

УДК 533.723

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. И. ЯЛАМОВ, Е. Р. ЦУКИН, член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН

ТЕОРИЯ ДИФФУЗИОФЕРЕЗА МАЛЫХ ЛЕТУЧИХ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

В опубликованных до сих пор работах по диффузиоферезу малых частиц достаточно полно рассмотрены особенности движения только нелетучих частиц (1-3). Подробного анализа диффузиоферетического движения малых летучих частиц, несмотря на то что оно обладает рядом интересных особенностей, возникающих вследствие влияния летучести на движение частицы, до сих пор никем проведено не было (4). Поэтому в данной статье мы кратко (по аналогии с нелетучими частицами) рассматриваем теорию диффузиоферетического движения малых летучих частиц и даем достаточно полный анализ полученных результатов.

Рассмотрим малую сферическую частицу радиуса R ($R \ll \lambda$, где λ — средняя длина свободного пробега молекул газа), взвешенную в бинарной газовой смеси, один из компонентов которой (первый) состоит из молекул того же вещества, что и вещество частицы. Под летучими частицами мы понимаем частицы, на поверхности которых могут происходить как испарение, так и конденсация паров вещества аэрозоля (например, капли воды в воздухе).

В поле градиентов концентрации $c_t = n_t/n$ ($t=1, 2$; n_t — концентрация молекул t компонента, $n = n_1 + n_2$) на частицу действуют диффузиоферетическая сила F_D^{vol} (1-4), которая вызывает ее движение, и сила вязкого сопротивления среды F_u^{vol} . Когда F_u^{vol} уравновешивает F_D^{vol} , частица начинает двигаться равномерно. Скорость этого движения относительно центра инерции газовой смеси называют скоростью диффузиофереза u_D^{vol} .

Конечной задачей теории диффузиофереза малых летучих частиц является вывод аналитических выражений для сил F_D^{vol} , F_u^{vol} и скорости u_D^{vol} . Выражения для сил F_D^{vol} и F_u^{vol} нами найдены из формулы для полной силы $F = F_D^{vol} + F_u^{vol}$, действующей на частицу. Эта сила была получена интегрированием по поверхности частицы потока импульса падающих и вылетающих с поверхности частицы молекул газовой смеси (1-2)

$$F = - \sum_t \sum_{\mp} \int dV_t \int m_t f_t^{\mp} v_t (v_t ds), \quad (1)$$

где f_t^{\mp} — функции распределения по скоростям падающих (—) и вылетающих с поверхности частицы молекул (+); m_t и v_t масса и скорость молекул t сорта.

В (1) для описания распределения по скоростям падающих молекул (функции f_t^-), учитывая малость влияния частицы на распределение молекул окружающего газа (1-2), были взяты объемные функции распределения Чепмена — Энскога в приближении первого полинома Сонина.

Функция распределения f_2^+ была найдена в предположении, что часть молекул второго сорта (пропорциональная коэффициенту диффузности δ_2

($1-\delta_1$), падающих на поверхность частицы, отражается диффузно, а другая часть, пропорциональная $(1-\delta_2)$ — зеркально.

Что касается потока молекул первого сорта, вылетающих с поверхности частицы, то здесь мы учли, что он состоит из отраженных (т.е. не участвующих в фазовом переходе) и испарившихся с поверхности капли молекул. При этом мы считали, что испаряющиеся молекулы вылетают с поверхности частицы с диффузным распределением, пропорциональным коэффициенту испарения (конденсации) α_{m_1} . Функцию распределения отраженных молекул мы нашли полагая, что часть их пропорциональна коэффициенту диффузности δ_1 вылетает с поверхности с диффузным распределением, а другая, пропорциональная $(1-\delta_1)$, зеркально отражается.

Распределение температуры в объеме частицы было найдено из решения уравнения Лапласа. При определении конкретного вида функций f_1^+ и f_2^+ мы учли непроницаемость поверхности частицы для молекул второго и не участвующих в фазовом переходе молекул первого компонентов и условие непрерывности потока тепла через поверхность аэрозольной частицы с учетом тепла фазового перехода. Коэффициенты аккомодации по энергии мы взяли при этом равными 1, так как их учет мало сказывается на движении частицы (4).

Из выражения (1), проинтегрированного с учетом конкретного вида функций f_i^- , были найдены следующие выражения для F_D^{vol} и F_u^{vol} :

$$F_D^{vol} = -\frac{8}{3}kT \sqrt{\pi} R^2 \{n_1 \beta_1 (1+\gamma_1) - n_2 \beta_2 (1+\gamma_2)\} n \text{ grad } c_1, \quad (2)$$

$$F_u^{vol} = -\frac{8}{3} \sqrt{2\pi kT} R^2 \{n_1 \sqrt{m_1} (1+\gamma_1) + n_2 \sqrt{m_2} (1+\gamma_2)\} \mathbf{u}_p, \quad (3)$$

