,但活性剂液滴在预置液膜上铺展特性的研究是一项涉及领域很广,学科交叉,意义重大而难点较多的研究课题,因此,仍然有许多研究内容值得深入和完善。例如,活性剂在高浓度下,当超过临界胶束浓度时,表面活性剂能够吸附在各种表面上,在大量的溶液中缔合并形成胶束结构,在热效应存在下,活性剂液滴/膜的铺展特性必然发生改变,可进一步完善活性剂液滴/膜的铺展特性。

活性剂液滴的铺展具有三维特征,并且具有强烈的非线性特性,本文以二维液滴作为研究对象,采用线性理论研究活性剂液滴铺展特性,这与实际情况具有一定的偏差,随着现代测量技术、计算机数值模拟方法和应用数学与力学理论水平的不断提高,采用何种非线性理论或方法研究液滴铺展特性,并在控制方程中不断丰富与实际工程相接近的边界条件,这是非常值得关注的。

另外,本文仅研究了活性剂液滴的铺展特性,未涉及液滴的稳定性研究。深入研究其稳定性,更有利于拓展其应用领域,值得深入探讨。

参 考 文 献

- [1] 齐复东, 贾树本, 马义伟. 电站凝汽设备和冷却系统. 北京: 水利电力出版社, 1990. 28~23
- [2] 施林耐尔 E U 主编, 马庆芳, 马重芳主译. 换热器设计手册, 第二卷, 流体力学与传热学. 北京: 机械工业出版社, 1989. 49~51
- [3] 罗森诺 W M 等主编, 李荫亭等译. 传热学手册, 下册. 北京: 科学出版社, 1985. 17~26
- [4] Ligrani P M, Gong R J, Cuthrell M, et al. Bulk flow pulsations and film cooling-I Injectant behavior. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1996, 39(11): 2271~2282
- [5] Kim B. Heat and mass transfer in a falling film absorber of ammonia-water absorption system. *Heat transfer engineering*, 1998, 19(3): 53~63
- [6] Alhusseini A A, Tuzla K, Chen J C. Falling film evaporation of single component liquids. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1998, 41(12): 1623~1632
- [7] 郑体宽. 热力发电厂. 北京: 中国电力出版社, 2001. 48~52
- [8] 阎维平, 刘忠, 王春波. 电站燃煤锅炉石灰石湿法烟气脱硫装置运行预控制. 北京: 中国电力出版社, 2005. 6~8
- [9] Grossman G. Simultaneous heat and mass transfer in film absorption under laminar flow. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1983, 26(3): 357~371
- [10] 戴干策编. 化学工程基础: 流体流动、传热及传质. 北京: 中国石化出版社, 1991. 25~32
- [11] 符锡铨. 运载火箭液氢液氧低温推进剂加注技术. *低温工程*, 1995, (6): 1~8
- [12] 颜肖慈, 罗明道编著. 界面化学. 北京: 化学工业出版社, 2004. 24~46
- [13] 顾惕人等编著. 表面化学. 北京: 科学出版社, 1994. 35~37
- [14] 德鲁 迈尔斯著, 吴大诚等译. 表面、界面和胶体-原理及应用. 北京: 化学工业出版社, 2004. 16
- [15] 姜兆华, 孙德智, 邵光杰主编. 应用表面化学与技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002. 198~221
- [16] 王世荣, 李祥高, 刘东志编著. 表面活性剂化学. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1~12
- [17] 刘彩娟. 表面活性剂的应用与发展. *河北化工*, 2007, 30(4): 20~21
- [18] Troian S M, Wu X L, Safran S A. Fingering instability in thin wetting films. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, 62: 1496

