

М.П. Анисимов, А.Г. Насибулин, С.Д. Шандаков, Н.И. Гордиенок

## О ВОЗМОЖНОМ ВЛИЯНИИ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА НУКЛЕАЦИЮ ПАРОВ В АТМОСФЕРЕ

Рассматривается возможное влияние лапласовского давления на условия образования критических зародышей. Делается вывод, что критическая линия (для случая бинарной нуклеации) может существенным образом влиять на условия нуклеации. Выполнены предварительные измерения скорости нуклеации в окрестности критических температур бинарной системы глицерин – шестифтористая сера. Результаты показывают, что существует влияние критической линии на скорость нуклеации и на параметры критических зародышей.

### Введение

Изучение оптических свойств и эффектов газовых составляющих атмосферы имеет достаточно продолжительную историю и развитые методы исследования [1, 2]. Существующие представления об аэрозольной составляющей атмосферы развиты значительно слабее. Причиной этому являются недостаточность экспериментальных методов исследования аэрозолей и, как следствие, низкий уровень развития теоретических моделей нуклеации.

Прогресс в этой области знания может быть достигнут путем пересмотра аксиоматики теории нуклеации и допущений, используемых при интерпретации экспериментов по аэрозолеобразованию в пересыщенном паре. Дискуссионным до сегодняшнего дня остается, например, вопрос о влиянии газа-носителя на нуклеацию [3–8]. Достаточно очевидно, что пар и газ-носитель являются бинарной системой с ограниченной растворимостью [3]. Рассмотрение нуклеации с учетом этого факта может существенно изменить интерпретацию экспериментов и, соответственно, улучшить учет нуклеационных процессов в моделях атмосферы.

Лапласовское давление в критических зародышах воды составляет около десятка килобар, для органики – порядка килобара. Это означает, что условия образования зародышей могут оказаться околочитическими. До настоящего времени этот факт не рассматривался.

Состояние теории и эксперимента по нуклеации в критической области достаточно подробно рассмотрено в работе Мак-Гроу [9]. Отметим только, что эксперименты по скорости нуклеации в окрестности критических параметров являются редкими. Однако оценки параметров критических линий воды в среде SF<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, He, а также глицерина и дибутилфталата в этих же газах обнаруживают, что образование критических зародышей в условиях, близких к критическим, является скорее правилом, чем исключением.

Для обнаружения влияния критической линии на нуклеацию использовалась система «шестифтористая сера (SF<sub>6</sub>) – глицерин». Выбор определялся удобными для эксперимента значениями критических параметров SF<sub>6</sub>. Система позволяла сравнительно просто иметь условия по температуре нуклеации ниже или выше критических температур компонентов. Далее будет понятно, что это условие имеет принципиальное значение для эксперимента.

### Схема эксперимента и экспериментальные результаты

Исследования проводились с помощью автоматизированной экспериментальной установки, близкой по принципиальной схеме к установке в [10], позволяющей определять зависимости скорости нуклеации от пересыщений паров исследуемых веществ при различных давлениях газа-носителя. Подробная схема приведена в [21, рис. 1]. При решении задачи тепломассообмена использованы приведенные ниже значения величин.

Коэффициент диффузии рассчитывался для бинарных газовых систем по эмпирической зависимости [11]:

$$D_i = \frac{0,001 T^{1,75} [(1/M_1) + (1/M_2)]^{1/2}}{P [(\sum v_1)^{1/3} + (\sum v_2)^{1/3}]^2}.$$

