

ОБРАЗОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ПЕРЕСЫЩЕНИЯХ

А. Г. Сутугин, Н. А. Фукс

(Москва)

Описана схема расчета процесса образования конденсационных аэрозолей при высоких пересыщениях, учитывающая одновременное протекание зародышеобразования, конденсационного роста частиц и их коагуляции. Свободная энергия образования зародышей вычислена с помощью модели попарного взаимодействия составляющих зародыш молекул. Произведен расчет конденсации паров серебра, содержащихся в горячей струе аргона, истекающей в холодный покоящийся воздух. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментом. Показано, что дисперсность конденсационных аэрозолей, образующихся при больших пересыщениях и концентрации пара, определяется способностью частиц сливаться при коагуляции.

Спонтанная конденсация сильно пересыщенных паров имеет место при различных технологических процессах (например, при получении высокодисперсных порошков плазменным методом), в соплах ракет, в сверхзвуковых аэродинамических трубах и т. д. Теоретический расчет процесса формирования конденсационного аэрозоля, однако, затруднен вследствие несовершенства обычной теории спонтанного зародышеобразования, а также тем, что необходимо учитывать три одновременно протекающих процесса — зародышеобразование, конденсационный рост частиц и их коагуляцию. В ряде случаев необходимо принимать в расчет кинетику процесса, ведущего к установлению пересыщения, например, смешения горячего пара с холодным газом, или химическую реакцию, сопровождающую зародышеобразование.

Применимость обычной теории [1] даже для описания конденсации при низких пересыщениях неоднократно подвергалась сомнению, что в первую очередь было обусловлено трудностями выражения свободной энергии образования зародыша через физические свойства, присущие макроскопическим объемам жидкости. Обширную дискуссию недавно вызвал вопрос о вкладе внешних степеней свободы зародыша в свободную энергию [2,3]. С увеличением пересыщения уменьшается размер критического зародыша, поэтому вышеупомянутые трудности возрастают, если рассматривается конденсация при очень высоких пересыщениях, когда критический зародыш состоит всего из нескольких молекул.

1. Общие соображения. Рассмотрение конденсации при очень высоких пересыщениях облегчается, если использовать некоторые обстоятельства.

Во-первых, свободная энергия образования агрегатов, содержащих всего несколько молекул, может быть рассчитана методами статистической физики без априорного предположения о величине плотности и поверхностного натяжения.

Во-вторых, концентрации докритических агрегатов в течение зародышеобразования близки к равновесным.

В-третьих, время протекания процесса зародышеобразования становится всего лишь на ~ 2 порядка больше среднего интервала времени Δt между последовательными столкновениями молекул пара с данным критическим зародышем.

Благодаря этим обстоятельствам концентрации докритических агрегатов можно считать равными равновесным, соответствующим температуре и концентрации, существующим в данный момент времени. При этом скорость зародышеобразования может быть определена путем подсчета числа столкновений критических зародышей с молекулами пара и молекулярными агрегатами докритического размера в последовательные интервалы времени Δt при помощи уравнений вида

$$\Delta f_{g^*+1} / \Delta t = \sum_{j+k=g^*+1} K_{jk} c_j c_k - \sum_{i=1}^{\infty} K_{lg} f_{g^*+1} c_i - \beta_{g^*+1} f_{g^*+1} + \beta_{g^*+2} f_{g^*+2} \quad (1.1)$$

Здесь f_{g^*+1} — концентрация зародышей, содержащих $g^* + 1$ молекул, g^* — число молекул в критическом зародыше, c — равновесная концентрация докритических агрегатов, K_{jk} — константа столкновений между агрегатами, содержащими j и k молекул, $j+k = g^* + 1$, β_{g^*+1} — вероятность испарения одной молекулы из зародыша, содержащего $g^* + 1$ молекул. При высоких пересыщениях число интервалов Δt , на которые необходимо разбить процесс зародышеобразования, умеренно велико и объем вычислений, которые надо выполнить для решения уравнений вида (1.1), число которых равно числу интервалов Δt , также не слишком велико.

Скорость роста закритических зародышей и их коагуляции могут быть рассчитаны с помощью выражений вида (1.1), но без членов, учитывающих вероятность испарения молекул, так как эта вероятность быстро убывает с увеличением размера частиц. Предлагаемая схема может включать учет химической реакции, сопровождающей зародышеобразование.

Расчеты показывают [3], что время, необходимое для достижения стационарных концентраций, пропорционально квадрату числа молекул в агрегатах и, поэтому, весьма мало при малых g . Расчет числа образующихся зародышей выполняется в предположении, что температура и концентрация постоянны внутри каждого интервала Δt и скачком меняются при переходе от одного интервала к другому. Так как равновесные концентрации несильно изменяются при таком переходе, можно считать, что они успевают следовать за изменениями температуры и концентрации. Как следует из вычислений Ориани и Зундквиста [4], а также из расчетов авторов, в некоторых случаях учет внешних степеней свободы агрегатов приводит к тому, что зависимость свободной энергии образования агрегатов от их размера помимо максимума при $g = g^*$ имеет также минимум при очень малых g . Поэтому возможен, случай, когда $c_g > c_{g-1}$ и $c_g > c_{g+1}$. Тогда концентрация агрегатов размера g в течение зародышеобразования не может быть близкой к равновесной, поскольку она не может превысить значение c_{g-1} и для определения этой концентрации необходимо решать уравнение вида (1.1).

Рид [5] впервые воспользовался для определения равновесных концентраций агрегатов, содержащих до восьми молекул, значениями их химического потенциала, выраженными через суммы по состояниям агрегатов, рассматриваемых как многоатомные молекулы. Подсчитывая суммы по состояниям, Рид сделал следующие предположения. В агрегатах имеет место лишь описываемое уравнением Леннарда — Джонса взаимодействие между ближайшими соседями. Молекулы, образующие агрегат, сохраняют неизменными свои вращательные степени свободы. Каждый агрегат существует в наиболее устойчивой пространственной конфигурации.