где \mathbf{u}_p — скорость аэрозольной частицы относительно центра инерции бинарной газовой смеси,

$$\beta_i = \frac{d_0 \rho_i \rho_2}{\rho n_i \sqrt{m_i}}, \quad \gamma_i = \frac{\pi}{8} (1-\alpha_{m_1}) \delta_i \sqrt{\frac{T_{s_0}}{T}} + \frac{\pi}{16} \frac{Rkn}{\kappa_i} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_i}} \varphi \xi;$$

$$\gamma_2 = \frac{\pi}{8} \delta_2 \sqrt{\frac{T_{s_0}}{T}} + \frac{\pi}{16} \frac{Rkn}{\kappa_i} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_2}} \varphi \left[\frac{5}{4} - \frac{T_{s_0}}{T} \right] \delta_2;$$

$$\varphi = \left[\delta_2 \frac{n_2}{n} \sqrt{\frac{T_{s_0}}{T}} + (1-\alpha_{m_1}) \delta_1 \frac{n_1}{n} \sqrt{\frac{T_{s_0}}{T}} + 2\alpha_{m_1} T_{s_0} \frac{\beta}{n} \left(\xi + \frac{1}{T_{s_0}} \right) \right];$$

$$\xi = \left[\delta_1 (1-\alpha_{m_1}) \left(\frac{5}{4} - \frac{T_{s_0}}{T} \right) + \alpha_{m_1} \left(\frac{5}{4} + \frac{Lm_1}{2kT} \right) \right];$$

$$\beta = n_{1s}^0 \exp \left(-\frac{2V_1 l}{RkT_{s_0}} \right), \quad \xi = \left[\frac{1}{n_{1s}^0} \frac{dn_{1s}^0}{dT_{s_0}} - \frac{2V_1 l}{RkT_{s_0}^2} \right].$$

В (2) — (3) $\rho_i = m_i n_i$, $\rho = \rho_1 + \rho_2$; T — температура окружающего частицу газа; k — постоянная Больцмана; явный вид коэффициента d_0 , зависящего от характера взаимодействия молекул, их масс и плотностей, выражается через коэффициенты a_{ik} вычисленные в (5); T_{s_0} — среднее значение температуры поверхности капли; n_{1s}^0 — плотность насыщенных паров вещества капли над плоской поверхностью при температуре T_{s_0} ; V_1 — объем, приходящийся на одну молекулу первого компонента в твердой или жидкой фазе вещества частицы; l — поверхностное натяжение; α_{m_1} коэффициент испарения (конденсации); κ_i — коэффициент теплопроводности вещества капли; L — теплота испарения при T_{s_0} . Значения T , n_1 , n_2 и n в

Таблица 1

Зависимость коэффициента β_i от сорта нелетучего компонента бинарной газовой смеси

Газ 2	1	2	3	Газ 2	1	2	3
Гелий	1,05	1,05	1,03	Хлор	6,02	1,61	1,41
Метан	1,25	1,14	1,10	Криптон	-8,56	1,79	1,51
Аргон	1,68	1,31	1,22	Ксенон	-0,17	4,28	2,18
Сернистый газ	3,52	1,53	1,26				

Примечание. Индексом i обозначен сорт летучего вещества частицы C_6H_6 (1), CCl_4 (2), Hg (3).

(2), (3) берутся в месте нахождения капли. Величина T_{s0} может быть определена из уравнения (4)

$$\begin{aligned} & \delta_2 n_2 \sqrt{\frac{T}{m_2}} k [T_{s0} - T] + \delta_1 (1 - \alpha_{m1}) n_1 \sqrt{\frac{T}{m_1}} k (T_{s0} - T) + \\ & + \frac{\alpha_{m1} k}{\sqrt{m_1}} \left\{ n_{1s}^0 \exp\left(\frac{2V_1 l}{RkT_{s0}}\right) T_{s0}^{3/2} - n_1 T^{3/2} \right\} + \\ & + \frac{\alpha_{m1} L \sqrt{m_1}}{2} \left\{ n_{1s}^0 \exp\left(\frac{2V_1 l}{RkT_{s0}}\right) T_{s0}^{1/2} - n_1 T^{1/2} \right\} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Приравнявая $F_D^{vol} + F_u^{vol}$ нулю, можно найти выражение для скорости диффузиофореза летучих частиц u_D^{vol} . Формулы (2), (3) зависят от коэффициентов диффузности δ_i и испарения α_{m1} и радиуса частицы R . Поправками, пропорциональными R , в (2), (3) можно пренебречь;

$$\frac{Rkn}{\kappa_i} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_i}} \sim \frac{R}{\lambda} \frac{\kappa_e}{\kappa_i},$$

