

ПРИРОДА РАСХОЖДЕНИЯ ЭМПИРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПО СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ В ПАРОГАЗОВЫХ СИСТЕМАХ *

Независимые результаты измерений скоростей нуклеации при одинаковых условиях зародышеобразования демонстрируют несоответствие данных по скоростям нуклеации для идентичных парогазовых систем. Природа этих несоответствий пока не изучена. В работе обсуждается предположение, что причиной несоответствия экспериментальных данных для различных методов может являться то, что не учитывается влияние газа-носителя на процесс нуклеации. Долгое время считалось, что газ-носитель является только атмосферой для поддержания кластеров в температурном равновесии со средой. Недавно полученные эмпирические результаты показали, что нуклеацию в парогазовой системе нужно рассматривать в приближении бинарного раствора, т. е. в общем случае к координатам скорости нуклеации – давление надо добавить третью координату – состав. При этом кривая изотермы скорости нуклеации трансформируется в поверхность. В работе приводится сравнение результатов расширительной и поточной диффузионной камер на примере опубликованных эмпирических данных. На модельной системе показано, что эти два метода имеют различные траектории в пространстве параметров нуклеации, что приводит к расхождению данных, полученных различными экспериментальными методами и демонстрирует необходимость рассмотрения газа как индивидуального компонента при нуклеации в парогазовых системах.

Ключевые слова: парогазовые системы, кинетика зародышеобразования, бинарная нуклеация, поточная диффузионная камера, камера Вильсона, поверхность скоростей нуклеации.

Введение

Одной из важных проблем физики аэрозолей является проблема их искусственного разрушения (осаждения) с целью предупреждения загрязнения атмосферы индустриальными аэрозолями, образующимися во многих технологических процессах. Значение этой проблемы в дальнейшем будет лишь увеличиваться, поэтому, по крайней мере, необходимы экспертные оценки и прогноз, основанные на результатах моделирования загрязненности атмосферы аэрозольными частицами.

Другой важной проблемой является использование регулируемой конденсации при нанесении кластерных и нанопокрывтий в порошковой металлургии и материаловедении. Здесь важно уметь как ускорять, так и замедлять скорость нуклеации, поскольку это оказывает влияние на вид функции распределения по размерам осаждающихся кластеров и как следствие на характеристики покрытия.

Кроме того, при решении многих задач в современной аэродинамике, газодинамике, теплоэнергетике, металлургии, экологии, материаловедении и целом ряде других областей науки и техники приходится иметь дело с моделированием процесса (неравновесной) нуклеации.

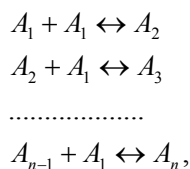
На сегодняшний день существует несколько теоретических подходов к решению этой проблемы, например классическая теория нуклеации [1; 2; 3], однако они не только не позволяют предсказывать поведение исследуемой системы с необходимой точностью, но и в целом ряде случаев даже качественно не воспроизводят наблюдаемые процессы. Более того, имеется ряд трудностей для теоретического обобщения на более сложные явления, такие как ион-индуцированная нуклеация, нуклеация в присутствии большого количества газа-носителя и др. Дискуссионным до сегодняшнего дня остается вопрос о влиянии давления газа-носителя на нуклеацию пара.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 07-08-13529; 07-03-00587).

В данной работе мы рассматриваем возможность интерпретации роли газа-носителя, как еще одного нуклеирующего компонента.

Теория нуклеации пересыщенного пара

Классическая теория нуклеации базируется на фундаментальных уравнениях термодинамики и физической кинетики. Большинство современных теорий основываются на классической модели Сциларда и Фаркаша, согласно которой пар состоит из одиночных молекул и молекулярных агрегатов различных размеров. При этом кластеры увеличивают свой размер за счет присоединения единичных молекул:



где A_1, A_2, \dots, A_n – соответственно мономер, димер и n -мер.

Кинетика этих процессов аналогична химической кинетике, когда кластеры каждого размера рассматриваются как индивидуальные химические соединения. Образование зародыша критического размера происходит при преодолении кластером энергетического барьера. Согласно термодинамике Гиббса, свободная энергия образования кластера в капельном приближении имеет вид

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - kT \ln S,$$

где r – радиус зародыша; σ – коэффициент поверхностного натяжения; k – константа Больцмана; T – температура; S – пересыщение, равное отношению парциального давления пара к равновесному при данной температуре.