Строго говоря, равновесные концентрации агрегатов следует находить подсчитывая групповые интегралы, как это делается в теории уравнения состояния Майера — Борна — Фукса [6]. Недавно Килпатрик и Катсура [7] разработали метод вычисления групповых интегралов для зародышей, содержащих до десяти молекул, требующий сравнительно небольшого числа вычислений, но все же гораздо большего, чем метод Рида [5].

Итак, распределение частиц по размерам в аэрозоле, образующемся при высоких пересыщениях, может быть рассчитано следующим образом. С помощью соотношений вида

$$\mu_g = g\mu_1, \quad c_1 + 2c_2 + \dots + gc_g = \text{const}$$

где μ_1 и μ_g — химические потенциалы молекул и агрегатов, выраженные через их суммы по состояниям, рассчитывается содержание зародышей различного размера в паре в момент начала конденсации. Агрегаты, обладающие наименьшим химическим потенциалом, считаются критическими зародышами. Затем, из кинетических соображений определяется величина интервала Δt , необходимого, чтобы с критическим зародышем столкнулись в среднем одна молекула пара или агрегат меньшего размера. Предполагается, что в течение этого интервала температура и концентрация сохраняют свои постоянные значения. Если вероятность прилипания при столкновениях равна единице, то все критические зародыши в течение этого интервала времени перейдут в закритическую область размеров. После этого снова определяется величина Δt и подсчитываются концентрации докритических агрегатов, причем учитывается расход пара на образование закритических частиц. Начиная со второго интервала, вычисляется расход пара на конденсационный рост частиц и прослеживается изменение размеров растущих частиц. Число столкновений агрегатов и зародышей с молекулами и друг с другом определяется с помощью формулы для числа столкновений между газовыми молекулами, причем агрегаты и зародыши считаются сферами, плотность которых равна плотности соответствующей жидкости.

Увеличение числа закритических частиц приводит к их коагуляции. Точный расчет распределения частиц по размерам в коагулирующем аэрозоле в тех случаях, когда образуются частицы в десятки и сотни тысяч раз превышающие по массе первичные, невозможен даже с помощью самых быстродействующих машин. Упрощенная схема коагуляции полидисперсных, сливающихся при столкновениях частиц была предложена Розински и Сноу [8]. Согласно идее этих авторов, непрерывная функция распределения частиц по размерам заменяется дискретной, причем считается, что аэрозоль состоит из частиц, содержащих 2^i молекул каждая, i — натуральное число. Столкновение двух частиц класса 2^i приводит к образованию частицы класса 2^{i+1} . Далее, условно принимается, что при столкновениях частиц классов 2^i и 2^{i+1} также образуются частицы класса 2^{i+1} , но в количестве $(2^i + 2^{i+1}) / 2^{i+1} = 0.75$ от числа первых, принявших участие в столкновениях. Когда сталкиваются частицы классов 2^i и 2^{i-j} , $j > 1$ размер первых не увеличивается, но их число возрастает в $(2^i + 2^{i-j}) / 2^i$ раз. Первое из этих двух предположений ведет к завышению скорости переноса массы вдоль оси размера частиц, а второе — к занижению, благодаря чему ошибки компенсируются. Схема Розински — Сноу была применена Стокхемом [9] для расчета коагуляции аэрозоля серебра и полученные им результаты хорошо согласовались с экспериментом.

Расчет зародышеобразования и конденсационного роста частиц дает возможность получить почти непрерывное распределение по размерам (почти — потому, что разница в массе двух частиц не может превышать массы молекулы). Программа Розински — Сноу, однако, требует дискретного распределения по размерам. Поэтому приходится пользоваться следующим методом. Сначала рассчитывается коагуляция образовавшихся к данному моменту частиц за время Δt , затем конденсационный рост за тот же интервал. Независимо определяется число вновь образующихся закритических частиц. После этого делается пересчет, при котором N частиц, содержащих g молекул каждая, заменяются количеством $Ng/2^i$ частиц, содержащих 2^i молекул (2^i ближайшее к g число, представляющее собой степень двух). Такой пересчет необязательно производится в каждом интервале Δt . В зависимости от концентрации пара и температуры, соотношение между скоростями изменения числа частиц, вследствие образования новых частиц, и коагуляции может меняться в широких пределах, так что интервал времени, в течение которого концентрацию коагулирующих частиц можно считать постоянной, может быть в несколько раз больше или меньше интервала, в течение которого критический зародыш в среднем сталкивается с одной молекулой пара. Когда же концентрация молекул пара становится соизмеримой с концентрацией зародышей, конденсацию можно рассматривать как коагуляцию одиночных молекул с растущими частицами и, таким образом, включить схему Розински — Сноу.

С целью оценки ошибки, обусловленной введением вышеупомянутых допущений, производился точный расчет формирования распределения частиц по размерам вплоть до момента, когда концентрация частиц, состоящих из 64 молекул, достигала заметной величины. Одновременно осуществлялись расчеты по схеме Розински — Сноу. Число частиц и ширина распределения по размерам были в пределах точности расчетов одинаковыми в обоих случаях.

В описанной схеме пренебрегаются нагреванием частиц за счет выделения тепла конденсации. Когда парциальное давление конденсирующегося пара не превышает ~ 1 мм рт. ст., за время между последовательными столкновениями с молекулами пара, зародыш сталкивается по меньшей мере с 10^3 молекул инертного газа, что обеспечивает диссипацию тепла.

