

А. Г. СУТУГИН

ВЛИЯНИЕ НЕЗАПАЗДЫВАЮЩИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ НА КОАГУЛЯЦИОННЫЙ И КОНДЕНСАЦИОННЫЙ РОСТ ЧАСТИЦ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 4 V 1971)

В работе (1) было показано, что коагуляция является основным фактором, определяющим распределение частиц по размерам в аэрозолях, образующихся при конденсации паров металлов в процессе быстрого охлаждения парогазовой смеси. Это обстоятельство существенно упрощает расчет таких процессов. Вследствие асимптотического характера коагуляции, ход ранних стадий процесса конденсации, на которых наряду с агломерацией молекул пара может происходить испарение зародышей докритического размера, не влияет на конечный результат. Можно без какой-либо погрешности считать, что процесс конденсации идет по лавинному механизму (2, 3), т. е. все столкновения молекул друг с другом и с частицами ведут к агломерации. Однако расчет таких процессов требует точного знания констант коагуляции.

Ранее (4) экспериментом и расчетом показано, что молекулярные силы существенно ускоряют коагуляцию высокодисперсных аэрозолей, а учет влияния этих сил существенно улучшает согласие результатов процесса образования аэрозоля с экспериментом (4). В данной работе выполнены расчеты константы коагуляции с учетом молекулярных взаимодействий и, в отличие от (4), с учетом распределения относительных скоростей сталкивающихся аэрозольных частиц.

Высокодисперсные аэрозоли, т. е. аэрозоли, размер частиц которых мал по сравнению с кажущейся длиной l свободного пробега (5) принято (6, 7) рассматривать как лоренцев газ, т. е. считать аэрозольные частицы тяжелыми молекулами, на поведение которых не влияет присутствие молекул газа-носителя. Под константой коагуляции в таком случае следует понимать коэффициент K_{ij} в уравнении для числа столкновений между частицами, состоящими из i и j молекул

$$N_{ij} = \gamma K_{ij} n_i n_j, \quad \gamma = \begin{cases} 1, & i \neq j, \\ 1/2, & i = j, \end{cases} \quad (1)$$

где n_i и n_j — концентрации частиц. Согласно кинетической теории газов,

$$K_{ij} = \frac{\pi}{2}^{1/2} \left(\frac{2m_i m_j}{m_i + m_j} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma_{ij} \exp \left(-\frac{m_i m_j g^2}{2kT(m_j + m_i)} \right) g^3 dg. \quad (2)$$

Здесь g — скорость относительного движения частиц, σ_{ij} — сечение столкновения m_i и m_j — массы частиц, m — масса молекулы. Заметим сразу, что термин константа коагуляции в общем случае неудачен, так как K_{ij} зависит от T , i и j и от природы вещества аэрозоля. Поэтому в дальнейшем K_{ij} будем именовать коэффициентом коагуляции.

Введя в (2) безразмерную переменную

$$g^* = g [m_i m_j / 2kT(m_i + m_j)]^{1/2}$$

и разделив полученный результат на выражение для числа столкновений между твердыми невзаимодействующими сферами, получим выражение для поправочного множителя, учитывающего притяжение между частицами

$$K_{ij}/K_0 = 2 \int_0^{\infty} b_m^{*2}(g^*) \exp(-g^{*2}) g^{*3} dg^*, \quad (3)$$

где b^* — отношение критического прицельного расстояния, при котором происходит столкновение двух взаимодействующих частиц, к сумме их радиусов. Из классической механики известно, что частица может быть захвачена центральным полем притяжения, если потенциал притяжения

Таблица 1

ν	a	b	c	d
1	0,01077	-0,01781	0,8863	1,111
0,5	0,01117	-0,01185	0,8427	1,014
0,2	0,00884	-0,01405	0,8041	0,7099
0,1	-0,000883	-0,02085	0,8237	0,4460
0,05	0,07248	0,11205	0,5405	0,3091

зависит от межцентрового расстояния сильнее, чем $\sim 1/\mu$. При этом величина $b_m^* = b_m / (\mu_i + \mu_j)$ определяется как минимум функции

$$b^{*2} = (\rho_m / (\mu_i + \mu_j))^2 (1 - U(\rho_m) / E), \quad (4)$$

где межцентровое расстояние в момент наибольшего сближения ρ_m играет роль независимой переменной, $U(\rho)$ — потенциал взаимодействия, E — энергия относительного движения частиц. Величина $U(\rho)$ определяется формулой Гамакера

$$U = -\frac{A}{12} \left\{ \frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + \ln \frac{x^2 + xy + x + y}{x^2 + xy + x} \right\}, \quad (5)$$

где A — постоянная Гамакера, $y = \mu_1 / \mu_2$, μ_1 и μ_2 — радиусы частиц, $x = [\rho - \mu_2(1 + y)] / 2\mu_2$. Примечательно, что величина $U(\rho)$ зависит не от абсолютных размеров частиц и расстояния между ними, а лишь от безразмерных величин x и y .

С помощью вычислительной машины М-220 был произведен поиск минимумов функции $b^*(\rho_m)$ для различных значений отношения $A/12E$ и значений $y = 1,0; 0,5; 0,2; 0,1$ и $0,05$. Полученные таким образом значения b_m^{*2} можно рассматривать как поправочные множители, не учитывающие распределения относительных скоростей, а E в таком случае означает среднюю энергию относительного движения сталкивающихся частиц. Для расчета интегралов (3) необходимо иметь аналитическое выражение для $b^*(g^*)$. Выразим переменную $A/12E$ через g^* . Если $\bar{E}$ — средняя энергия относительного движения частиц, то

$$\frac{A}{12E} \frac{E}{\bar{E}} = \left(\frac{A}{12\bar{E}} \right) \frac{1}{(g^*)^2}. \quad (6)$$

Расчетные зависимости b_m^{*2} от g^* были аппроксимированы с точностью 0,5% зависимостями вида

$$b_m^{*2} = 1 + d \exp(az^3 + bz^2 + cz), \quad (7)$$

где $z = \lg [(A/12\bar{E})g^{*-2}]$.

