

УДК 533.77; 533.72

© А. А. Горбунов, С. И. Иголкин

КЛАСТЕРНО-АЭРОЗОЛЬНЫЙ СОСТАВ АТМОСФЕРЫ И ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА

Проанализированы механизмы образования молекулярно-кластерных комплексов в атмосфере с заданным содержанием влаги. Проведены расчеты функций распределения по размерам кластеров и капель воды в терминах дискретной модели конденсации. Учтены особенности кинетических реакций и эффекты столкновений между связанными частицами. Обнаружено существование максимума концентраций частиц достаточно большого размера, не обусловленного присутствием пыли или электрических зарядов. Величина, положение максимума, а также предельное число молекул в связанных частицах определяются степенью насыщения пара. Предложены доступные способы проверки полученных расчетно-теоретических результатов.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема корректного определения влажности воздуха к настоящему времени не является предметом пристального внимания, хотя причины погрешности измерения этого параметра, широко обсуждавшиеся еще в середине прошлого века, остались невыясненными. Согласно [1], измерения, проводимые разными методами, могут давать расхождения до 30 % по абсолютному содержанию влаги. Источником ошибок может быть присутствие в воздухе молекул воды в связанном состоянии в виде кластерных или аэрозольных частиц. Количественное определение текущего или среднестатистического состава атмосферы по разным причинам не производится, однако само наличие "легких", "тяжелых", "средних" и "промежуточных" ионов воды в воздухе сомнению не подлежит, и в соответствии с [2] только "природа происхождения подобных частиц остается неясной".

Весьма вероятной причиной "неясности" и расхождения результатов измерений, может быть сама классическая теория фазовых переходов, в качестве которой практически всегда подразумевается теория нуклеации Я.И. Френкеля и Я.Б. Зельдовича. Методы вычисления параметров конденсации паров, базирующиеся на зависимостях теории нуклеации, основаны на ряде весьма искусственных допущений и обладают некоторыми особенностями, которые не подтверждаются на практике. В частности, для конденсационных процессов они:

- не позволяют оперировать с частицами, размер которых меньше так называемого "критического зародыша";
- опираются на единственный индивидуальный параметр вещества — коэффициент поверхностного натяжения, а он требует учета значительных по величине экстраполяционных поправок [3];

- описывают процессы конденсации только при параметрах среды, в которых достигнуто пересыщение пара. В ненасыщенном паре, согласно теории нуклеации, существование стабильных связанных частиц запрещено. И т. д.

Обратим внимание на последнее следствие, вытекающее из допущений теории нуклеации. Для зародышей докритического размера неизбежен их распад вследствие их "нестабильности". Сверхкритические зародыши, по определению, обязаны неограниченно расти в капли большего размера. Фактически при принятии этих положений, согласно теории нуклеации, для объяснения наблюдения обыкновенного тумана или облаков необходимо привлечение дополнительных кинетических или теплофизических механизмов. В целом существующие современные способы описания паровой и газовой фаз не учитывают целый ряд явлений, определяющих процессы молекулярно-кластерного взаимодействия. В частности, на стадии развитой конденсации практически не включается в рассмотрение скорость обратного процесса испарения.

В настоящей работе для описания процесса конденсации применена дискретная модель конденсации вещества [4], которая основана на выделении ряда дискретных связанных состояний молекул и рассмотрении кинетики переходов между этими состояниями. Преимуществом данной модели является возможность анализа и расчета до-нуклеационной стадии конденсации, определение концентрации малых молекулярных комплексов без использования равновесных соотношений, понятий критического зародыша жидкой фазы и сил поверхностного натяжения.

Существенной особенностью настоящего подхода является более детальный учет вероятности отрыва одиночных молекул (мономеров) от поверхности. Используется квазибольцмановское

распределение мономеров, связанных на поверхности, по их разрешенным состояниям. Оно дополнено определением частоты восстановления распределения через частоту тепловых колебаний и эффективное значение вероятности разрешенного перехода.

Серьезное отличие предлагаемой схемы расчетов от классической состоит в том, что удалось найти и применить достаточно адекватный механизм учета столкновений кластеров между собой. Частота подобных столкновений, как правило, считается малой, и скоростью роста частиц по данному механизму пренебрегают в сравнении со скоростью обмена с мономерами пара. По этой причине столкновения кластеров между собой не учитываются в конденсационных газодинамических процессах [5–7]. Аккуратный анализ эффективной скорости слияния капель показывает, что она может оказаться существенной, если во внимание принять не отдельную реакцию кластера с любым иным кластером, а суммарный эффект взаимодействия частиц конкретного размера со всей совокупностью конденсированных частиц. Итоговая массовая скорость роста в таком случае оказывается соизмеримой по эффективности с обычным механизмом взаимодействия с мономерами.