Здесь  $P$  – общее давление;  $M_1, M_2$  – молекулярные массы глицерина и  $\text{SF}_6$  соответственно;  $(\Sigma v)_1, (\Sigma v)_2$  – молекулярные диффузионные объемы компонентов. Теплопроводность рассчитывалась по уравнению

$$\lambda = T_{mp} C_{\text{SF}_6} \rho,$$

полученному на основе данных [12], где  $T_{mp}$  – температуропроводность:

$$T_{mp} = \frac{3,20445 T^2}{P(-0,44 T + 403,2 T)}, \text{ Вт/(м·К)},$$

а удельная теплоемкость [13]  $C_{\text{SF}_6} = 667,6$  Дж/(кг·К). Удельная теплоемкость  $\text{SF}_6$  слабо зависит от температуры и давления. Давление насыщенных паров глицерина рассчитывалось по уравнению [14]  $\lg(P) = a - b/T$ , где  $a = 11,27423$ ;  $b = 4480,0$ . Газовая постоянная гексафторида серы [12]:  $R_{\text{SF}_6} = 54,923$  Дж/(кг·с). Плотность газа-носителя определялась по уравнению

$$\rho = P/(R_{\text{SF}_6} T).$$

Коэффициент динамической вязкости выражается в виде [15]

$$\eta = (1/\pi d^2) (kTm/\pi)^{1/2},$$

где  $d$  – диаметр молекулы.

На рис. 1 показаны экспериментальные изотермические зависимости скоростей нуклеации  $J$  от пересыщения глицерина  $S$  в  $\text{SF}_6$ . На рис. 2 приведены изобарические скорости нуклеации глицерина в  $\text{SF}_6$  при давлениях 1, 2 и 3 бар и парциальном давлении глицерина, соответствующем температуре насыщения  $138^\circ\text{C}$ .

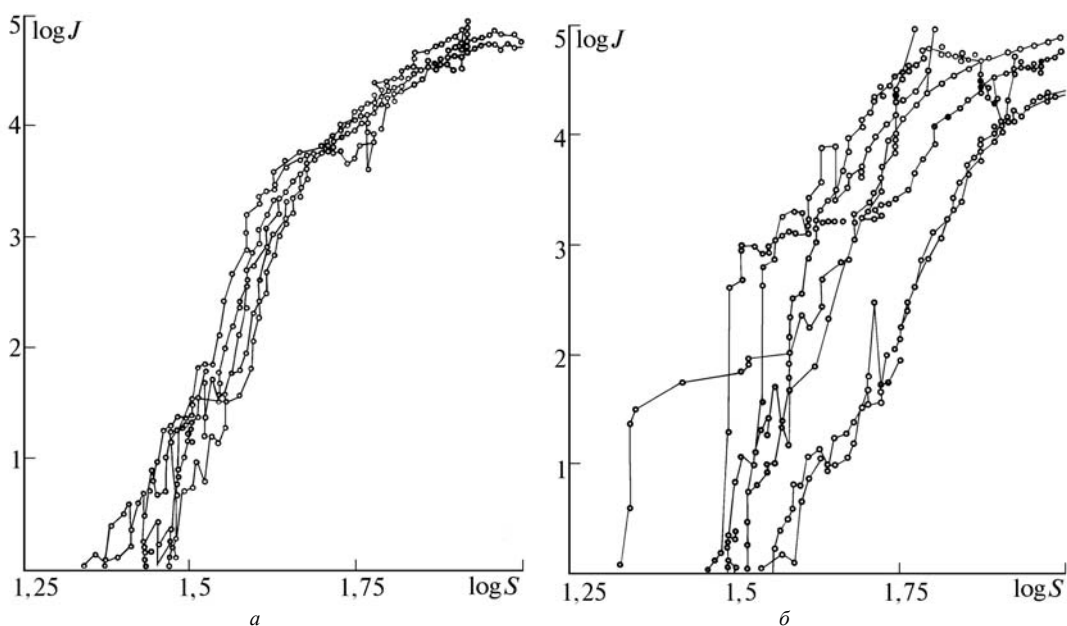


Рис. 1. Экспериментальные зависимости скоростей нуклеации  $J$  от пересыщения глицерина  $S$  в шестифтористой сере. Температуры нуклеации (слева направо):  $a$  – 74,5; 62; 64; 67; 69 °C;  $b$  – 62,0; 58,5; 56,0; 53,3; 51,0; 46,0; 43,0 °C

### Поверхности скоростей нуклеации

Идея показывать в геометрических образах статистические и динамические свойства молекулярных систем возникла более ста лет назад. Диаграммы состояния со времени Гиббса называются геометрической термодинамикой.