Предлагаемая схема учитывает нестационарность процесса, вклад внешних степеней свободы зародыша в свободную энергию его образования, коагуляцию растущих частиц, и, в то же время, свободна от ряда предположений, принимаемых в классической теории. Схема может быть усовершенствована путем учета нагрева зародышей при высоких концентрациях конденсирующегося пара, влияния молекулярных сил на коагуляцию и конденсацию и т. д. В приведенных рассуждениях, а также в некоторых выводах во второй части, сделан ряд не вполне строгих допущений, однако без них решение поставленной задачи вообще было бы невозможно.

2. Конденсация в турбулентной струе. Разбиение процесса конденсации на временные интервалы не вызывает затруднений при рассмотрении, например, конденсации в камере Вильсона или в одномерном адиабатическом потоке в аэродинамической трубе. Гораздо сложнее процесс конденсации при турбулентном смешении разнотемпературных потоков, поскольку температура и концентрация в этом случае являются функциями двух или трех переменных. Рассмотрим конденсацию пара, содержащегося в горячей осесимметричной турбулентной газовой струе, истекающей в покоящийся холодный воздух.

Впервые конденсация паров в свободной турбулентной струе с целью проверки теории спонтанного зародышеобразования была исследована Амелиным [10], который выразил пересыщение, создающееся при истечении в холодный газ горячей газовой струи, содержащей пары конденсирующегося вещества, следующим образом:

$$S = \frac{p_0}{p_T} \frac{1}{n+1} \quad (2.1)$$

Здесь p_0 — парциальное давление пара конденсирующегося вещества в выходном сечении сопла, p_T — давление насыщения при температуре в данной точке, n — среднее по времени отношение весовых количеств холодного и горячего газа в этой точке зоны смешения.

Функция $S(n)$ имеет максимум при некотором n вследствие противоположного влияния разбавления и охлаждения. В опытах Амелина [10] пересыщение превышало критическую величину лишь в очень узком диапазоне значений n и это дало возможность считать, что зародышеобразование протекает при пересыщении, равном максимуму, достигаемому в зоне смешения. Хигучи и О'Конски [11] усовершенствовали метод Амелина, выразив количество образующихся в единицу времени в зоне смешения зародышей через интеграл

$$N = \int_0^\infty I(n) \frac{dV(n)}{dn} dn \quad (2.2)$$

Здесь I — скорость зародышеобразования, $V(n)$ — объем зоны смешения, ограниченный поверхностью $n = \text{const}$.

Очевидно, температура и давление в любой точке зоны смешения также могут быть выражены в функции единственного аргумента n . В выражениях для $V(n)$ и $I(n)$ Хигучи и О'Конски использовали, выведенные Бэрном и Александером [12,13], уравнения, описывающие на основе модели турбулентности Рейхардта распределение средних по времени значений концентрации, избыточной температуры и осевой компоненты скорости в зоне смешения струи:

$$\gamma_m \frac{\rho u^2}{\rho_0 u_0^2} = \frac{d^2}{4C_m^2 x^2} \exp \frac{-r^2}{C_m^2 x^2} \quad (2.3)$$

$$\gamma_\chi \frac{\rho \chi u}{\rho_0 \chi_0 u_0} = \frac{d^2}{4C_\chi^2 x^2} \exp \frac{-r^2}{C_\chi^2 x^2}, \quad \chi = \frac{1}{n+1} \quad (2.4)$$

$$\gamma_\theta \frac{\rho \theta u}{\rho_0 \theta_0 u_0} = \frac{d^2}{4C_\theta^2 x^2} \exp \frac{-r^2}{C_\theta^2 x^2}, \quad \theta = T - T_a \quad (2.5)$$

Здесь x и r — осевая и радиальная координаты, ρ , u , θ и χ — средние по времени значения плотности газовой смеси, осевой компоненты скорости, избыточной температуры и весовой доли горячего газа, T_a — температура холодного газа, d — диаметр сопла, C_m , C_χ и C_θ — константы. Анализируя обширный экспериментальный материал, Бэрн [13] нашел, что $C_\chi = C_\theta = 0.855$ и $C_m = 0.075$. Введение коэффициентов γ_m , γ_χ и γ_θ обусловлено тем фактом, что средняя величина произведения не равна произведению средних величин. В первом и втором приближениях соответственно

$$\gamma_m = \gamma_\chi = \gamma_\theta, \quad \gamma_\theta / \sqrt{\gamma_m} = \gamma_\chi / \sqrt{\gamma_m} = 1.$$

При поступенчатом расчете образования аэрозоля в струе естественно в качестве границ ступеней выбрать поверхности постоянных температур и концентраций (поскольку $C_\theta = C_\chi$, такие поверхности совпадают), а в качестве временных интервалов — промежутки времени, требуемые для пересечения парогазовой смесью пространства, заключенного между двумя такими поверхностями.

Уравнение для поверхности $n = \text{const}$ можно найти, извлекая корень квадратный из обеих частей уравнения (2.3) и деля (2.4) на полученное уравнение. Подставляя значения констант, переходя к полярным координатам R и φ (φ — угол между радиусом — вектором R и плоскостью, в которой лежит выходное сечение сопла) и имея в виду, что $\chi_0 = 1$, получаем

$$\chi = 5.14 (\rho_0 / \rho)^{1/2} d / R \sin \varphi \exp (-48 \text{ctg}^2 \varphi) \quad (2.6)$$

Найдем среднее время пребывания элементарного объема газовой смеси между поверхностями $n = \text{const}$. Считая, что газ движется по радиусу-вектору, имеющему начало в полюсе струи, можно записать, что путь смешения, на котором разбавление изменяется от n_1 до n_2 , равен

$$\Delta R(\varphi) = R(n_2, \varphi) - R(n_1, \varphi) \quad (2.7)$$

а время прохождения этого пути

$$\Delta t(\varphi) = \int_{R_1}^{R_2} \frac{\sin \varphi dR}{n} \quad (2.8)$$

можно выразить из уравнения (2.6). Найдем $u(n)$. Разделив (2.3) на (2.4), получаем

$$\frac{\gamma_m u^2 u_0}{\gamma_\chi u u_0^2} = \frac{C_\chi^2}{C_m^2} \exp \left[-\frac{r^2}{x^2} \left(\frac{1}{C_m^2} - \frac{1}{C_\chi^2} \right) \right] \quad (2.9)$$

