

УДК 541.182.2+541.183.022+541.183.26

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, Ю. С. КУРГИН

К ВОПРОСУ О ПАССИВАЦИИ КОНДЕНСАЦИОННОГО РОСТА  
КРУПНЫХ КАПЕЛЬ

Пассивирующее действие паров цетилового спирта на конденсационный рост капель туманов подробно рассмотрено в работах <sup>(1)</sup>, в которых выведено уравнение кинетики адсорбции паров цетилового спирта на поверхности растущей капли воды радиуса  $r(t)$ :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dt}(r^2 S) = \frac{\rho_v \bar{v}_c / 4}{\delta \rho_c} \frac{1 - (1 + \varepsilon) S}{1 + \frac{\bar{v}_c / 4}{D_c} \frac{r^2}{r + \lambda} (1 - S)}, \quad (1)$$

где  $S = \Gamma / \Gamma_0$  — степень заполнения адсорбционного слоя цетилового спирта,  $\Gamma$  — адсорбция в мол/см<sup>2</sup>,  $\Gamma_0$  — предельное значение адсорбции,  $\rho_v$  — плотность паров цетилового спирта в объеме,  $\bar{v}_c$  — средняя тепловая скорость молекул паров цетилового спирта,  $\delta$  — толщина адсорбционного слоя,  $\rho_c$  — плотность конденсированного цетилового спирта,  $\varepsilon = 1 / (\gamma \rho_{sc} l)$ ,  $\gamma = \rho_v / \rho_{sc}$  — степень насыщения объема парами цетилового спирта,  $\rho_{sc}$  — плотность насыщенных паров цетилового спирта,  $l$  — отношение скоростей адсорбции и десорбции,  $D_c$  — коэффициент диффузии паров цетилового спирта в воздухе,  $\lambda$  — длина свободного пробега газовых молекул.

В качестве начального условия мы рассматривали случай, когда адсорбционный слой на капле насыщенный:

$$S = 1, \quad t = 0. \quad (2)$$

В предельном случае капель радиуса  $r \gg \lambda$  единственным упрощением формулы (1) может быть замена  $r^2 / (r + \lambda) \simeq r$ . Отбрасывать единицу в знаменателе правой части выражения (1), подобно <sup>(1)</sup>, не законно, так как ввиду условия (2) при  $t = 0$  этот член является определяющим. Таким образом, получаем уравнение кинетики адсорбции в виде

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dt}(r^2 S) = \frac{\rho_v \bar{v}_c / 4}{\delta \rho_c} (1 - (1 + \varepsilon) S) / \left[ 1 + \frac{\bar{v}_c / 4}{D_c} r (1 - S) \right]. \quad (3)$$

Для капли радиуса  $r \ll \lambda / \alpha_c$  ( $\alpha_c$  — коэффициент конденсации водяного пара в присутствии адсорбционного слоя цетилового спирта) конденсационный рост происходит в кинетическом режиме:

$$r = \alpha_c \frac{\bar{v}}{4} \frac{\delta \rho_{sw}}{\rho_w} t + r_0 \quad (4)$$

( $\bar{v}$  — средняя тепловая скорость молекул водяного пара,  $\delta = (\rho_\infty - \rho_{sw}) / \rho_{sw}$  — степень пересыщения водяного пара,  $\rho_\infty$  — плотность водяного пара в объеме,  $\rho_{sw}$  — плотность насыщенного водяного пара,  $\rho_w$  — плотность воды,  $r_0$  — начальное значение радиуса капли).

Подставляя  $r(t)$  из (4) в уравнение (3), получаем

$$\frac{dS}{dx} = - \frac{2kxS^2 - (1 + \varepsilon + 2k)xS - 2T_0S + x}{x(kxS - kx - T_0)}, \quad (5)$$

где

$$x=t+t_0, \quad t_0 = \frac{r_0}{\alpha_c (\bar{v}/4) \delta \rho_{sw}/\rho_w}, \quad T_0 = \frac{\bar{\delta} \rho_c}{\rho_v \bar{v}_c/4}, \quad k = \frac{\bar{\delta} \rho_c}{\rho_c D_c} \alpha_c \frac{\bar{v}}{4} \frac{\delta \rho_{sw}}{\rho_w}.$$