где κ_e — коэффициент теплопроводности газа. Как видно из (2), (3), влияние летучести на движение частиц описывается членами, пропорциональными коэффициенту испарения (конденсации) α_{m1} . При $\alpha_{m1} \approx 1$ диффузиофоретическое движение летучих частиц (например, капелек ртути, бензола, CCl_4) согласно (2), (3) должно происходить как движение нелетучих частиц с $\delta_i \approx 0$, а движение летучих частиц с $\alpha_{m1} \approx 0$ может описываться формулами, выведенными для нелетучих частиц при произвольных коэффициентах диффузности. Наиболее простой вид выражение для скорости диффузиофореза приобретает в том случае, когда оно выражено через коэффициент диффузии (¹⁻⁵)

$$\begin{aligned} u_D^{vol} = & -D_{12} \frac{n^2 \sqrt{m_1 m_2}}{\rho} \frac{\left\{ \sqrt{m_2} \left[1 + \frac{\pi}{8} (1 - \alpha_{m1}) \delta_1 \right] - \sqrt{m_1} \left[1 + \frac{\pi}{8} \delta_2 \right] \right\}}{\left\{ n_1 \sqrt{m_1} \left[1 + \frac{\pi}{8} (1 - \alpha_{m1}) \delta_1 \right] + \sqrt{m_2} \left[1 + \frac{\pi}{8} \delta_2 \right] n_2 \right\}} \times \\ & \times \text{grad } c_1 = -f_D^{vol} D_{12} \text{grad } c_1. \end{aligned} \quad (5)$$

В (5) температуру T_{s0} мы взяли равной T (как правило $\frac{|T_{s0} - T|}{T} \ll 1$).

Отличие скорости диффузиофореза летучих частиц от скорости диффузиофореза нелетучих частиц удобно оценивать с помощью коэффициента

$$\beta = f_D^{vol} / f_D^{unvol}; \quad u_D^{unvol} = -f_D^{unvol} D_{12} \text{ grad } c_1,$$

где u_D^{unvol} — скорость диффузиофореза нелетучих частиц. Коэффициентом β мы воспользовались при оценке отличия диффузиофоретической скорости мелких капель бензола, CCl_4 и ртути от скорости движения мелких нелетучих частиц, находящихся в той же бинарной газовой смеси. Все данные сведены в табл. 1, где дана зависимость β_i от сорта второго компонента бинарной газовой смеси (первый компонент газовой смеси образуют молекулы вещества летучей частицы). Индексом i обозначен сорт летучей частицы (1 — капля бензола ($\alpha_{m1} \approx 0,9$); 2 — капля CCl_4 ($\alpha_{m1} \approx 1$) и 3 — капля ртути ($\alpha_{m1} \approx 1$)).

Из данных табл. 1 видно, что скорости летучих и нелетучих мелких частиц могут существенно отличаться по величине. Так, например, в случае капель бензола β_i быстро растет с увеличением m_2 , достигает при $m_2 = m_{\text{Cl}_2}$ значения равного 6 и затем при $m_2 = m_{\text{Kr}}$ меняет свой знак на противоположный, т. е. направление движения капель бензола и нелетучих частиц в газовых смесях с $m_2 \leq m_{\text{Cl}_2}$ совпадает, а в криптоне и ксеноне противоположно. В настоящее время опубликована только одна экспериментальная работа по диффузиофорезу мелких летучих частиц, выполненная П. Голдсмитом и Ф. Мэем⁽⁶⁾, которые получили экспериментальные данные по зависимости $u_D^{vol} + v$ (рис. 1) (u_D^{vol} — скорость диффузиофореза и v — скорость стефановского потока) капель воды в паровоздушной смеси от $\text{grad } p_1$ (p_1 — парциальное давление паров воды при $p_2 = 990$ мв, $p_1 \ll p_2$, $T = 296^\circ \text{K}$, $R = 9,5 \cdot 10^{-6}$ см).

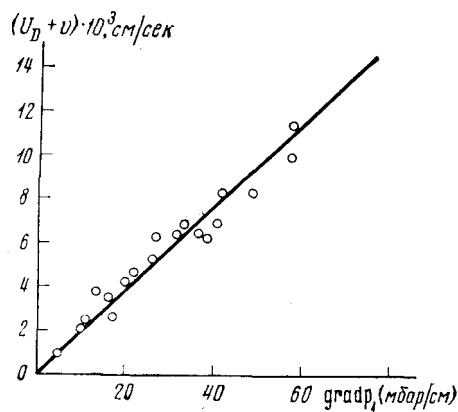


Рис. 1. Зависимость $(u_D^{vol} + v)$ капель воды от градиента парциального давления паров воды ($\text{grad } p_1$). Сплошная линия построена на основе теоретических формул (5) и (6)

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, достаточно хорошо (с точностью до 10%) описываются теоретической кривой, построенной по формулам (5) и (6). Формула (6) описывает скорость стефановского потока газа

$$v = -D_{12} \frac{n^2 m_1}{n_2 \rho} \text{ grad } c_1. \quad (6)$$

Калининский государственный университет

Поступило
16 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Дерягин, С. П. Баканов, ДАН, т. 117, 959 (1957). ² Б. В. Дерягин, С. П. Баканов, Колл. журн., т. 21, 377 (1959). ³ Ю. И. Яламов, Е. Р. Щужин, Механика жидкости и газа, № 3 (1972). ⁴ Ю. И. Яламов, Е. Р. Щужин, ЖТФ, т. 44, 447 (1974). ⁵ С. Чепмен, Т. Каулинг, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, 1960. ⁶ P. Goldsmith, F. G. May, Aerosol Science, Ch. VII, London — N. Y., 1966, p. 163.