Если предположить, что

$$\frac{\gamma_m u^2 u_0}{\gamma_\chi u u_0^2} = \frac{u}{u_0}, \quad u = 1.3 u_0 \chi \exp (-41 \text{ctg}^2 \varphi) \quad (2.10)$$

Более точное выражение для u можно получить, воспользовавшись эмпирическим соотношением, приведенным в монографии Г. Н. Абрамовича [14], согласно которому на оси неизотермической струи

$$\theta / \theta_0 = 0.73 u / u_0 \quad (2.11)$$

Полагая, что эта зависимость соблюдается не только на оси, а во всех точках основного участка зоны смешения, получаем

$$\frac{\gamma_m u^2 u_0}{\gamma_\chi u u_0^2} = 0.97 \frac{u}{u_0} \quad u = 1.34 u_0 \chi \exp (-41 \text{ctg}^2 \varphi) \quad (2.12)$$

Из соотношения (2.11) следует, что при $1 > \theta / \theta_0 > 0.73$ $u_0 > u_0$, что, очевидно, невозможно. Это объясняется неприменимостью соотношений (2.3) — (2.5) и (2.11) для описания процессов, происходящих вблизи границ начального участка струи. Поэтому результаты данного вывода непригодны для расчета конденсации, протекающей вблизи границ основного участка.

Подставляя в (2.8) значения $u(n)$ и $R(n)$ из (2.6) и (2.10), находим

$$\Delta t(\varphi) = 1.89 \frac{d}{u_0} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{1/2} \left[\frac{(n_2 + 1)^2}{2} - \frac{(n_1 + 1)^2}{2} \right] \exp(-7 \operatorname{ctg}^2 \varphi) \quad (2.13)$$

Усредним по всем значениям угла φ величину Δt

$$\Delta t_{cp} = \left(\int_0^{1/2\pi} \Delta t(\varphi) m(\varphi) d\varphi \right) \left(\int_0^{1/2\pi} m(\varphi) d\varphi \right)^{-1} \quad (2.14)$$

Здесь $m(\varphi)$ — масса горячего газа, протекающего в единицу времени через кольцеобразную зону поверхности $n = \text{const}$, заключенную между φ и $\varphi + d\varphi$, равное

$$(p\chi u / \sin \varphi)_{n=n_1} \cos \alpha ds$$

где α — угол между направлением скорости и касательной к поверхности $n = \text{const}$, cs — площадь этой зоны. Из элементарных геометрических соображений следует:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{d\varphi} \quad \cos \alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + (dR/d\varphi)^2}} \quad (2.15)$$

Площадь поверхности тела вращения в полярных координатах

$$s = 2\pi \int_0^{1/2\pi} R \cos \varphi \sqrt{(dR/d\varphi)^2 + R^2} d\varphi \quad (2.16)$$

следовательно:

$$\cos \alpha ds = 2\pi R^2 \cos \varphi d\varphi \quad (2.17)$$

Подставляя в (2.14) выражения для $\Delta t(\varphi)$ и $m(\varphi)$, имеем

$$\Delta t^* = 1.89 \frac{d_0}{u_0} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{1/2} [(n_2 + 1)^2 - (n_1 + 1)^2] \quad (2.18)$$

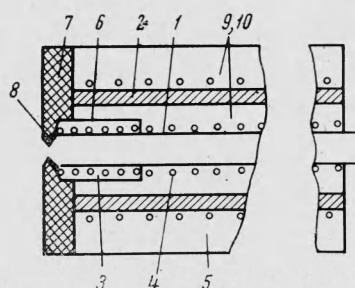
Если разность $n_2 - n_1$ невелика, отношение $\sqrt{\rho_0/\rho}$ можно считать постоянным и усреднить его путем линейной интерполяции. Хотя $\Delta t(\varphi)$ сильно зависит от угла φ , функция $\exp(-41 \operatorname{ctg}^2 \varphi)$, входящая в выражение для $m(\varphi)$, практически обращается в нуль при таких значениях φ , когда Δt составляет $\approx 0.6 \Delta t$ на оси струи. Поэтому лишь ничтожная часть вещества находится в рассматриваемом объеме в течение времени, отличающегося от Δt^* , и усреднение вполне допустимо.

Хигучи и О'Конски [11] пришли к выводу, что уравнения Бэрона — Александра применимы для описания смещения в турбулентной струе при следующих условиях: число Рейнольдса R должно быть > 3000 , а перепад давлений на сопле должен быть не слишком большим. Введение этих условий обусловлено тем фактом, что в теории турбулентности Рейхардта не учитываются члены, содержащие молекулярную вязкость и градиент давления. Обсуждая вопрос о роли турбулентных флуктуаций, Хигучи и О'Конски пришли к выводу, что, когда максимальное пересыщение, достигаемое в зоне смещения, не слишком превышает критическое, флуктуации могут обусловить локальное увеличение пересыщения не более чем на 8%. Они считали это несущественным даже при пересыщениях, близких к критическим. Производная dI/dS быстро убывает, поэтому с ростом пересыщения в области высоких пересыщений влияние турбулентных флуктуаций должно быть еще меньше.