Рассмотрим простейшую  $P$ – $X$  диаграмму при фиксированной температуре  $T$  для бинарного раствора с неограниченной растворимостью компонентов. Здесь  $P$  – давление среды, а  $X$  – состав.

Диаграмма состояния может иметь сигарообразный вид. Здесь и ниже опустим обсуждение эффектов, связанных со временем установления стационарной нуклеации после быстрого попадания системы в метастабильную область.

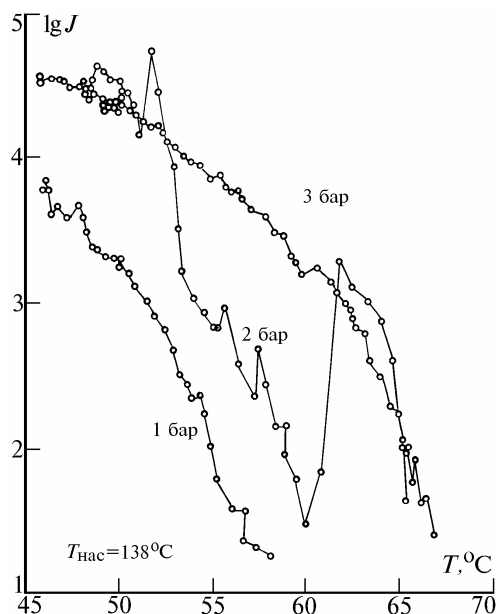


Рис. 2. Изобарические скорости нуклеации глицерина в  $\text{SF}_6$

Начнем строить поверхность скоростей нуклеации пара с нахождения скорости нуклеации паров индивидуальных компонентов  $A$  и  $B$  (рис. 3,а). В точках  $a$  и  $b$ , соответствующих равновесному давлению индивидуальных паров, скорость нуклеации  $J$  равна нулю. Предельные значения скоростей нуклеации соответствует границам метастабильных областей индивидуальных паров  $A$  и  $B$ . Максимальные значения скоростей ( $c$ ,  $d$ ) соединяются линией предельных скоростей бинарной нуклеации  $ced$ . Рассмотрим изотермическую нуклеацию бинарного состава  $X_0$ . Нуклеация начинается в точке  $f$ . Конденсированная фаза имеет состав  $X_1$ . Каждой точке линии  $nfm$  можно сопоставить точку начала нуклеации на кривой  $ngm$ . Отсюда следует, что поверхность скоростей нуклеации бинарного пара начинается на линии  $ngm$  и заканчивается на линии предельных скоростей нуклеации бинарного пара ( $ced$ ). В лабильной области состав пара совпадает с составом конденсированной фазы. Промежуточные давления между  $P_r$  и  $P_e$  дадут линию  $re$ .

На рис. 3,б показана поверхность скоростей нуклеации для температуры выше критической одного из компонентов. Диаграмма в этом случае напоминает каплю. Предельное значение скорости нуклеации компонента  $B$  (точка  $c$ ) соединяется линией предельных скоростей бинарной нуклеации с точкой пересечения  $P$ - $X$  диаграммы при фиксированной температуре и критической линии. Скорость нуклеации в критической точке равна нулю в соответствии с теоремой о скорости нуклеации в критической точке [16]. Дальнейший анализ полностью совпадает с описанием к рис. 3,а.

Построим поверхность скоростей нуклеации для системы с ограниченной растворимостью компонентов, имеющую диаграмму состояния с перитектической точкой (рис. 3,в). Для области существования растворов применимы те же рассуждения, что и для рис. 3,а. Рассмотрим нуклеацию пара состава  $X_0$  в области гетерогенных растворов. Изотермическое сжатие этого пара приведет в точке  $f$  к образованию конденсированной фазы состава  $X_1$ . При совпадении состава конденсированной фазы с составом  $X_s$  в точке  $s$  кривая скорости нуклеации переходит на поверхность, отображающую образование частиц с  $X_s$  и  $X_1$ , что соответствует нуклеации через два канала с различными энергетическими барьерами, как это показано в [17].