В ненасыщенном и насыщенном паре $S \leq 1$ работа образования молекулярного комплекса ΔG постоянно возрастает с увеличением размера кластера. В пересыщенном паре, т. е. при $S > 1$, часть комплексов достигает критического размера g^* . При достижении критического размера g^* испарение одной молекулы приводит к уменьшению размера ассоциата и, обычно, к последующему испарению кластера. Присоединение одной молекулы к кластеру увеличивает его размер. Равновесное давление пара над ним понижается, и кластер начинает

самопроизвольно расти. Это сопровождается уменьшением потенциала Гиббса.

Описание кинетики образования зародыша новой фазы было продолжено Фольмером и Вебером [4], получившими аналитическое выражение для скорости нуклеации:

$$J = K \exp(-A / kT),$$

где K – кинетический множитель, характеризующий частоту столкновений пара с поверхностью зародыша; A – работа, затраченная на образование критического зародыша.

Бинарная нуклеация. Зародыши образуются за счет столкновений одиночных молекул разного вида. Так же, как и для однокомпонентной нуклеации, некоторые зародыши находятся в нестабильном равновесии с паровой фазой и называются критическими. Свободная энергия образования критических зародышей для двухкомпонентных систем является функцией активностей компонентов.

Скорость гомогенной гетеромолекулярной нуклеации можно выразить в виде [5]

$$J = C \exp(-\Delta G / kT),$$

где C – медленно меняющаяся от внешних условий частота столкновений одиночных молекул с поверхностью кластера; ΔG – работа образования критического зародыша.

Позже начали появляться работы, посвященные исследованию нуклеации в тройных системах [6], которые могут найти применение при моделировании процессов городской атмосферы, содержащей кроме паров воды и серной кислоты другие примеси.

Экспериментальные методы исследования процессов нуклеации

Для изучения динамики генерации аэрозоля требуются методы, позволяющие создавать пересыщенный пар в контролируемых условиях. По способу создания пересыщения различают следующие методы: метод адиабатического расширения, метод турбулентного смешения, метод молекулярной диффузии, метод химической реакции. Остановимся подробнее на каждом из них.

Метод адиабатического расширения. Первым инструментом в изучении процессов аэрозолеобразования стала облачная камера Вильсона. Прибор представляет собой

камеру с поршнем и устройством для увлажнения внутренней полости. Быстрое расширение за счет движения поршня вызывает охлаждение газа в камере. Поскольку при этом давление пара в системе превышает равновесное, соответствующее конечной температуре расширения, то возникает пересыщение, увеличение которого приводит к нуклеации. Недостатком камеры Вильсона является сложность определения концентрации генерируемого аэрозоля.

Вагнером и Штреем [7] была предложена модифицированная двухпоршневая камера Вильсона, реализующая цикл расширения-сжатия, предложенный Алленом и Касснером [8]. Вагнер и Штрей сократили время генерации аэрозоля до 10^{-3} с. Недостаток метода – импульсный характер работы камеры, что затрудняет сокращение времени на получение одной экспериментальной точки. Этот метод был применен Вагнером и Штреем в изучении процесса аэрозолеобразования в области скоростей нуклеации от 10^6 до 10^{10} $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$, Шмидтом с сотрудниками в области от 10^2 до 10^5 $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$.

Адиабатическое охлаждение газа можно также получить в сверхзвуковых соплах. Пар исследуемого вещества, на большой скорости проходя через сопло, охлаждается и переходит в пересыщенное состояние. Возникновение нуклеации обычно регистрируется по скачку статического давления на оси сопла. Этот метод широко применяется при решении нуклеационных проблем авиации, энергетики и т. д. Верхний предел изучаемых скоростей нуклеации ограничивается только коагуляцией аэрозольных частиц.

Метод молекулярных пучков высокой интенсивности является еще одним способом получения пересыщенного пара. Молекулярные пучки представляют собой истекающие в высокий вакуум тонкие сверхзвуковые струи пара, из которых с помощью систем диафрагм выделяется центральная часть потока [9]. Преимущество метода в том, что он позволяет изучить распределение кластеров по размеру и непосредственно критические зародыши. Недостаток – неизотермичность системы, в которой температуры различных степеней свободы не совпадают, что затрудняет теоретическое описание системы и интерпретацию эмпирической кинетики зародышеобразования.