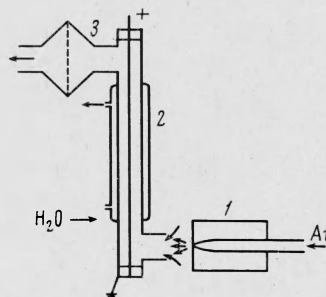
Из выражения (2.18) могут быть получены некоторые качественные выводы о влиянии различных параметров на процесс образования аэрозоля. Как можно видеть, скорость охлаждения уменьшается с увеличением диаметра сопла и уменьшением скорости истечения. Отсюда следует, что в медленных, истекающих из широких сопел, струях влияние коагуляции должно быть большим, а скорость зародышеобразования по мере охлаждения должна нарастать медленнее. Таким образом, можно ожидать, что при одной и той же концентрации конденсирующегося пара дисперсность образующихся аэрозолей должна убывать при увеличении диаметра сопла и уменьшении скорости.

3. Экспериментальное исследование конденсации в затопленной струе. Экспериментально исследовалась конденсация паров серебра, содержащихся в струе аргона, истекающей в холодный покоящийся воздух. Серебро было выбрано в качестве рабочего вещества из-за химической инертности, а также потому, что частицы серебра представляют собой удобный объект для электронномикроскопических исследований. Используемый нами аппарат для получения аэрозолей в турбулентной струе имел сходство с прибором Хигучи и О'Конского [11], но обладал рядом существенных отличий, обусловленных спецификой работы с высокими температурами.

Конструкция прибора схематически представлена на фиг. 1, где 1, 2 — трубки из алунда; 3, 4, 5 — греющие обмотки из молибденовой проволоки; 6 — гильза из алунда; 7 — пенокорундовая шайба; 8 — сопло; 9, 10 — термоизоляция. Алундовая лодочка с серебром помещалась в трубку 1, через которую пропускали чистый аргон. Чистый инертный газ просачивался также через трещины в термоизоляции, омывая греющие обмотки и предохраняя их от окисления. Изменяя напряжение на обмотках, можно было менять температуру возгонки серебра, поддерживая постоянной температуру истечения из сопла.



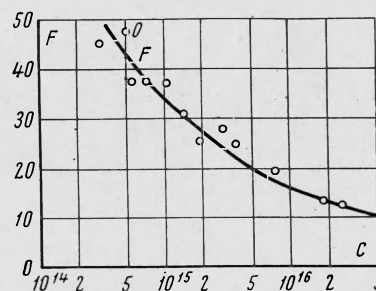
Фиг. 1



Фиг. 2

Струя инертного газа, содержащая пары серебра, истекая в воздух лаборатории, смешивалась с ним и охлаждалась. Как и в работе Хигучи и О'Конского [11], большую роль играла необходимость предотвращения нагрева холодного воздуха при контакте его с торцевой поверхностью печи. Однако в опытах влияние температуры воздуха и истекающей струи на счетную концентрацию и дисперсность образующегося аэрозоля было незначительным. Например, изменение температуры в выходном сечении сопла на $\pm 50^\circ$ не влияло на дисперсность образующегося аэрозоля.

Измерение этой дисперсности производилось путем определения удельной поверхности порошка, полученного осаждением аэрозоля. Удельная поверхность определялась методом БЭТ по адсорбции криптона при 78°K . Для осаждения использовался электропреципитатор, всасывающий раструб которого располагался на расстоянии 80 мм от сопла и имел диаметр 80 мм; за электропреципитатором располагался аналитический аэрозольный фильтр, служивший для контроля полноты осаждения аэрозоля. Электропреципитатор и фильтр были соединены с пылесосом, засасывавшим ≈ 60 л / мин воздуха. Наблюдения за визуализированным концентрированным аэрозолем струей показали, что подведение всасывающего раструба электропреципитатора к золе смещения струи искажает картину смещения лишь при $n > 10$. Схема забора аэрозоля показана на фиг. 2, где 1 — прибор для получения аэрозоля, 2 — электропреципитатор, 3 — аналитический аэрозольный фильтр. Концентрация аэрозоля определялась путем взвешивания накопленного за известный период времени осадка.



Фиг. 3

В литературе описано изменение удельной поверхности высокодисперсных металлических порошков при хранении [15], поэтому было предпринято исследование устойчивости полученных порошков и установлено, что при удельной поверхности F , равной $27 \text{ м}^2 / \text{г}$, она не изменялась при хранении порошка при комнатной температуре в течение недели.

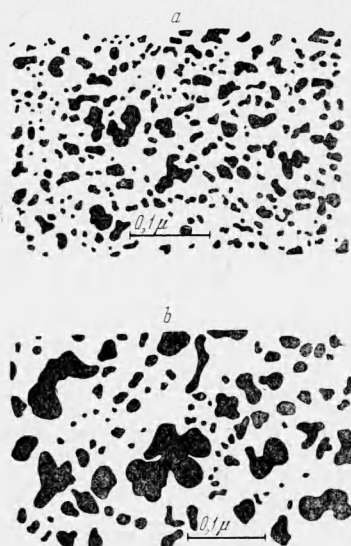
На фиг. 3 показаны экспериментальные данные по зависимости удельной поверхности F [$\text{м}^2 / \text{г}$] полученных серебряных порошков от концентрации пара s (молекул / см^3) в струе. Опыты производились с соплом диаметром 0.08 см при скорости истечения аргона $410 \text{ м} / \text{сек}$ и температуре в выходном сечении сопла 1663°K .