Из рис. 3,в видно, что относительная производительность каналов определяется правилом рычага для скоростей нуклеации. Состав конденсированной фазы и исходного пара совпадает на спинодали в точке  $e$ . Результирующая кривая  $er$  имеет необычный, с позиций теории нуклеации, перегиб при составе  $X_s$ . Для температуры нуклеации, выше чем критическая температура одного из компонентов раствора с ограниченной смешиваемостью, поверхность скоростей нуклеации примет вид, изображенный на рис. 3,г. Интерес вызывает состав левее критической

точки  $k$ . Здесь пар при сжатии не встречает линий равновесия пар – жидкость и попадает в область закритического флюидного состояния. Дальнейшее сжатие приводит к пересечению линии равновесия гомогенного и гетерогенного флюидных состояний или линии перехода в кристаллическое состояние. Поверхность скоростей образования кристаллов помечена на рис. 3,  $z$  буквой  $S$ .

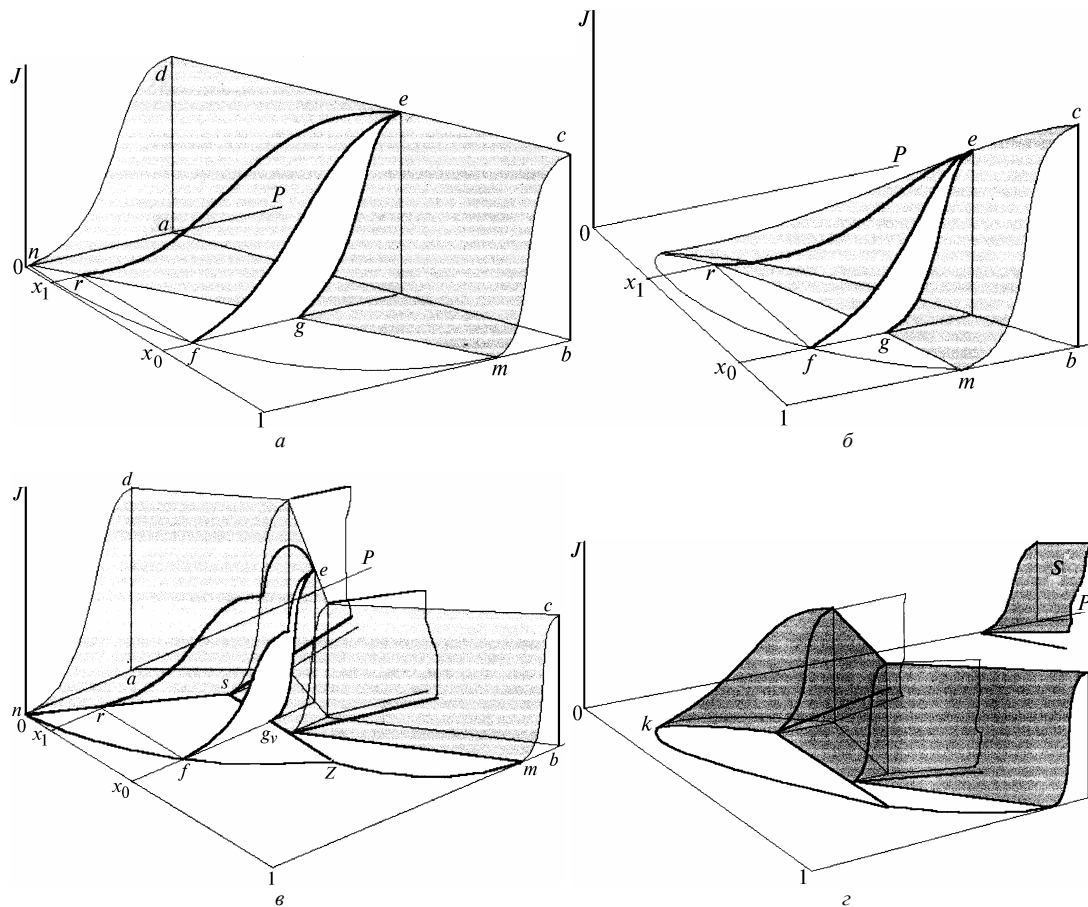


Рис. 3. Поверхность скоростей нуклеации:  $a, б$  – для бинарной системы растворимых компонентов;  $в, z$  – для ограниченно растворимых компонентов;  $a, в$  – при температурах нуклеации ниже критических температур компонентов;  $б, z$  – выше критической температуры компонента  $A$