В ряде иных методик динамика роста крупных капель анализируется на основании уравнения Смолуховского (см. [8, 9] и др.). Точное и полное решение этого уравнения возможно только в некоторых частных случаях, требует достаточно серьезных упрощающих предположений и громоздких математических преобразований.

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В настоящей работе проведен расчет баланса малых свободных и связанных частиц водяного пара в смеси с азотом. Положено, что никаких физико-химических превращений внутри молекул воды не происходит, и в рамках задачи их можно считать простыми неделимыми объектами, а азот играет роль инертной примеси. Учитываемые в модели конденсационные механизмы математически представляются следующим образом.

1. Рост частиц за счет нарушения баланса столкновительного присоединения и отрыва мономеров:

$$\frac{dn_{i+1}}{dt} = \sigma_i n_i n_1 \bar{V} \cdot \Delta \bar{V}_L (1 - e^{-E_L/kT}) - \sigma_{i+1} n_{i+1} n_\Sigma \bar{V} \cdot \Delta \bar{V}_H \cdot e^{-E_H/kT},$$

где n_i — концентрация i -й компоненты, n_Σ — сум-

марная концентрация, σ_i — сечение столкновения для i -й компоненты, $\bar{V}$ — средняя скорость частицы в собственном движении, $\Delta \bar{V}_L$, $\Delta \bar{V}_H$ — поправки к средней скорости реагирующих медленных и быстрых частиц максвелловского распределения, E_H , E_L — верхний и нижний энергетические пороги реакции.

2. Развал частиц за счет теплового отрыва мономеров:

$$\frac{dn_i}{dt} = v_{int} \cdot n_{i+1} \cdot Zs_{i+1} \cdot e^{-\varphi_s/kT},$$

где $v_{int} = v_0 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\frac{kT_{nl}}{kT}} \right)$ — эффективная частота отрыва атома, v_0 — частота тепловых колебаний атома, T_{nl} — температура плавления, Zs_i — число атомов на поверхности частицы размера i , φ_s — потенциал отрыва поверхностного атома.

3. Рост капель при их слиянии:

$$\frac{dn_{i+A_{cp}}}{dt} = \sigma_{i,A_{cp}} \cdot n_i \cdot n_{A_{cp}} \cdot \bar{V}_{i+A_{cp}},$$

где A_{cp} — средний размер частиц, $\sigma_{i,A_{cp}}$ — сечение столкновения между частицами i -го и среднего размера, $\bar{V}_{i+A_{cp}}$ — относительная средняя скорость движения частиц i -го и среднего размера.

Энергетика элементарных процессов задавалась следующей модельной схемой разрешенных энергетических уровней взаимодействия между молекулами воды: $\varphi_1 = 0.25$ эВ, $\varphi_2 = 0.07$ эВ, $\varphi_3 = 0.058$ эВ, $\varphi_4 = 0.024$ эВ. Значения потенциалов назначены в соответствии с принципами, изложенными в [4, 10]. Учитывались обобщенные энергии связи в объеме $\varphi_v = 0.42$ эВ и на поверхности частицы $\varphi_H = (0.42 - 0.055) = 0.37$. На основе этих значений была построена аппроксимирующая зависимость для энергии присоединения мономера к кластеру в зависимости от размера последнего, аналогичная зависимости, используемой в работе Бауэра [11].

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА

Итоговая система уравнений имеет размерность, кратную максимальному количеству молекул воды в конденсированной частице. Очевидно, что расчет подобной системы уравнений при фи-

зически наблюдаемых размерах потребовал бы огромных вычислительных ресурсов. Для упрощения вычислительной задачи все множество растущих кластеров было разбито на группы. Индивидуально учитывались все ассоциации размером до 31 молекулы. Кластеры, содержащие от 32 до 63 молекул, объединялись в группы из двух близких размеров. Свойства кластеров размером до 124 полагались одинаковыми среди групп из четырех соседних размеров. И так далее. В результате подобных преобразований размерность системы уравнений была понижена, и, например, вместо 10000 уравнений в системе оставалось 176. Постепенное увеличение размера групп позволяло сохранить достаточную точность расчета, т. к. чем крупнее частица, тем меньше отличаются ее свойства от свойств ее ближайшего окружения.