Из результатов измерений удельной поверхности можно вычислить средний размер частиц, предполагая, что соприкосновение частиц не сопровождается их спеканием или слипанием. Однако коагуляция аэрозоля, протекающая при повышенной температуре, может обусловить слипание или спекание. Известно, что крупные твердые частицы способны спекаться, если температура превышает точку Таммана, составляющую ≈ 0.6 абсолютной температуры плавления. Однако имеются указания, что для высокодисперсных частиц температура спекания гораздо ниже. С целью определения зависимости

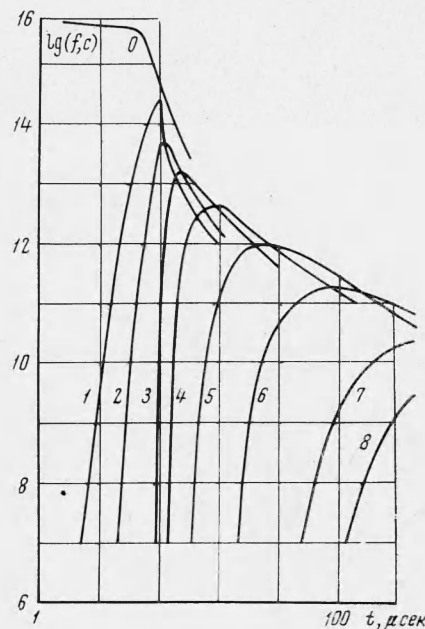
ти температуры спекания частиц серебра от их размера, с одной стороны исследовалось изменение удельной поверхности порошка при нагревании его в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. в течение часа, а с другой стороны при помощи электронной микроскопии изучались осадки аэрозоля, отобранные из различных точек зоны смешения. Приводим некоторые результаты изучения влияния температуры $T^\circ \text{C}$ на величину удельной поверхности F :

$T^\circ \text{C}$	20	60	115	160	200	
$F(\text{м}^2/\text{г})$	25.7	28.8	23.6	12.4	8.5	(образец 1)
$F(\text{м}^2/\text{г})$	34.2	38.5	24.7	13.2	8.7	(образец 2)

Увеличение значений F при 60° , очевидно, объясняется десорбцией загрязнений. При нагревании свыше одного часа дальнейшего изменения F не наблюдалось. Наибольшее значение F , которое удалось измерить (эвакуируя образец при 60°), составляло $108 \text{ м}^2/\text{г}$. Как видно из приведенных данных, если объяснить уменьшение F спеканием частиц, следует заключить, что частицы с радиусом $< 100 \text{ \AA}$ способны спекаться при температурах $> 150^\circ \text{C}$.



Фиг. 4



Фиг. 5

Отбор проб аэрозоля из зоны смешения на электронномикроскопическую сетку производился следующим образом. Латунная сеточка с нанесенной на нее коллодиевой пленкой прикреплялась к лезвию скальпеля. Лезвие охлаждалось до температуры жидкого азота и на очень короткий промежуток времени вводилось в зону смешения вблизи оси струи. Вследствие термофореза частицы аэрозоля осаждались на сетку. Предварительное охлаждение сетки предупреждало термическое разрушение коллодиевой пленки. На фиг. 4 а и б представлены перенесенные на кальку изображения частиц, отобранных из зоны смешения соответственно при температурах $\approx 400^\circ$ и $\approx 550^\circ \text{K}$. В обоих случаях агрегаты содержат небольшое и примерно одинаковое число первичных частиц, хотя степень коагуляции за время перемещения аэрозоля из точки первого отбора в точку второго по расчетам составляла несколько десятков. Заметно увеличение среднего размера частиц во втором случае по сравнению с первым. Это увеличение может быть отнесено лишь за счет коагуляционного роста частиц, так как паровая фаза по расчетам была истощена при более высоких температурах. Таким образом, эти снимки позволяют сделать вывод, что в процессе коагуляции частицы с радиусами $\leq 100 \text{ \AA}$, а, может быть, и более крупные, сливаются. Несомненно, что процесс слияния частиц требует некоторого времени и может быть прерван при осаждении на холодную пленку. При помощи рентгеноструктурного анализа было установлено, что осадки серебра не содержат его окислов.

Аппарат описанного типа использовался не только для исследования спонтанной конденсации, но и для получения небольших количеств (порядка нескольких грамм) порошков с удельными поверхностями до $200 \text{ м}^2/\text{г}$ из широкого круга веществ. Интересно, что из солей и окислов металлов, возгоняющихся при температурах 600° —

900°, например, из MoO_3 , получались порошки с гораздо большей удельной поверхностью, чем из серебра, хотя при конденсации паров серебра должны были бы достигаться более высокие пересыщения.

По-видимому, максимальная дисперсность получаемых порошков определяется способностью коагулирующих частиц к спеканию. Этот взгляд подтверждается тем обстоятельством, что порошки MoO_3 с размером частиц $\approx 100 \text{ \AA}$ не меняли удельную поверхность при нагреве в вакууме до 350°. Что касается серебряных порошков, то при использовании в качестве газа-носителя гелия вместо аргона при тех же диаметре сопла, скорости и температуре истечения получались порошки с вдвое — втрое большей удельной поверхностью.

Для сравнения экспериментальных результатов с теоретическими, методом, описанным выше, были проведены расчеты образования аэрозолей серебра при конденсации в струе аргона, истекающей из сопла диаметром 0.08 см со скоростью 410 м/сек и температурой 1663°K, в неподвижный воздух, имеющий температуру 301°K. Расчеты были выполнены для концентраций $5.01 \cdot 10^{14}$ (А), $5.01 \cdot 10^{15}$ (В) и $5.01 \cdot 10^{16}$ (С) молекул/см³ в выходном сечении сопла. Для параметров уравнения Леннарда — Джонса, описывающего взаимодействие между атомами серебра, согласно работе Н. Д. Соколова [16] были приняты значения $\epsilon = 9.96 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$ и $\sigma = 1.67 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. В работе [17] было показано, что константа коагуляции аэрозолей, размер частиц которых мал по сравнению с кажущейся длиной свободного пробега, выражается формулой для числа столкновений между газовыми молекулами с поправкой на влияние молекулярных сил, причем эта поправка не зависит от размера коагулирующих частиц. Поправочный множитель был рассчитан на основе данных работы Н. Д. Соколова [16], причем для постоянной Гамакера было получено значение $9.96 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$, а для поправочного коэффициента — значение 2.20. Принималось, что молекулярные силы равным образом увеличивают вероятность столкновения частиц как равного, так и неравного размера. Для случая В для сравнения был также произведен расчет без учета влияния молекулярных сил на коагуляцию.