Результатом эксперимента с паром состава  $X_0$  в трех первых случаях должны быть кривые  $er$ . Однако в эксперименте мы имеем линии  $ef$  как проекции  $er$  на плоскость  $efg$  (например, [18–19]), т.е. определяется участок поверхности  $nfmc d$ . Очевидно, что это две формы представления скоростей нуклеации. Одна предполагает знание состава критических зародышей новой фазы, другая, принятая до настоящего времени, – нет. Поверхности скоростей нуклеации различных форм представления смыкаются над линией спинодали. При низких скоростях нуклеации пара отличие между поверхностями может составлять несколько десятичных порядков. Последний случай (рис. 3,  $z$ ), реализуется при нуклеации в газовой среде или в атмосферных условиях. Для количественного исследования необходимо знание диаграмм состояния систем, интересных для практических приложений. Для атмосферы таковыми являются азот–вода с добавлением серной, азотной кислот, аммиака и других компонентов.

### Теоретические оценки критических условий

Истинная критическая температура смеси обычно не является линейной функцией мольных составляющих критических температур чистых компонентов. Ли предложил [11], что если состав может быть определен функцией

$$\Phi_j = \frac{y_j V_{cj}}{\sum_i y_i V_{ci}},$$

то критическую температуру смеси можно вычислить по уравнению

$$T_{ct} = \sum_j \Phi_j T_{cj},$$

где  $y_j$ ,  $V_{cj}$ ,  $T_{cj}$  – мольная доля, критический объем и критическая температура  $j$ -го компонента;  $T_{ct}$  – истинная критическая температура смеси. Средняя погрешность расчета для этого метода составляет менее 4 К. Для многокомпонентных углеводородных смесей погрешность равна примерно 11°К.

Для расчетов критических объемов смеси использовалась аналитическая методика [11]. Критический объем смеси вычислялся по уравнению

$$V = \sum_j \theta_j V_{cj} + \sum_i \sum_j \theta_i \theta_j v_{ij},$$

где  $V_{cj}$  – критический объем  $j$ -го компонента;  $v_{ij}$  – параметр взаимодействия;  $v_{ii} = 0$ , а значение  $v_{ij}$  ( $i \neq j$ ) может быть рассчитано следующим образом:

$$\varphi_v = A + B\delta_v + C\delta_v^2 + D\delta_v^3 + E\delta_v^4,$$

$$\varphi_v = 2v_{ij} / (V_{ci} + V_{cj});$$

$$\delta_v = \left| \frac{V_{ci}^{2/3} V_{cj}^{2/3}}{V_{ci}^{2/3} + V_{cj}^{2/3}} \right|,$$

а поверхностную долю  $\theta_j$  можно определить как

$$\theta_j = (y_j V_{cj}^{2/3}) / (\sum_i y_i V_{ci}^{2/3}).$$

Значения коэффициентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  для нескольких типов пар компонентов при  $0 \leq \delta \leq 0,5$  приведены в [11].

Этот метод был проверен на 23 бинарных углеводородных смесях и 8 бинарных смесях углеводорода с неуглеводородом [11]. Погрешность составила 10,5%.