Метод ударных труб является одним из методов получения пересыщенного пара в результате расширения. В основу этого метода легло быстрое охлаждение парогазовой смеси за фронтом ударной волны. Труба представляет собой устройство, состоящее из двух камер, в котором газ при высоком и низком давлении разделен диафрагмой. При разрушении диафрагмы происходит падение давления и охлаждение газа в секции с высоким давлением. Ходжсон [10] сконструировал трубу с двумя диафрагмами, в которой пар после разрушения первой диафрагмы, сжимается ударной волной, а затем, после разрушения второй диафрагмы, расширяется в вакуум. Это позволило расширить круг веществ, изучаемых данным методом. К недостаткам метода следует отнести сложность расчетов процессов, происходящих в трубе. Исследуемый диапазон скоростей нуклеации составляет несколько порядков – от 10^4 до 10^{11} $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$.

Метод турбулентного смешивания. Образование аэрозольных частиц может происходить в результате турбулентного смешивания [11] горячего и холодного газовых потоков. Температуру смеси, полученную при смешивании двух объемов газа, концентрацию в ней пара и, следовательно, пересыщение не трудно рассчитать, зная первоначальный объем и температуру каждого из смешиваемых газов и содержание в них пара. Расчеты показывают, что пересыщение пара изменяется в зависимости от соотношения объемов газов. Данный метод позволяет изучать процесс нуклеации в интервале скоростей от 10^{-1} до 10^4 $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$.

Метод молекулярной диффузии. Работа диффузионной камеры основана на образовании пересыщенного пара в неподвижной газовой смеси между двумя смоченными исследуемой жидкостью разнотемпературными плоскопараллельными пластинами. Давление пара жидкости у поверхности обеих пластин соответствует давлению насыщенных паров P_1 и P_2 при соответствующих температурах T_1 и T_2 , следовательно, пересыщения $S_1 = S_2 = 1$. Давление пара и температура газа снижаются от более горячей поверхности к менее нагретой в результате молекулярной диффузии и теплопроводности. При этом соотношение скоростей этих процессов таково, что пересыщение пара повышается, дости-

гая некоторого значения S_{\max} , ($S_{\max} > 1$), а затем снижается.

В зависимости от направления диффузии пара различают два типа конструкции термодиффузионной камеры (ТДК). Исторически первой Лангсдорфом [12] применялась камера, реализующая направление диффузии сверху вниз. В дальнейшем исследователи перешли на использование камеры обратной геометрии, когда горячая пластина находится снизу [13]. Это обусловлено тем, что в подобных камерах можно было устанавливать замкнутый цикл жидкости, которая, испаряясь с нижней горячей пластины, конденсировалась на верхней холодной пластине и опять стекала в нижний резервуар, постоянно подпитывая испаряющийся объем жидкости. Данный метод позволяет определять значения скорости нуклеации в области от $5 \cdot 10^{-3}$ до $10^2 \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$. ТДК стала одним из первых инструментов по исследованию влияния давления газа-носителя на скорость нуклеации.

Анисимовым была предложена поточно-диффузионная камера [14; 15], в которой в ламинарном режиме сопутно движутся два разнотемпературных потока – горячий парогазовый и холодный из чистого газа. Молекулярная диффузия и теплопроводность приводят к созданию пересыщения в системе. Распределение температур и поля пересыщений определяется решением уравнений теплообмена. Диапазон исследуемых скоростей нуклеации составляет несколько порядков – от 10^{-1} до $5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$.

Метод химической реакции. Возникновение пересыщенного пара и аэрозоля в результате химического взаимодействия газообразных веществ в объеме происходит при условии образования продуктов реакции, которые имеют более низкие значения давления насыщенных паров по сравнению с исходными веществами. Химические взаимодействия в парогазовой среде возникают при столкновении молекул реагирующих веществ в результате турбулентного или диффузионного перемешивания газов, а также в результате воздействия на газы различных агентов, инициирующих реакцию, например тепла, света, звука. Фотохимический метод получения аэрозолей имеет ряд преимуществ перед обычными конденсационными методами: аэрозоль, образующийся при фотоллизе, равномерно распределен по объему; не требует перемешивания, которое может ускорить процесс коагуляции; в результате образуется хорошо воспроизводимый тонкодисперсный аэрозоль.

Каждый из описанных выше методов имеет свои достоинства и недостатки и предназначен для изучения процессов зародышеобразования в своем диапазоне скоростей нуклеации.

Постановка задачи и результаты

Независимые результаты, полученные с использованием различных экспериментальных схем, демонстрируют несовпадение изотерм скоростей зародышеобразования для идентичных парогазовых систем при одинаковых температурах нуклеации и пересыщениях пара (рис. 1).