В процессе расчета ставились условия постоянства температуры и неизменности рассматриваемого объема молекулярно-кластерной смеси паров воды и азота. В качестве начального состояния все молекулы воды считались свободными, не связанными друг с другом.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Результаты определения кластерного состава, полученные при моделировании по данной схеме, совпадают с классическими представлениями только при малой влажности среды — кривая 1 на рис. 1. С ростом содержания паров воды, выраженного в процентах от удельного объема насыщенного пара (УОНП), даже при параметрах, далеких от кривой насыщения, становится существ-

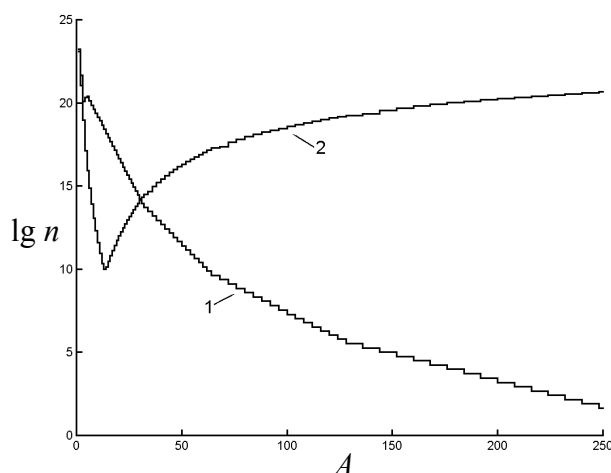


Рис. 1. Функция распределения частиц по размерам. Температура $T=20^\circ\text{C}$. 1 — 10 % от удельного объема насыщенного пара (УОНП); 2 — 50 % от УОНП

ственным межкластерное взаимодействие. Это проявляется в образовании дополнительного максимума на кривой распределения кластеров по размерам — кривая 2 на рис. 1.

При дальнейшем росте содержания пара и переходе параметров через кривую насыщения максимум концентраций кластеров сдвигается в область больших размеров. Увеличивается и максимальный размер частиц, наблюдаемых в смеси (рис. 2).

На рис. 3 представлена функция распределения количества вещества в частицах данного размера в зависимости от их размера при тех же условиях, что и на рис. 2. Величина максимума на кривой 3 (рис. 3) свидетельствует о режиме развитой конденсации, при которой преобладающая масса паров воды находится в крупных кластерах.

С ростом степени насыщения и появлением в смеси большого количества крупных конденсированных частиц скорости установления равновесия в системе уменьшаются. В таком состоянии пар может существовать достаточно долгое время без дальнейшего заметного укрупнения частиц, т. е. без протекания конденсации. Это свидетельствует о возможности явления, подобного туману, на субмикронном размере конденсированных капель, т. е. вне видимого диапазона. При дальнейшем укрупнении частиц и заданных тепловых скоростях их относительного движения времена релаксации системы становятся чрезвычайно большими. Моделирование в этой области требует введения аэродинамических факторов, учета сил тяжести, микротурбулентности и т. п. характеристик среды, что в полном объеме соответствует условиям уравнения Смолуховского и потому выходит за рамки поставленной задачи.

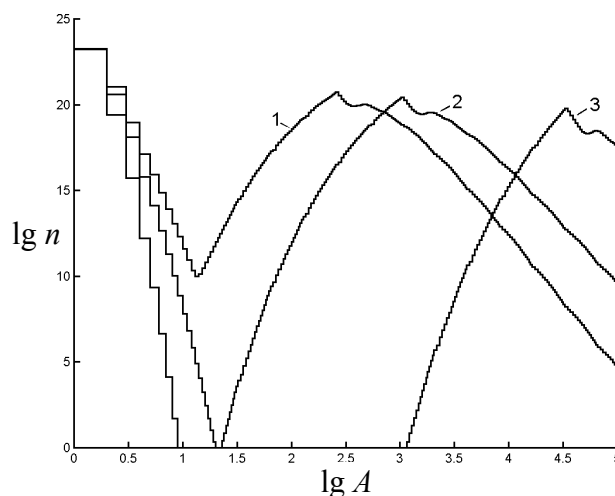


Рис. 2. Функция распределения частиц по размерам. Температура $T=20^\circ\text{C}$. 1 — 50 % от УОНП; 2 — 100 % от УОНП; 3 — 500 % от УОНП