Метод предсказания критических давлений смесей был приведен в работе [11], где критическое давление  $P_{ct}$  связано с критическим объемом  $V_{ct}$  и критической температурой  $T_{ct}$  с помощью модифицированного уравнения состояния Редлиха–Квонга:

$$P_{ct} = \frac{R T_{ct}}{V_{ct} - b_m} - \frac{a_m}{T_{ct}^{1/2} V_{ct} (V_{ct} + b_m)},$$

где  $T_{ct}$  и  $V_{ct}$  вычисляются методами, описанными ранее. Коэффициенты для определения  $P_{ct}$  находятся по уравнениям

$$b_m = \sum_j y_j b_j = \sum_j (y_j \Omega_j T_{cj}) / P_{cj};$$

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij}$$

при учете, что

$$\Omega_j = 0,0867 - 0,0125w_j + 0,011w_j^2,$$

где  $w_j$  – это фактор ацентричности Питцера;

$$a_{ij} = \frac{(\Omega_i + \Omega_j) R T_{cij}^{1/2} (V_{ci} + V_{cj})}{4(0,291 - 0,04(w_i + w_j))}, \quad a_{ii} = (\Omega_{ai} R^2 T_{ci}^{2,5}) / P_{ci};$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij}) (T_{ci} T_{cj})^{1/2};$$

$$\Omega_j = \left( \frac{R T_{cj}}{V_{cj} b_j} P_{cj} \right) \frac{P_{cj} V_{cj} (V_{cj} + b_j)}{(R T_{cj})^2}.$$

Расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями  $P_{cj}$  составляет 2 атм. На рис. 4 приведены теоретические оценки критических температур и давления для бинарных систем: вода, глицерин, дибутилфталат в среде гелия, аргона, углекислого газа и шестифтористой серы. Из рис. 4 видно, что критические давления бинарных систем не превышают полкилобара, а критические температуры – несколько сотен градусов.