- [19] Matar O K, Troian S M. The development of transient fingering patterns during the spreading of surfactant coated films. *Phys. Fluids A.*, 1999, 11: 3232~3246
- [20] Chaur-Kie Lin, Chi-Chuan Hwang, Wu-Yih Uen. A Nonlinear Rupture Theory of Thin Liquid Films with Soluble Surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 231: 379~393
- [21] Golovin A A, Rubinstein B Y, Pismen L M. Effect of van der Waals Interactions on the Fingering Instability of Thermally Driven Thin Wetting Films. *Langmuir*, 2001, 17: 3930~3936
- [22] Matar O K, Craster R V, Warner M R E. Surfactant transport on highly viscous surface films. *Journal of Fluid Mechanics*, 2002, 466: 85~111
- [23] Cachile M, Schneemlich M, Hamraoui A, et al. Films driven by surface tension gradients. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2002, 96: 59~71
- [24] Afsar-Siddiqui A B, Luckham P F, Matar O K. The spreading of surfactant solutions on thin liquid films. *Advances in Colloid Interface Science*, 2003, 106: 183~236
- [25] Afsar-Siddiqui A B, Luckham P F, Matar O K. Unstable spreading of an anionic surfactant on liquid films. Part I: Sparingly soluble surfactant. *Langmuir*, 2003, 19: 696
- [26] Afsar-Siddiqui A B, Luckham P F, Matar O K. Unstable spreading of an anionic surfactant on liquid films. Part II: Highly soluble surfactant. *Langmuir*, 2003, 19: 703
- [27] Hamraoui A, Cachile M, Poulard C, et al. Fingering phenomena during spreading of surfactant solutions. *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, 250: 215~221
- [28] Darhuber A A, Troian S M. Marangoni driven structures in thin film flows. *Physics of Fluids*, 2003, 15(9): S9
- [29] 牛明芬, 郭书海, 李风梅, 等. 稠油污染土壤的生物修复应用研究. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2006, 22(6): 968~971
- [30] 战佩英, 娄琦, 吴昊, 等. 表面活性剂的应用. *通化师范学院学报*, 2003, 22(3): 235~239
- [31] 舒成强编译. 用生物表面活性剂提高采收率的试验研究. *国外油田工程*, 2005, 21(5): 1~5
- [32] 沈平平. 大幅度提高石油采收率的基础研究(2003-2004 年). 北京: 石油工业出版社, 2004

- [33] 孙玉柱. 乳状液膜分离技术的研究进展. 湿法冶金, 2005, 12(4): 10~17
- [34] Afsar-Siddiqui A B, Luckham P F, Matar O K. Dewetting behavior of aqueous cationic surfactant solutions on liquid films. *Langmuir*, 2004, 20: 7575~7582
- [35] Warner M R E, Craster R V, Matar O K. Pattern formation in thin liquid films with charged surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 268: 448~463
- [36] Warner M R E, Craster R V, Matar O K. Unstable van de Waals driven line rupture in Marangoni driven thin viscous films. *Physics of Fluids*, 2002, 14(5): 1642~1654
- [37] Zhang Y L, Craster R V, Matar O K. Surfactant driven flow overlying a hydrophobic epithelium: film rupture in the presence of slip. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 264: 160~175
- [38] Edmonstone B D, Matar O K, Craster R V. Surfactant-induced fingering phenomena in thin film flow down an inclined plane. *Physica D-Nonlinear Phenomena*, 2005, 209: 62~79
- [39] Edmonstone B D, Matar O K, Craster R V. Surfactant-induced fingering phenomena beyond the critical micelle concentration. *Journal of Fluid Mechanics*, 2006, 564: 105~138
- [40] Cachile M, Albisu G, Calvo A, et al. Contact-line instabilities in liquids spreading on solid substrates. *Physica A.*, 2003, 329: 7~13
- [41] Santanu Paria, Khilar Kartic C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, 110: 75~95
- [42] Salima Rafai, Daniel Bonn. Spreading of non-Newtonian fluids and surfactant solutions on solid surfaces. *Physica A.*, 2005, 358: 58~67
- [43] Khellil Sefiane. The coupling between evaporation and adsorbed surfactant accumulation and its effect on the wetting and spreading behaviour of volatile drops on a hot surface. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006, 51: 238~252
- [44] Lee K S, Starov V M. Spreading of surfactant solutions over thin aqueous layers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314: 631~642
- [45] Adler J, Sowerby L. Shallow three-dimensional flows with variable surface tension. *J. Fluid Mech.*, 1970, 42: 549~559
- [46] Davis S H, Liu A-K, Sealy G R. Motion driven by surface-tension gradients in a tube lining. *J. Fluid Mech.*, 1974, 62: 737~751