Пассивация испарения и конденсационного роста капель воды достигается посредством адсорбции на их поверхности монослоев цетилового спирта из его паров. При достаточно малых пересыщениях водяного пара

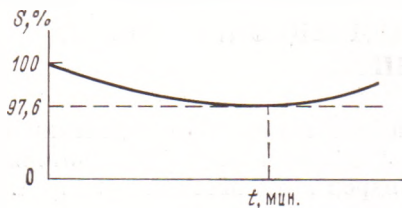


Рис. 1. Степень заполнения монослоя  $S$  (схематически) в зависимости от времени при критическом пересыщении водяного пара  $\delta = \delta_{кр}$

адсорбция паров цетилового спирта на поверхности капли воды мало возмущается конденсационным ростом капли. На поверхности капли поддерживается насыщенный монослой цетилового спирта, в результате чего капля растет медленно. Когда пересыщение водяного пара превосходит некоторое критическое  $\delta_{кр}$ , поверхность капли растет слишком быстро, и скорость адсорбции недостаточна, чтобы поддерживать адсорбционный монослой в насыщенном состоянии, последний уже не обладает способно-

стью эффективно тормозить конденсационный рост капли, капля растет быстро. Пороговое значение степени заполнения адсорбционного слоя ( $S_n = 97,6\%$ ) показывает, до какой степени заполнения этот слой оказывает резкое пассивирующее действие на испарение и конденсацию воды.

Дифференциальное уравнение (5) — уравнение типа Абеля, оно не интегрируется в элементарных функциях. Поэтому мы подвергли его качественному анализу. Предполагая, что, как и в случае малых капель <sup>(1)</sup>,  $S(t)$  — кривая с минимумом (рис. 1), мы определили критическое пересыщение водяного пара  $\delta_{кр}$  из условия, что  $S_{min} = S_n$ . Таким образом,

$$dS/dx=0 \quad \text{при} \quad \delta = \delta_{кр} \quad \text{и} \quad S_{min} = 1 - \Delta, \quad (6)$$

где  $\Delta = 2,4\%$  — степень отклонения адсорбционного слоя от состояния предельного заполнения, до которого этот слой оказывает резкое пассивирующее действие на испарение и конденсацию воды.

Из уравнения (5) и условия (6) получаем

$$x_{min} = \frac{2T_0(1-\Delta)}{\Delta - (1-\Delta)\varepsilon - 2\Delta(1-\Delta)\beta\delta_{кр}}, \quad (7)$$

где

$$\beta = \alpha_c \frac{\bar{v}}{4} \frac{\rho_{sw}}{\rho_w} \frac{\bar{\delta} \rho_c}{\rho_v D_c}.$$

Подчиняя  $t_{min}$  естественному физическому условию  $t_{min} > 0$ , получаем

$$x_{min} > t_0. \quad (8)$$

Из выражения (7) и условия (8) получаем неравенство, ограничивающее значение  $\delta_{кр}$ :

$$\left(1 + \frac{D_c}{\Delta \frac{\bar{v}_c}{4} r_0}\right)^{-1} p < \delta_{кр} < p, \quad p = \frac{\Delta - (1-\Delta)\varepsilon}{2\Delta(1-\Delta)\alpha_c \frac{\bar{v}}{4} \frac{\rho_{sw}}{\rho_w} \frac{\bar{\delta} \rho_c}{\rho_v D_c}}. \quad (9)$$

Далее оцениваем критическое пересыщение  $\delta_{кр}$ , исходя из квазистационарного рассмотрения Лезнова — Прохорова <sup>(2)</sup>.

Увеличение количества молекул цетилового спирта на поверхности капли при росте поверхности на  $d\Sigma$  происходит за счет притока молекул цетилового спирта из газовой фазы:

$$S d\Sigma = s_c dn, \quad (10)$$

где  $s_c$  — площадь, приходящаяся на одну молекулу цетилового спирта,  $n$  — количество молекул цетилового спирта, адсорбированных на поверхности капли.

