

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 ⁽¹⁾, в которых выведено уравнение кинетики адсорбции паров цетилового спирта на поверхности растущей капли воды радиуса $r(t)$:

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

где $S = \Gamma / \Gamma_0$ — степень заполнения адсорбционного слоя цетилового спирта, Γ — адсорбция в мол/см², Γ_0 — предельное значение адсорбции, ρ_v — плотность паров цетилового спирта в объеме, \bar{v}_c — средняя тепловая скорость молекул паров цетилового спирта, δ — толщина адсорбционного слоя, ρ_c — плотность конденсированного цетилового спирта, $\epsilon = 1 / (\gamma \rho_{s_c} l)$, $\gamma = \rho_v / \rho_{s_c}$ — степень насыщения объема парами цетилового спирта, ρ_{s_c} — плотность насыщенных паров цетилового спирта, l — отношение скоростей адсорбции и десорбции, D_c — коэффициент диффузии паров цетилового спирта в воздухе, λ — 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 $r^2 / (r + \lambda) \approx r$. Отбрасывать единицу в знаменателе правой части выражения (1), подобно ⁽¹⁾, не законно, так как ввиду условия (2) при $t = 0$ этот член является определяющим. Таким образом, получаем уравнение кинетики адсорбции в виде

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

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

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

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

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

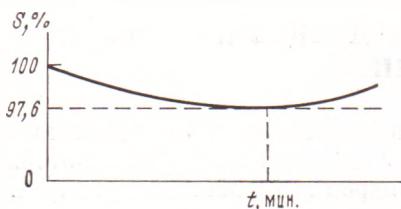
$$\frac{dS}{dx} = - \frac{2kxS^2 - (1 + \epsilon + 2k)xS - 2T_0S + x}{x(kxS - kx - T_0)}, \quad (5)$$

где

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

Пассивация испарения и конденсационного роста капель воды достигается посредством адсорбции на их поверхности монослоев цетилового спирта из его паров. При достаточно малых пересыщенииях водяного пара адсорбция паров цетилового спирта на поверхности капель воды мало возмущается конденсационным ростом капли. На поверхности капли поддерживается насыщенный моносвой цетилового спирта, в результате чего капля растет медленно. Когда пересыщение водяного пара превосходит некоторое критическое δ_{kp} , поверхность капли растет слишком быстро, и скорость адсорбции недостаточна, чтобы поддерживать адсорбционный моносвой в насыщенном состоянии, последний уже не обладает способностью эффективно тормозить конденсационный рост капли, капля растет быстро. Пороговое значение степени заполнения монослоя ($S_n=97,6\%$) показывает, до какой степени заполнения этот слой оказывает резкое пассивирующее действие на испарение и конденсацию воды.

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



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 (1), $S(t)$ — кривая с минимумом (рис. 1), мы определили критическое пересыщение водяного пара δ_{kp} из условия, что $S_{min}=S_n$. Таким образом,

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

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

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

где

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

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 δ_{kp} :

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

Далее оцениваем критическое пересыщение δ_{kp} , исходя из квазистационарного рассмотрения Лейнова — Прохорова (2).

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

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

Приток молекул цетилового спирта из газовой фазы описывается ⁽¹⁾ квазистационарным уравнением адсорбции

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

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

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

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

При этом, в отличие от работы ⁽²⁾, 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

$$m_c/s_c = \delta \rho_c,$$

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

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

При температуре 20° С, полном насыщении объемаарами цетилового спирта и следующих значениях параметров: $\varepsilon = 0,884 \cdot 10^{-2}$, $\delta = 2 \cdot 10^{-7}$ см, $\rho_v = 1,4 \cdot 10^{-10}$ г/см³, $D_c = 2,4 \cdot 10^{-2}$ см²/сек, $\alpha_c = 3,5 \cdot 10^{-5}$.

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

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

Расчеты применительно к различным случаям переменной влажности были сделаны Дж. Варнером и В. Г. Варне (3), 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

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