- [47] Borgas M S, Grotberg J B. Monolayer flow on a thin film. *J. Fluid Mech.*, 1988, 193: 151~170
- [48] Jensena O E, Grotberg J B. The spreading of heat or solluble surfactant along a thin liquid film. *Phys. Fluids A.*, 1993, 5(1): 58~68
- [49] Fischer B J, Troian S M. Thinning and disturbance growth in liquid films mobilized by continuous surfactant delivery. *Physics of Fluids*, 2003, 15(12): 3837~3845
- [50] Jensen O E, Naire S. The spreading and stability of a surfactant-laden drop on a pretwettted substrate. *Journal of Fluid Mechanics*, 2005, (1): 1~20
- [51] Matar O K, Craster R V. Numerical simulations of fingering instabilities in surfactant-driven thin films. *Physics of Fluids*, 2006, 18: 1~12
- [52] Edmonstone B D, Matar O K, Craster R V. A note on the coating of an inclined plane in the presence of soluble surfactant. *J. Colloid and Interface Science*, 2006, 293: 222~229
- [53] Edmonstone B D, Matar O K. Simultaneous thermal and surfactant-induced Marangoni effects in thin liquid films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 274: 183~199
- [54] 王海波, 刘德山, 李艳梅. 油 / 水 / 表面活性剂所组成分散体系的数学模型. *高等学校化学学报*, 2004, 25(4): 746~748
- [55] 王海波, 刘德山, 李艳梅. 表面活性剂对分散体系粘度影响的特殊性. *高等学校化学学报*, 2005, 26(4): 737~741
- [56] 沙勇, 成弘, 袁希钢, 等. 伴有 Marangoni 效应的传质动力学. *化工学报*, 2003, 54(11): 1518~1523
- [57] 沙勇, 成弘, 余国琮. 质量、热量传递过程中的 Marangoni 效应. *化学进展*, 2003, 15(1): 9~17
- [58] 周超凡, 余黎明, 曾爱武, 等. 气液界面 Marangoni 效应对传质系数的影响. *高校化学工程学报*, 2005, 19(4): 433~437
- [59] 张锋, 赵贤广, 耿皎, 等. Marangoni 效应与降膜传递过程. *南京工业大学学报*, 2006, 28(1): 93~99
- [60] 朱谱新. 高分子表面活性剂在气/液界面上的物理化学性质研究: [博士学位论文]. 成都: 四川大学, 2001
- [61] 杨新富. 羧酸盐 Gemini 表面活性剂性质以及与相反电荷普通表面活性剂的相互作用: [硕士学位论文]. 福州: 福州大学, 2004
- [62] 马艳华. 含 Gemini 组分的表面活性剂复配体在气/液表面的吸附行为: [硕士学位论文]. 福州: 福州大学, 2005

- [63] 曹静静. Gemini 表面活性剂在气/液界面的吸附与铺展: [硕士学位论文]. 福州: 福州大学, 2006
- [64] 程栋. 表面活性剂气-液表面扩张粘弹性质及行为的研究: [硕士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2005
- [65] Matar O K, Troian S M. Spreading of a surfactant monolayer on a thin liquid film: Onset and evolution of digitated structures. *American Institute of Physics*, 1999, 9: 142~153
- [66] Warner M R E, Craster R V, Matar O K. Fingering phenomena associated with insoluble surfactant spreading on thin liquid films. *J. Fluid Mech*, 2004a, 510: 169~200
- [67] Lin Chaur-Kie, Hwang Chi-Chuan, Huang Gwo-Jiunn, et al. Nonlinear spreading dynamics of a localized soluble surfactant on a thin liquid film. *J. Physical of Japan*, 2002, 71: 2708~2714
- [68] Warner M R E, Craster R V, Matar O K, et al. Fingering phenomena created by a soluble surfactant deposition on a thin liquid film. *Physics fluids*, 2004, 16(8): 2933~2951
- [69] Burelbach J P, Bankoff S G, Davis S H. Nonlinear stability of evaporating/condensing liquid films. *J. Fluid Mech*, 1988, 195: 463~494
- [70] Joo S H, Davis S H, Bankoff S G. Long-wave instability of heated falling films: two-dimensional theory of uniform layers. *J. Fluid Mech*, 1991, 230: 117~146
- [71] Sincovec R F, Madsen N K. Algorithm 540 PDECOL. *ACM Trans. Math. Software*, 1979, 5: 326~351
- [72] Keast P, Muir P H. Algorithm 688 EPDCOL-a more efficient PDECOL code. *ACM Trans. Math. Software*, 1991, 17: 153~166
- [73] 张志炳, 耿皎, 张锋, 等. Marangoni 效应与汽液传质过程. *化工学报*, 2003, 54(4): 508~515
- [74] 胡学铮, 虞学俊, 倪邦庆. Marangoni 效应与液膜振荡. *日用化学工业*, 1998, (2): 26~28
- [75] 李冬梅, 贺占博. Marangoni 效应与液膜振荡. *化学进展*, 2003, 15(1): 1~8
- [76] Edmonstone B D. Dynamics of Surfactant-Laden Thin Liquid Films: Ph. D. Thesis. London: Imperial College London, 2005
- [77] Miladinova S, Slavtchev S, Lebon G, et al. Long-wave instabilities of non-uniformly heated falling films. *J. Fluid Mech.*, 2002, 453: 153