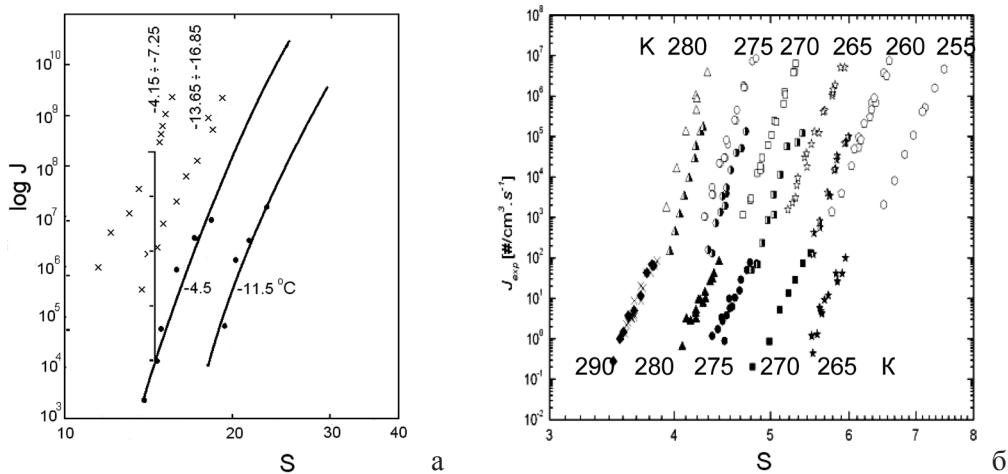


Рис. 1. Примеры несовпадения экспериментальных данных для (а) расширительной камеры (крестики), где различие в скоростях зародышеобразования показано вертикальным отрезком; (б) статической камеры (закрашенные значки) в сравнении с результатами поточно-диффузионной камеры (J – скорость нуклеации, S – пересыщение)

Природа этих несоответствий пока не изучена. Наша гипотеза состоит в том, что зародышеобразование в таких системах нужно рассматривать с позиций представлений о зародышеобразовании в бинарной системе. В качестве второго компонента нужно рассматривать газ-носитель. При этом кривая $J-p$ (скорость нуклеации – давление) трансформируется в поверхность $J-p-x$, где x – состав смеси. Пример такой поверхности представлен на рис. 2.

Причина несовпадения экспериментальных данных, полученных различными методами, может быть связана с ошибочной интерпретацией участия газа-носителя в процессе нуклеации. Долгое время считалось, что газ-носитель не принимает участия в образовании критических зародышей, а лишь служит средой для отвода теплоты конденсации и поддержания процесса аэрозолеобразования в изотермических условиях. Однако многие авторы указывают на то, что в конденсирующейся газовой среде могут находиться критические кластеры, включающие в себя газ-носитель [17]. В 1990-х гг. при измерении эффекта давления обнаружено, что в приближении идеальных растворов молекулы газа-носителя входят в состав критических зародышей, т. е. в кластеры, состоящие из молекул пара, способного к нуклеации, входят молекулы газа. Хейст с коллегами [18; 19] сообщили о влиянии давления и природы газа-носителя на скорость нуклеации для серии короткоцепочечных спиртов

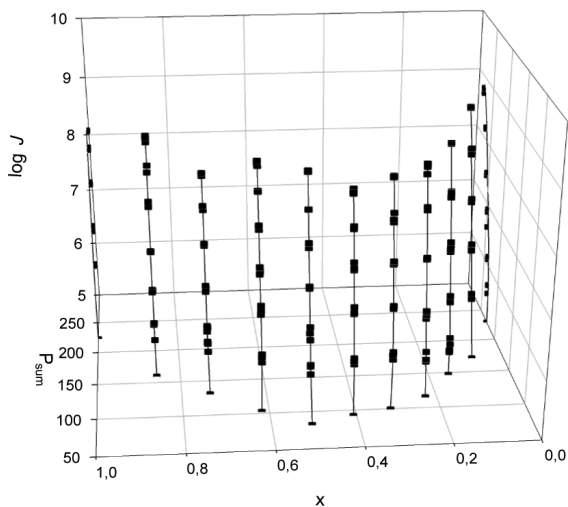


Рис. 2. Пример поверхности скорости нуклеации для системы пентанол-вода, где J – скорость нуклеации; P_{sum} – суммарное давление; x – состав. Данные получены при помощи расширительной камеры [16]

(измерения были сделаны с использованием статической диффузионной камеры при давлениях до 40 бар в атмосфере H_2 , He , N_2 , Ar). Результаты экспериментов различных исследовательских групп подтверждают наличие зависимости скорости нуклеации от общего давления газа-носителя.