За начало конденсации условно принимался момент, в который скорость зародышеобразования достигала 10^4 зародышей/см³ за время пребывания на одной ступени. Размер критического зародыша в случае А составлял в начале конденсации шесть молекул, а затем уменьшался и в течение большей части процесса составлял две молекулы. В случаях В и С критические зародыши состояли сначала из шести, а потом из пяти молекул. Число ступеней для интервалов Δt , на которые разбивался процесс зародышеобразования, составляло в случаях А, В и С соответственно 28, 49 и 195.

На фиг. 5 представлены зависимости от времени концентраций с молекул/см³ одноатомных молекул серебра, а также концентраций t частиц/см³ частиц серебра.

$$\begin{array}{cccccccc} \text{Кривая} = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ g = & 1 & 2^3 & 2^5 & 2^7 & 2^9 & 2^{11} & 2^{13} & 2^{15} & 2^{16} \end{array}$$

Совокупность таких кривых для всего диапазона чисел 2^g позволяет построить гистограмму распределения частиц по размерам для любого момента времени.

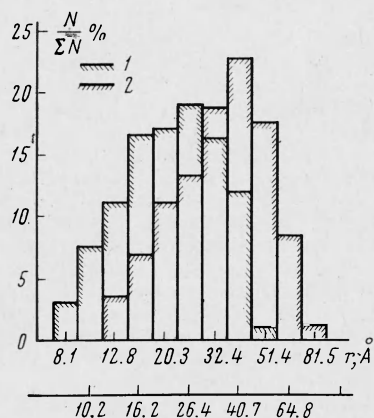
Процесс формирования аэрозоля может быть разделен на шесть стадий: 1) образование зародышей и их рост; 2) образование зародышей, их конденсационный рост и коагуляция со слиянием; 3) конденсационный рост и коагуляция со слиянием; 4) коагуляция со слиянием; 5) коагуляция со слиянием мелких частиц и со спеканием крупных; 6) коагуляция без слияния и спекания, не влияющая на удельную поверхность осадка аэрозоля.

Из фиг. 5 видно, что зародышеобразование и конденсационный рост заканчиваются очень быстро, за время не более 200 мсек, затем имеет место только коагуляция со слиянием, которая и определяет дисперсность образующегося аэрозоля. При расчете коагуляции величина ступеней подбиралась таким образом, чтобы уменьшение концентрации частиц любого класса не превышало 5%. Разбавление на каждой ступени учитывалось до расчета коагуляции. Расчет производился до $n = 10$, поскольку при больших n поле течения искажалось подсосом в электрофильтр. В случаях А и В считалось, что при столкновениях сливаются частицы любого размера. В случае С не учитывалась коагуляция частиц последней группы, содержащих $2^{18} = 2.65 \cdot 10^5$ атомов, одна с другой и с более мелкими частицами. Расчетные гистограммы распределений частиц по размерам для случаев А и С приведены на фиг. 6. Результаты расчетов для случая В приведены на фиг. 7, где гистограмма 1 была получена без учета влияния молекулярных сил на коагуляцию, а гистограмма 2 — с учетом этого влияния.

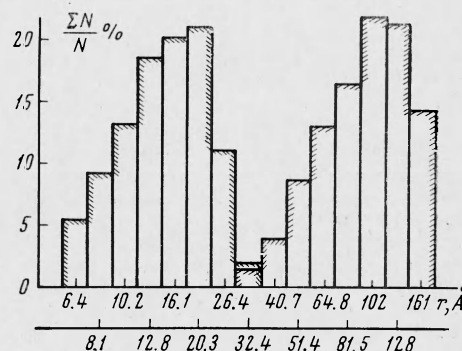
Порошки, полученные осаждением этих аэрозолей, имели бы удельную поверхность 174, 64 и 31.5 м²/г. Без учета влияния молекулярных сил на коагуляцию в случае В получилось бы, что $F = 92.5 \text{ м}^2/\text{г}$. Как следует из приведенных на фиг. 3 экспериментальных данных, практически удельная поверхность составляла в первых двух случаях 44 и 20 м²/г. Для случая С экстраполяцией было получено $\approx 11 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким образом, расчетные значения среднего размера частиц (обратно пропорционального удельной поверхности) в случае А в ≈ 4 раза, а в случаях В и С в ≈ 3 раза

меньше экспериментальных, расчетные концентрации частиц меньше соответственно в ≈ 70 и ≈ 30 раз. В случае А расхождение больше, потому что зародышеобразование в этом случае начиналось позже и продолжалось значительно дольше. В значительной мере расхождение может быть объяснено тем, что коагуляция не прекращается при $n = 10$ и может продолжаться в электропреципитаторе. Спекание и слияние частиц в некоторой степени может протекать и в осадке. Определенную роль играют и сделанные допущения, особенно касающиеся расчета коагуляции, поскольку именно коагуляция определяет конечный результат. Однако расчет правильно передает качественный характер зависимости дисперсности аэрозоля от концентрации пара.



Фиг. 6



Фиг. 7

Наиболее важный вывод, следующий как из расчетов, так и из экспериментов по отбору аэрозолей из различных частей зоны смешения, состоит в том, что коагуляция является главным механизмом, определяющим формирование аэрозоля. Поэтому неточности расчета зародышеобразования не должны существенно сказываться на окончательном результате. Из асимптотического характера процесса коагуляции следует также, что счетная концентрация должна слабо зависеть от концентрации конденсирующегося пара. В таком случае, размер частиц должен зависеть от концентрации по несколько более сильной зависимости, чем корень кубический из концентрации пара (с учетом того, что константа коагуляции возрастает в газокинетическом режиме с увеличением размера частиц). Как видно из фиг. 3, экспериментальные данные удовлетворительно аппроксимируются кривой $F \sim m^{-1/3}$, где m — концентрация конденсирующегося пара. По-видимому, увеличение константы коагуляции с возрастанием размера частиц компенсируется тем, что крупные частицы не сливаются и слабее спекаются при коагуляции.