- [78] Skotheim J M, Thiele U, Scheid B. On the instability of a falling film due to localised heating. *J. Fluid Mech.*, 2003, 475: 1
- [79] Ajaev V S. Viscous flow of a volatile liquid on an inclined heated surface. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 280: 165
- [80] Kondic L, Diez J. Flow of thin films on patterned surfaces. *Colloids and Surfaces A.*, 2003, 214: 1
- [81] Gonzalez A G, Diez J, Gomba J, et al. Spreading of a thin two-dimensional strip of fluid on a vertical plane: Experiments and Modeling. *Phys. Rev. E.*, 2004, 70: 026309
- [82] Gonzalez A G, Diez J, Gomba J et al. Spreading of a micrometric fluid strip down a plane under controlled initial conditions. *Phys. Rev. E.*, 2005, 71: 016304
- [83] ElSherbini A I, Jacobi A M. Liquid drops on vertical and inclined surfaces I. An experimental study of drop geometry. *J. Colloid Int Sci.*, 2004, 273: 556
- [84] ElSherbini A I, Jacobi A M. Liquid drops on vertical and inclined surfaces II. A method for approximating drop shape. *J. Colloid Int Sci.*, 2004, 273: 566
- [85] Reznik S N, Yarin A L. Spreading of a viscous drop due to gravity and capillarity on a horizontal or an inclined dry wall. *Phys. Fluids.*, 2002, 14 (1): 118

致 谢

时光飞逝，回首漫漫求学之路，充满了艰辛和汗水，同时也收获了累累硕果。值此硕士学位论文完成之际，向所有在作者攻读硕士学位期间提供过帮助的人们表示衷心的感谢。

本论文是在导师叶学民和李春曦副教授的悉心指导和严格要求下完成的，从论文的选题、理论指导到结果讨论，每个环节都凝聚了导师的汗水和心血。导师活跃的学术思想、敏锐的洞察力、宽阔的视野令我佩服，激励我天天向上。导师勤奋严谨的工作作风、勇于开拓的创新意识、坦诚率直的高尚情怀，忘我的工作精神、孜孜不倦的求学精神、坚强的意志，将鞭策我时刻进取，激励我奋发向上。身教重于言传，导师的工作作风深刻影响了我，永远是我学习的榜样。在论文完成之际，谨向恩师表达我最诚挚的谢意。

感谢吴正人老师在论文过程中给我提供的无私的帮助，他敏捷的才思，博学多才的知识面是我学习的榜样。感谢实验室的所有人，团结、融洽、互帮互助的气氛提供了良好的求学环境，也为我论文的顺利完成提供了宝贵条件。感谢师兄张润盘硕士、李俊硕士和师弟闫俊刚硕士，在学习中的探讨给了我很大的启示。

感谢好友宋宏儒硕士、刘铭媛硕士和宋燕硕士的大力支持和热情帮助，多谢你们带给我如家一样的感觉。

感谢我的家人，在我求学的漫长时间中，他们一直在默默的支持我、关心我，正是他们在物质和精神上给予了我全力的支持，才使我能顺利完成毕业论文工作并完成学业。你们的爱是我永远奋斗不息的动力！

谨向所有关心和帮助过我的老师、同学、家人和朋友表示最衷心的感谢！

在学期间发表的学术论文和参加科研情况

科研论文

- [1] 李春曦, 郭娜, 叶学民, 王松岭. 界面热效应下可溶性活性剂覆展过程的演化模型研究. 华北电力大学学报. (已录用)