В данный момент не существует эмпирических результатов, в которых бы учитывался газ-носитель как нуклеирующий компонент, поэтому мы обратились к опубликованным экспериментальным данным [16], которые были получены при помощи расширительной камеры для системы пентанол-вода. Особенностью экспериментов в расширительной камере является постоянное отношение концентраций компонентов для одной серии измерений. Из результатов экспериментов [16] видно, что вдоль одной экспериментальной кривой активности компонентов варьируются.

При измерении скорости зародышеобразования с помощью поточно-диффузионной камеры активность одного из компонентов обычно остается постоянной [20]. Изотермы скорости нуклеации в системе пентанол-вода для ряда постоянных значений активности компонентов, моделирующих измерения в поточно-диффузионной камере были получены линейной интерполяцией данных [16].

На рис. 3 показано расхождение траекторий изотерм скорости зародышеобразования для данных, полученных в расширительной камере и в поточной диффузионной камере. Сравнение этих результатов (рис. 4) без учета траекторий обнаруживает явное расхождение по скоростям нуклеации.

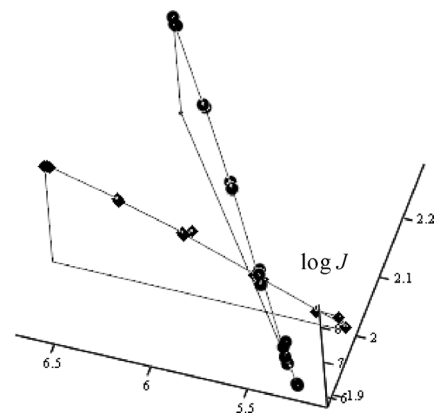


Рис. 3. Траектории экспериментов для расширительной камеры (круги) и для поточно-диффузионной (ромбы). A_1, A_2 – активности первого и второго компонентов, J – скорость нуклеации

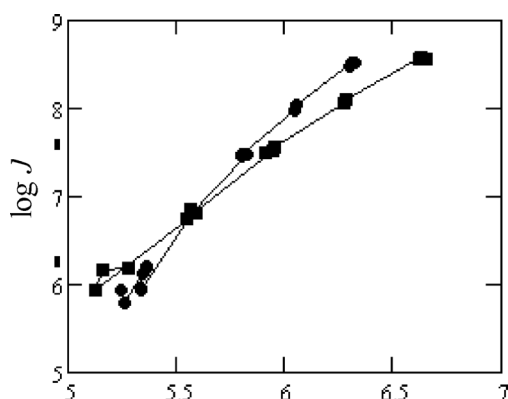


Рис. 4. Пример несовпадения изотерм скоростей нуклеации в поточно-диффузионной (квадраты) и расширительной (круги) камерах для системы пентанол-вода

На модельной системе показано, что эти два эмпирических метода имеют различные траектории в пространстве параметров нуклеации, что может объяснять природу расхождения данных различных экспериментальных методов.

Заключение

Полученный результат демонстрирует расхождение эмпирических данных для бинарной системы при различных траекториях экспериментов в пространстве параметров зародышеобразования. Для подобных измерений в парогазовых системах необходимо иметь достаточный объем (несколько тысяч измерений скорости нуклеации) эмпирических данных, позволяющих получить представление об изотермических поверхностях скорости нуклеации. Интерпретация данных о скоростях нуклеации в парогазовых системах в приближении бинарного раствора позволяет надеяться на получение согласованных результатов по скоростям нуклеации в различных экспериментальных методах. Для регистрации этих эффектов требуется создать измерительную схему со временем получения данных по скорости зародышеобразования для одной точки порядка 1 минуты и рабочими параметрами, охватывающими подкритические и закритические условия. Существующие измерительные системы не соответствуют данным условиям. Наиболее перспективной схемой для таких измерений является поточная диффузионная камера, где подобные объемы эмпирических данных уже получены для давлений до 3 атмосфер.