Значения коэффициентов a , b , c и d приведены в табл. 1. Интегралы были вычислены с помощью стандартной программы интегрирования ме-

тодом Симпсона с точностью 0,1%. Полученные результаты приведены на рис. 1. Эти результаты в среднем на 2% меньше значений поправки, вычисленной без учета распределения относительных скоростей. Можно видеть, что молекулярные силы оказывают меньшее влияние на коагуляцию частиц разного размера, чем на коагуляцию одинаковых частиц. Согласно литературным данным о величине константы Гамакера, наибольший интерес для практики представляет диапазон значений $\lg(A/12E) =$

$= -2 \div 0$. Зависимости поправки K_{ij}/K_0 от y для фиксированных значений $A/12E$ приведены на рис. 2.

Полученные данные относятся к высокодисперсным аэрозолям,

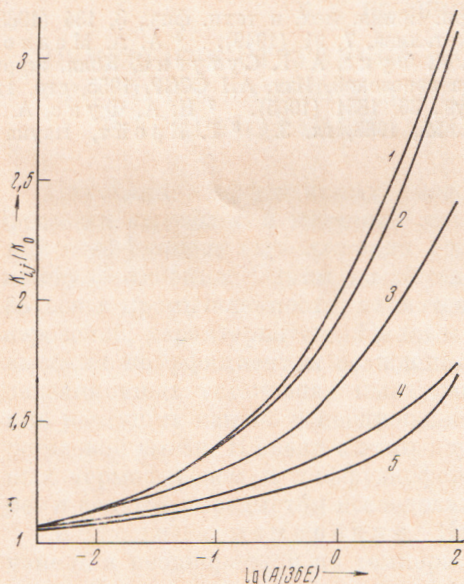


Рис. 1

Рис. 1. Значение поправки на влияние молекулярных сил к коэффициенту коагуляции. 1 — $y = 1$; 2 — 0,5; 3 — 0,2; 4 — 0,1, 5 — 0,05

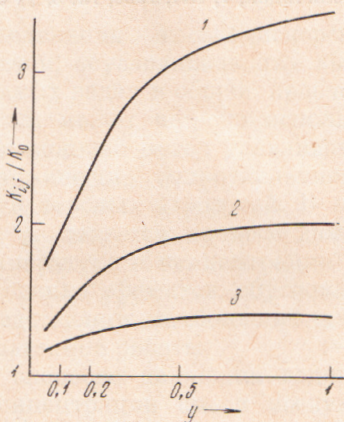


Рис. 2

Рис. 2. Значения поправочного множителя в функции отношения размеров сталкивающихся частиц. 1 — $A/36kT = 10$; 2 — 1; 3 — 0,1

т. е. к таким, размер частиц которых мал по сравнению с l . Известно, что на расстояниях, соизмеримых с длиной фоновой волны λ , молекулярные взаимодействия ослабевают вследствие эффекта запаздывания ⁽⁸⁾. Поэтому условие малости отношения μ/λ также должно учитываться при применении полученных результатов. При нормальном давлении газа-носителя λ имеет одинаковый порядок с l , поэтому оба этих лимитирующих условия примерно совпадают.

Помимо влияния молекулярных сил на коагуляцию, можно предположить, что эти силы ускоряют и конденсационный рост частиц. Для взаимодействия молекул со сферической частицей Гамакер получил выражение

$$U = - \frac{\pi q \beta}{12r} \left\{ \frac{2R}{(r+R)^3} + \frac{2R}{(r-R)^3} - \frac{1}{(r+R)^2} - \frac{1}{(r-R)^2} \right\}, \quad (8)$$

где r и R — радиусы молекулы и частицы, β — постоянная Лондона, q — число атомов вещества в 1 см^3 . Легко видеть, что в этом случае энергия взаимодействия зависит не только от отношения r/R , но и от их абсолютных величин. Приводим результаты расчета влияния молекулярных сил на конденсацию молекул радиусом 2 Å на частицах радиусом 50 Å.

$(\pi \lambda q / 12 k T) \cdot 10^{24}$	0,0316	0,1	0,316	1,0	3,16
b_m^{*2}	1,0025	1,0211	1,0409	1,0671	1,103

Легко видеть, что на конденсационный рост молекулярные силы оказывают незначительное влияние.

Автор признателен проф. Н. А. Фуксу за полезные советы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
21 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Фукс, А. Г. Сутугин, Журн. прикл. мех. и техн. физ., 3, 134 (1968).
² О. М. Годес, Проблемы кинетики и катализа, 7, 91 (1949). ³ А. А. Мазловский, Колл. журн., 32, 262 (1970). ⁴ Н. А. Фукс, А. Г. Сутугин, Колл. журн., 28, 131 (1966). ⁵ Н. А. Фукс, Механика аэрозолей, Изд. АН СССР, 1955, стр. 112.
⁶ G. M. Hidy, J. R. Brock, J. Appl. Phys., 36, 1851 (1965). ⁷ Н. А. Фукс, А. Г. Сутугин, Высокодисперсные аэрозоли, М., 1968, гл. 3. ⁸ Г. Кройт, Наука о коллоидах, 1, ИЛ, 1955, гл. 6, §§ 6 и 9.