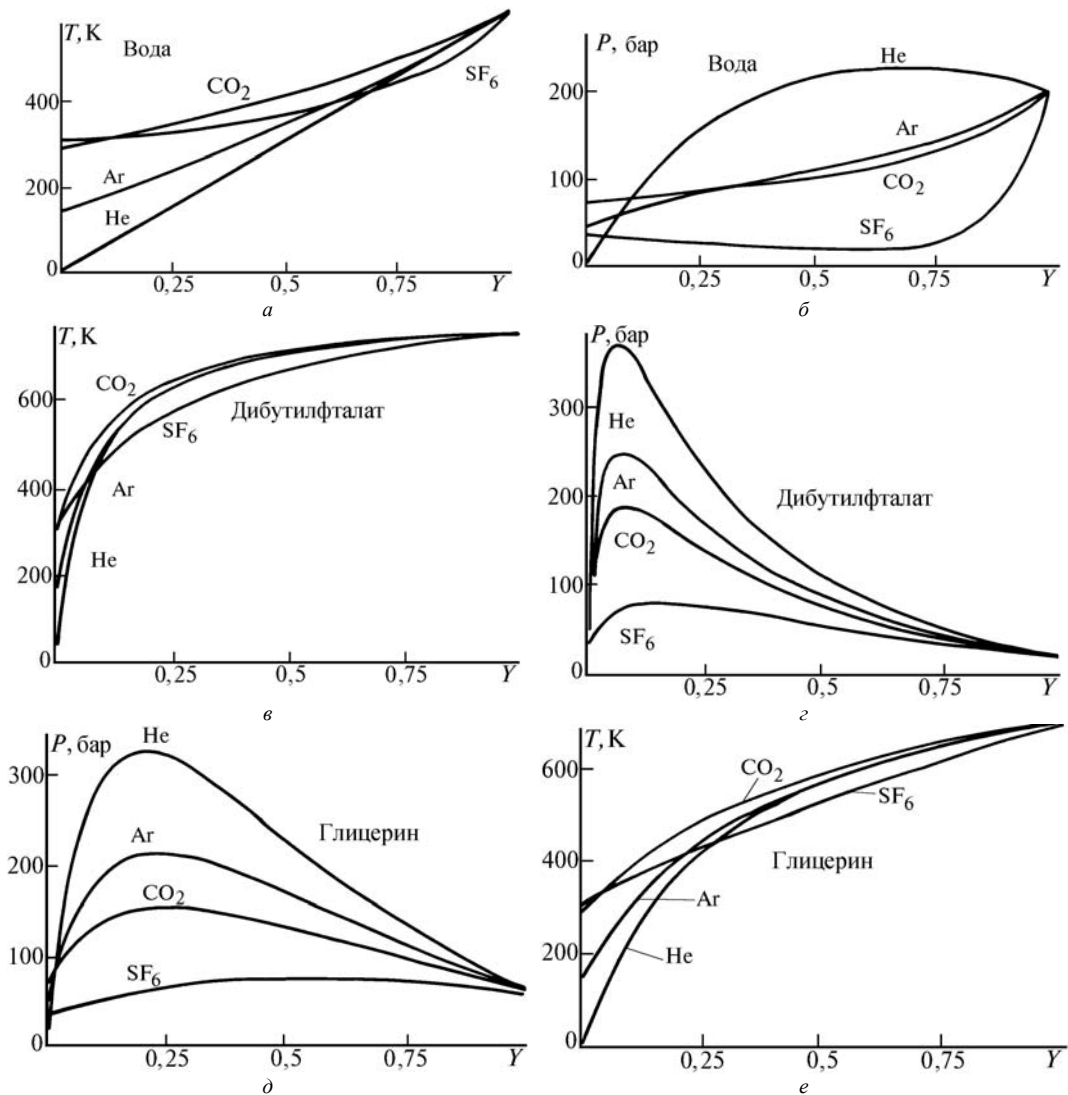


Рис. 4. Теоретические оценки критических температур и давления для бинарных систем

Для нуклеации в среде гексафторида серы имеется возможность пройти по температуре нуклеации от ниже критической для двух компонентов к температуре выше критической для одного из компонентов ( $SF_6$ ). Это позволяет последовательно перейти от поверхности скоростей, показанной на рис. 3, в, к поверхности скоростей на рис. 3, з.

### Обсуждение результатов

Как следует из [20], зависимость пересыщения пара от температуры нуклеации при фиксированной скорости содержит информацию о поверхностной энергии критических зароды-

шей новой фазы. Немонотонность зависимости  $S(T)$  должна свидетельствовать о немонотонном поведении поверхностной энергии этих зародышей.

На рис. 5 показан ход  $\lg S$  от температуры нуклеации глицерина при четырех сечениях скоростей нуклеации ( $\lg J = 1; 2; 3; 4$ ). Видно, что для всех сечений имеется немонотонность логарифма пересыщения от температуры нуклеации. Из рис. 5 видно, что  $\lg S(T)$  монотонно падает с ростом температуры, далее возникает разрывное поведение этой функции. Дальнейший рост температуры нуклеации приводит к нерегулярному ходу  $\lg S(T)$ . Такое же поведение  $\lg S(T)$  найдено нами ранее для нуклеации дибутилфталата. Изменение характера зависимости  $\lg S(T)$  при фиксированных скоростях нуклеации говорит об аномальной зависимости поверхностной энергии критических кластеров от температуры. Совпадение температуры области перегиба с условиями для критической линии свидетельствует о ее влиянии на процесс нуклеации и служит предварительным, но достаточно убедительным подтверждением влияния околоскритических условий на процесс нуклеации.

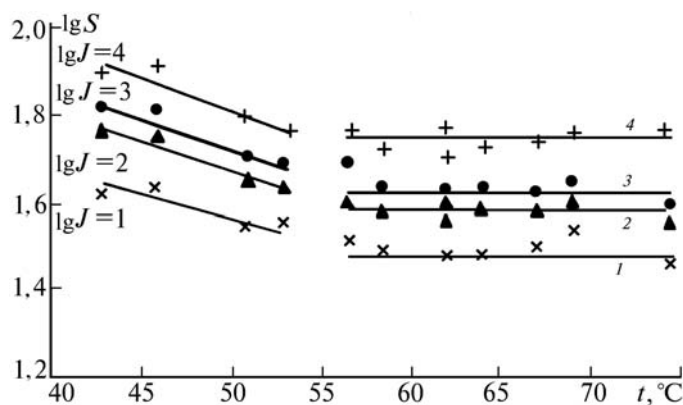


Рис. 5. Зависимость пересыщения  $S$  от температуры нуклеации  $T$  глицерина

Измерения изобарической скорости нуклеации обнаруживают зависимость функции  $\lg J$  от температуры нуклеации  $T$ , внешне подобную термограммам плавления бинарного раствора. При давлении нуклеирующей среды 2 бара наблюдаются резкие колебания скорости нуклеации. В [21] показано, что производная  $d \lg J / dT$  определяется энтальпией фазы. Отсюда следует, что в окрестности критических условий нуклеация зависит от каких-то еще недостаточно понятных релаксационных явлений. Исследование их природы – одна из интересных задач будущего.