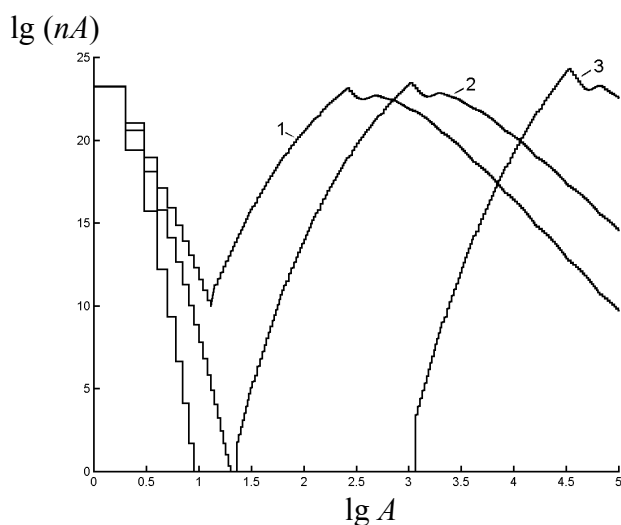


Рис. 3. Функция распределения количества вещества в частицах данного размера в зависимости от их размера. $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. 1 — 50 % от УОИП; 2 — 100 % от УОИП; 3 — 500 % от УОИП

Следует подчеркнуть, что обнаруженный максимум концентраций появляется в довольно широком диапазоне условий как при пересыщении смеси, так и при малом содержании влаги при параметрах, далеких от кривой насыщения. Существование значительных концентраций объектов промежуточного размера между малыми кластерами, имеющими считанное число атомов, и классическими каплями, которые поддаются наблюдению, например, в виде тумана, позволяет говорить о динамической стабильности подобных образований. Моделирование показывает возможность длительного установления равновесия и возможность существования не метастабильных, а динамически равновесных состояний смесей паров и кластеров при значительной концентрации сравнительно больших частиц.

ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Масса воды, сосредоточенная в связанных частицах, при обычных параметрах стандартной атмосферы, согласно расчетам, оказывается достаточно большой, чтобы оказывать существенное влияние на результаты измерений влажности. Эти же частицы в состоянии играть роль "центров гетерогенной конденсации", к определению числа которых сводятся экспериментально проверяемые расчеты скоростей образования жидкокапельной фазы.

Проверка представленных выше распределений капель по размерам возможна несколькими способами. Если суммарное количество влаги определяется стандартным методом высушивания [2], то психрометрические методы фактически являются косвенными, поскольку регистрируют фактически разности температур, определяемые процессами теплообмена среды с сухим и влажным термометрами.

Функцию распределения кластеров по размерам можно попытаться найти средствами оптической диагностики. Однако регистрация по поглощению или рассеиванию света соответствующей длины волны дает только интегральную характеристику наличия частиц, соизмеримых с длиной волны зондирующего света. Причем в наиболее интересной области такая диагностика должна производиться в УФ- и ДУФ-диапазонах спектра, что связано со значительными инструментальными проблемами.

Наиболее перспективным методом нахождения распределения связанных частиц воды по размерам оказывается масс-спектрометрия. Показанные на рис. 1–3 распределения достаточно стабильны, и при соблюдении вполне определенных, не жестких требований к способу формирования потока измеряемых частиц проверка данных зависимости вполне реальна.

При адиабатическом расширении потока в скиммере масс-спектрометра происходит резкое падение температуры и плотности исходной молекулярно-кластерной смеси. Этот процесс поддается процедурам численного расчета параметров сверхзвукового течения [12] и позволяет оценить скорости охлаждения, испарения и замораживания кластеров в зоне формирования потока частиц, поступающих на детектор. Подобный анализ уже проводился для экспериментов с оптическими исследованиями конденсирующихся потоков [13, 14] для капель видимого размера.

Достаточно простые инженерные оценки, проводимые по аналогии, но для ненасыщенной смеси с парами воды показывают, что при характерном размере скиммера до 1 см и диаметре входного отверстия 0.3 мм до точки замораживания кластерные капли субмикронного размера могут потерять порядка половины исходно связанных в них молекул. При дальнейшем движении замороженных частиц в высоком вакууме скорость сублимации не может быть высокой, и их реальный размер на временах 10^{-4} – 10^{-5} с меняется незначительно. В любом случае качественный характер кривых рис. 1–3 может быть подтвержден или опровергнут достаточно надежно.

Подчеркнем, что предсказываемое наличие максимумов концентрации капель имеет место в условиях, далеких от кривой насыщения. Адиабата до- и сверхзвукового расширения потока име-

ет наклон, близкий к наклону кривой насыщения. Поэтому при исходной влажности воздуха до 80–90 % пересечение этих кривых и существенное пересыщение пара практически не достигается, и если придерживаться классических представлений о протекании конденсации, то образование капель в потоке внутри скиммера запрещено.