Список литературы

1. Farkas L. Keimbildungs in übersättigen Dämpfen // *Z. Phys. Chem.* 1927. S. 236–242.
2. Зельдович Я. Б. Теория образования новой фазы. Кавитация // *ЖЭТФ.* 1942. С. 525–538.
3. Гиббс Дж. У. Термодинамические работы. М.; Л.: Гостехиздат, 1950. 492 с.
4. Volmer M., Weber A. Keimbildungs in übersättigen Gebilden // *Z. Phys. Chem.* 1926. Bd. 119. S. 277–301.
5. Reiss H. The kinetics of phase transition in binary systems // *J. Chem. Phys.* 1950. Vol. 19. P. 840–848.
6. Ohta S. On the rate of homogeneous nucleation in ternary system // *J. Aerosol Sci.* 1982. P. 139–145.
7. Strey R., Wagner P. Measurements of the heteromolecular homogeneous nucleation of partially miscible liquids // *J. Aerosol Sci.* 1988. P. 813–816.
8. Allen L., Kassner J. Nucleation water vapor in the absence of particulate matter and ions // *J. Coll. Interfaces Sci.* 1969. P. 81–93.
9. Kantorovitz A., Grey J. A high intensity source for molecular beam. Part 1 // *Theoretical. Rev. Sci. Instr.* 1951. P. 28–32.
10. Hodgson A. W., Mackie J. C. Homogeneous nucleation of cyclohexane: a double-diaphragm shock-tube study // *J. Coll. Interface Sci.* 1981. P. 547–557.
11. Амелин А. Г. Образование пересыщенного пара и аэрозоля при смешивании газов, содержащих пар и имеющих разную температуру // *Коллоидн. ж.* 1948. С. 169–176.
12. Langsdorf A. A continuously sensitive diffusion cloud chamber // *Rev. Sci. Instr.* 1939. P. 91–103.
13. Чуканов В. Н., Коробицын Б. А. Кинетика стационарной гомогенной нуклеации в пересыщенных парах этанола // *ЖФХ.* 1989. С. 1970–1973.
14. Анисимов М. П., Костровский В. Г., Штейн М. С. Получение пересыщенного пара и аэрозоля дибutilфталата смешением разнотемпературных потоков путем молекулярной диффузии // *Коллоидн. ж.* 1978. С. 116–121.
15. Анисимов М. П. К вопросу об экспериментальном исследовании объемной нуклеации пара. Новосибирск, 1978. 24 с.
16. Strey R., Viisanen Y., Wagner P. E. Measurement of the molecular content of binary nuclei.

Use of the nucleation rate surfaces for the water-n-alcohol series // *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 103(10). P. 4333–4345.

17. Шарафутдинов Р. Г., Зарвин А. Е., Коробейщиков Н. Г., Мадирбаев В. Ж., Хмель С. Я. Кластеры в импульсной свободной струе смеси моносилан – аргон // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. С. 47–51.

18. Heist R. H., Ahmed J., Janujua M. Effects of carrier gases on homogeneous nucleation of vapors // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. P. 375–383.

19. Bertelsmann A., Heist R. H. Diffusion cloud chamber operation and the background gas effect // *Atmospheric Res.* 1998. Vol. 46. P. 195–209.

20. Анисимов М. П., Вершинин С. Н., Аксенов А. А., Сгоннов А. М., Семин Г. Л. Экспериментальное определение скорости спонтанной нуклеации, размера и состава критического зародыша в пересыщенном многокомпонентном паре // Коллоидн. ж. 1987. С. 842–846.

Материал поступил в редколлегию 08.04.2008

A. A. Volf, E. G. Fominykh, M. P. Anisimov

ORIGIN OF THE NUCLEATION RATE EMPIRICAL DATA INCONSISTENCIES FOR THE VAPOR-GAS SYSTEMS

Independent results for vapor nucleation rates illustrate the nucleation rates inconsistencies for identical vapor-gas systems at the same conditions. Nature of these inconsistencies is not yet understood enough. Assumption is discussed that a reason for the experimental data inconsistencies is appeared in the result of the carrier gas effects on nucleation. It was supposed for a long time that any carrier gas is an ambient atmosphere to keep the nucleation temperature only. The recent experimental results have shown that a vapor-gas nucleation needs to be treated in approximation of binary solutions, i. e. a composition axis is appeared in addition to axes of nucleation rate versus pressure. Each single line of a nucleation rate isotherm is transformed to surface in a three dimensional space of nucleation parameters. Flow diffusion chamber and expansion Wilson type set up data comparison are discussed on the example of the published empirical data. It was shown using a model system that these two experimental realizations produce the inconsistent trajectories in the space of nucleation parameters. That misfit induces the different origin data inconsistencies and demonstrates relevance of gas treatment as an individual component of a nucleating vapor-gas system.

Keywords: binary system, vapor-gas nucleation, nucleation rate, data inconsistency.