Изменение массы капли  $m$  связано с изменением ее поверхности следующим образом:

$$dm = d(\rho_w \cdot \frac{4}{3}\pi r^3) = \frac{\rho_w r}{2} d\Sigma. \quad (11)$$

Так как конденсационный рост капли происходит в кинетическом режиме, то

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi r^2 \alpha_c \frac{\bar{v}}{4} (\rho_\infty - \rho_{sw}). \quad (12)$$

Приток молекул цетилового спирта из газовой фазы описывается <sup>(1)</sup> квазистационарным уравнением адсорбции

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{1}{m_c} \frac{4\pi r^2 (\rho_* - \rho_{sc})}{\frac{1}{(1-S)\bar{v}_c/4} + \frac{r^2}{D_c(r+\lambda)}}, \quad (13)$$

где  $m_c$  — масса молекулы цетилового спирта,  $\rho_*$  — плотность паров цетилового спирта в равновесии с адсорбционным слоем.

Для капель радиуса  $r \gg \lambda$  уравнение (13) переходит в

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{1}{m_c} \frac{4\pi r^2 (\rho_* - \rho_{sc})}{\frac{1}{(1-S)\bar{v}_c/4} + \frac{r}{D_c}}. \quad (14)$$

При этом, в отличие от работы <sup>(2)</sup>, мы не отбрасываем ввиду условия (2) первый член в знаменателе правой части уравнения (14). Воспользовавшись также выражением изотермы Лэнгмюра

$$S = l\rho_*/(1+l\rho_*)$$

( $l$  — отношение скоростей адсорбции и десорбции) и соотношением для массы цетилового спирта на единицу площади

$$m_c/s_c = \bar{\delta}\rho_c,$$

получим из выражений (10)–(12) и (14) критическое пересыщение водяного пара (если  $S_n = 1 - \Delta$ ), которое в точности совпадает с нижним пределом неравенства (9).

Независимость вывода неравенства (9) и оценки в квазистационарном случае дает основание полагать, что критическое пересыщение водяного пара для капель радиуса  $r \gg \lambda$  описывается выражением

$$\delta_{кр} = \frac{1}{1 + \frac{D_c}{\Delta(\bar{v}_c/4)r_0}} \frac{\Delta - (1 - \Delta)\varepsilon}{2\Delta(1 - \Delta)\alpha_c \frac{\bar{v}}{4} \frac{\rho_{sw}}{\rho_w} \frac{\bar{\delta}\rho_c}{\rho_v D_c}}. \quad (15)$$

При температуре 20° С, полном насыщении объема парами цетилового спирта и следующих значениях параметров:  $\varepsilon = 0,884 \cdot 10^{-2}$ ,  $\bar{\delta} = 2 \cdot 10^{-7}$  см,  $\rho_v = 1,4 \cdot 10^{-10}$  г/см<sup>3</sup>,  $D_c = 2,4 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/сек,  $\alpha_c = 3,5 \cdot 10^{-5}$ .

$$\delta_{кр} = \frac{77,3\%}{1 + 2,5 \cdot 10^{-4}/r_0}.$$

Для капель воды радиуса  $r_0=3\cdot 10^{-5}$  см  $\delta_{кр}=8,3\%$ , что согласуется с экспериментальными данными П. С. Прохорова и Л. Ф. Леонова <sup>(2)</sup>.

Расчеты применительно к различным случаям переменной влажности были сделаны Дж. Варнером и В. Г. Варне <sup>(3)</sup>, которые исходили из того, что упругость паров цетилового спирта понижается, тогда как мы предполагали, что она остается постоянной ввиду присутствия аэрозольных частиц, что, с одной стороны, соответствует практическому методу пассивации ядер конденсации, а с другой, упрощает расчеты.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
4 VI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Дерягин, Ю. С. Кургин, ДАН, т. 192, 1067 (1970); Колл. журн. т. 34, 36 (1972). <sup>2</sup> Р. А. Баханова, Б. В. Дерягин и др., Тр. V Всесоюз. метеорологического съезда, т. 4, Л., 1972, стр. 147. <sup>3</sup> J. Warner, W. G. Warne, J. Appl. Meteor., v. 9, 639 (1970).