Таким образом, само обнаружение или отсутствие пика концентрации кластерных капель в масс-спектрометре при влажности 50–70 % может служить качественным критерием оценки справедливости одного из двух рассматриваемых альтернативных подходов. Постановка опыта при нескольких конкретных значениях влажности, измеренных любым из известных методов, дала бы достаточно надежную качественную картину состава атмосферы.

Отметим, что в отличие от общепринятой интегральной оценки состояния воздуха, выражаемой только процентом влажности, проведение подобного опыта обеспечило бы получение более подробной и богатой информации о концентрации, среднем размере и дисперсии малых капель, а также — о соотношении содержания влаги в виде свободных и связанных молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Смесь водяного пара с воздухом или азотом имеет сложный молекулярно-кластерный состав. При сравнительно небольших концентрациях воды в ненасыщенном паре функция распределения кластеров по размерам имеет дополнительный максимум. Он обусловлен столкновениями конденсированных частиц между собой. С ростом влажности максимум увеличивается по абсолютному размеру и смещается в область больших размеров частиц.

2. С ростом степени насыщения и появлением в смеси большого количества крупных конденсированных частиц скорости установления равновесия в системе уменьшаются. В таком состоянии пар может существовать достаточно долгое время без дальнейшего заметного укрупнения частиц, т. е. без протекания конденсации. Это объясняет стабильность тумана и указывает на возможность существования среды, подобной туману на субмикронном размере конденсированных капель, т. е. вне видимого диапазона.

3. На основе масс-спектрометрических методов реально постановка опыта по определению молекулярно-кластерного состава атмосферы и по проверке выводов дискретной модели конденсации в сравнении с результатами классической теории нуклеации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
2. Кэй Д., Лэби Т. Справочник физика-экспериментатора. М.: ИЛ, 1949. 299 с.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 489 с.
4. Иголкин С.И. Модель конденсации по механизму "пар—кристалл" // ЖТФ. 1996. Т. 66, вып. 9. С.1–11.
5. Горбунов В.Н., Пирумов У.Г., Рыжов Ю.А. Неравновесная конденсация в высокоскоростных потоках газа. М.: Машиностроение, 1984. 200 с.
6. Чирихин А.В. К вопросу о подобии течений спонтанно конденсирующегося газа в сверхзвуковых соплах // ПМТФ. 1982. № 1. С. 75–83.
7. Сенковенко С.А., Стасенко А.Л. Релаксационные процессы в сверхзвуковых струях газа. М.: Энергоатомиздат, 1985. 120 с.
8. Волощук В.М., Седунов Ю.С. Процессы коагуляции в дисперсных системах. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 320 с.
9. Довгалюк Ю.А., Ивлев Л.С. Физика водных и других атмосферных аэрозолей. СПб.: СПбГУ, 1998. 324 с.
10. Gorbunov A.A., Igolkin S.I. Mathematical Simulation of Volumetric Growth of Clusters in Overcooled Vapor // Proceedings of the Fourth International Conference "Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer" (ISCG-01), 2001, Obninsk, Russia. V. 4. P. 931–939.
11. Bauer S.H., Frurip D.J. Homogenous Nucleation in Metal Vapors. 5. A Self-Consistent Kinetic Model // J. Chem. Phys. 1977. V. 81, N 10. P. 1015–1024.
12. Горбунов А.А. Численный расчет течения в сопле Лаваля с учетом конденсации по механизму пар—кристалл в квазиодномерной постановке // ВМУ. 2000. Вып. 7. С. 64–69.
13. Куснер Ю.С., Приходько В.Г., Симонова Г.В., Фирстов В.Е. О механизме гомогенной конденсации при быстром адиабатическом расширении газа // ЖТФ. 1984. Т. 54, № 9. С. 1772–1781.
14. Фирстов В.Е. Простая кинетическая модель релаксационных процессов при испарении кластеров за ударными волнами // ЖТФ. 1987. Т. 57, № 8. С. 1675–1678.

Балтийский государственный технический университет, Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 30.03.2005.

AEROSOL-CLUSTER MIXTURE OF ATMOSPHERE AND AIR MOISTURE DETERMINATIONS

A. A. Gorbunov, S. I. Igolkin

Baltic State Technical University, Saint-Petersburg

The mechanisms of water cluster and drop formation in the atmosphere at a given moisture content are analyzed. The computations of the drop size distribution functions in terms of the discrete model of condensation have revealed a maximum of concentration of rather large particles, which is not caused by the presence of dust or electrical charges. The size, position of the maximum, and the number of molecules in the drops are defined by the degree of vapor saturation. The possible ways of checking the obtained distribution functions are discussed.