Поступила 18 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1945, гл. 6.
2. Хирс Л., Паунд Г. Испарение и конденсация. М., Изд-во «Металлургия», 1966, гл. 2.
3. Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация. ЖЭТФ, 1942, т. 12, вып. 11—12, стр. 525.
4. Oriani R. A., Sundquist B. E. Emendations to nucleation theory and the homogeneous nucleation of water from the vapour. J. Chem. Phys., 1963, vol. 38, № 9, p. 2082.
5. Reed S. On the early stages of condensation of rare-gas type molecules. J. Chem. Phys., 1952, vol. 20, № 2, p. 208.
6. Майер Дж., Гепперт — Майер М. Статистическая механика. М., Изд-во иностр. лит., 1952.
7. Kilpatrick J. E., Katsura S. Irreducible Cluster Integrals of Hard — Sphere Gases. J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, № 6, p. 1866.
8. Rosinski R., Snow J. Secondary particulate matter from meteor vapors. J. Meteorol., 1961, vol. 18, № 6, p. 736.
9. Stockham J. Coagulation of millimicron — sized silver aerosol particles. Microscope, 1966, vol. 15, № 3, p. 106.
10. Амелин А. Г. Образование перенасыщенного пара и аэрозоля при смешении газов, содержащих пар и имеющих разную температуру. Колл. Ж., 1948, т. 10, № 3, стр. 169.

11. Higuchi W., O'Conski C. A test of the Becker—Doring theory of nucleation kinetics. J. Coll. Sci. 1960, vol. 15, № 1, p. 19.
12. Baron T., Alexander L. Momentum mass and heat transfer in free jets. Chem. Engng. Progr., 1951, vol. 47, № 4, p. 181.
13. Baron T. Reactions in turbulent free jets — the turbulent diffusion flame. Chem. Engng. Progr., 1954, vol. 50, № 2, p. 73.
14. Абрамович Г. Н. Турбулентные свободные струи жидкостей и газов. М.—Л., Госэнергоиздат, 1948, стр. 237.
15. Selover T. Properties of Nickel Fume Generated in a Plasma Jet. AIChE J., 1964, vol. 10, № 1, p. 79.
16. Sokolov N. D. Chemical bond and gas characteristics of interacting systems. Acta Physicochimica URSS, 1944, vol. 19, No 2—3.
17. Фукс Н. А., Сутугин А. Г. О константе коагуляции высокодисперсных аэрозолей. Колл. Ж., 1966, т. 28, № 1.

ТЕПЛООБМЕН ПРИ ТУРБУЛЕНТНОЙ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ НА ВЕРТИКАЛЬНЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

П. М. Брдлик, В. А. Мочалов

(Москва)

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование теплообмена при турбулентной естественной конвекции на вертикальных поверхностях с однородным и равномерным вдувом и отсосом воздуха.

Расчету теплообмена при ламинарной свободной конвекции на вертикальной поверхности с пористым вдувом и отсосом посвящен ряд работ [1—4]. Опубликованных исследований теплообмена при турбулентной естественной конвекции на пронцаемых вертикальных поверхностях к настоящему времени не имеется.

1. При теоретическом рассмотрении в качестве первого приближения примем, что касательное напряжение и тепловой поток на стенке определяются как для турбулентной естественной конвекции на непроницаемых поверхностях.

Во втором приближении в законах касательного напряжения и теплового потока учтем влияние пронцаемости стенки по одному из теоретических решений, полученных для турбулентного пограничного слоя при вынужденном обтекании плоских пронцаемых поверхностей.

И наконец, как это было сделано в [3] для ламинарного пограничного слоя, используем «метод относительного соответствия» и для турбулентного пограничного слоя, поскольку этот метод наиболее быстро приводит к окончательным результатам.

Интегральные уравнения количества движения и энергии для естественной конвекции с однородным вдувом и отсосом на вертикальных пронцаемых поверхностях могут быть записаны в виде:

$$\frac{d}{dx} \int_0^{\delta} u^2 dy = g\beta \int_0^{\delta} \theta dy - \frac{\tau_w}{\rho_{\infty}}, \quad \frac{d}{dx} \int_0^{\delta} \theta u dy = \frac{q_w}{c_p g \rho_{\infty}} + v_w \rho \theta_w \quad (1.1)$$

Здесь u — продольная составляющая скорости в пограничном слое; v_w — скорость вдува (отсоса); τ_w — касательное напряжение на стенке; q_w — тепловой поток на стенке; t — температура; ρ — отношение плотности на стенке ρ_w к плотности на значительном удалении от нагретой поверхности ρ_{∞} ; c_p — теплоемкость при постоянном давлении; β — коэффициент объемного расширения; δ — толщина пограничного слоя; g — ускорение силы тяжести; t_w — температура поверхности; t_{∞} — температура невозмущенной среды; $\theta = t - t_{\infty}$, $\theta_w = t_w - t_{\infty}$.

В приведенных выше уравнениях пренебрегаем диссипацией энергии и принимаем постоянными физические свойства жидкости, за исключением плотности в члене подъемной силы.

Будем рассматривать изотермическую поверхность, через которую равномерно вдувается или отсасывается вещество с теми же физическими свойствами, что и в невозмущенной среде, т. е. скорость вдува (отсоса) v_w не зависит от продольной координаты x .

Распределение продольных скоростей u и температуры в турбулентном пограничном слое примем по закону «одной седьмой»:

$$u = u_1 \left(\frac{y}{\delta} \right)^{1/7} \left(1 - \frac{y}{\delta} \right)^4, \quad \theta = \theta_w \left[1 - \left(\frac{y}{\delta} \right)^{1/7} \right] \quad (1.2)$$