## Выводы

Лапласовское течение в критических зародышах, рассчитанное без учета влияния критической линии, оказывается околоскритическим или даже закритическим для большинства практически значимых для атмосферной нуклеации случаев. Отсюда следует нетривиальный для теории нуклеации и, в частности, для атмосферной нуклеации вывод, что образование критических зародышей новой фазы и, соответственно, скорость нуклеации пересыщенных паров в значительной степени определяются условиями околоскритической линии или линии равновесия флюидных равновесий нуклеирующей системы. Существенно, что воздух (или другой газ-носитель) является равноправным компонентом, влияющим на параметры критической линии (или критической поверхности). Последовательное рассмотрение данного факта может оказать значительное влияние на наши представления об атмосферной нуклеации.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Российский фонд фундаментальных исследований за грант № 94-03-09947. Один из авторов благодарит Российскую Академию наук за Государственную научную стипендию.

1. Зуев В. Е., Креков Г. М. Оптические модели атмосферы. Т. 2. 1986. С. 256. Серия Библиотека монографий «Современные проблемы атмосферной оптики» в 8 томах. Л.: Гидрометеоиздат, 1986–1992.
2. Panchenko M. V., Terpuгова S. A. // Proc. of Ninth annual conference. Aerosols. Their Generation, Behaviour and Applications. Norwich, Great Britian. 1995. P. 163–175.
3. Anisimov M. P. and Vershinin S. N. // J. Aerosol Science. 1990. V. 21. Suppl. 1. P. 11–18.
4. Ford I. J. Nucleation and Atmospheric Aerosols / Ed. by N. Fukuta and P.E. Wagner. Deepak, Hampton VA. 1992. P.39–42.

5. Katz J.L., Fisk J.A. and Chakarov V. // *Ibid.* P. 11–14.
6. Wagner P.E., Strey R., and Viisanen Y. // *Ibid.* P. 27–30.
7. Wilemski G., Wyslouzil B.E., Gauthier M., and Frish M.B. // *Ibid.* P. 23–26.
8. Proc. of International Workshop. Nucleation Experiments. State of the Art and Future Developments. Czech Republic, Prague. 1995. P. 25.
9. McGraw R. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. N 9. P. 5655–5664.
10. Anisimov M.P. Aerosols. Science, industry, health and environment: Proc. 3rd. Int. Aerosol Conf. 24–27 Sept. 1990, Kyoto, Oxford ets.: Pergamon Press, 1990. V. 1. P. 146–150.
11. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
12. Варгафтик Н.В. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. 708 с.
13. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
14. Амелин А.Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия, 1972. 304 с.
15. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Т. 1. 519 с.
16. Anisimov M.P. // *Aerosols. Their Generation, Behaviour and Application.* Univ. of East Angland, Norwich. 1995. P. 201–215.
17. Ray A.K., Chalam V., Peters L.K. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. P. 2161–2168.
18. Анисимов М.П. и др. // *Коллоидн. ж.* 1987. Т. 49. N 5. С. 842–846.
19. Strey R., Wagner P.E. // *J. Aerosol Sci.* 1988. V. 19. P. 813–816.
20. Anisimov M.P. and Taylakov A.V. // *J. Aerosol Sci.* 1989. V. 20. N 8. P. 1063–1066.
20. Anisimov M.P. and Cherevko A.G. // *J. Aerosol Sci.* 1985. V. 16. N 2. P. 97–107.
21. Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Шандаков С.Д. // *Оптика атмосферы и океана.* 1996. Т. 9. N 6. С. 861–871.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
26 января 1996 г.

M.P. Anisimov, A.G. Nasibulin, S.D. Shandakov, N.I. Gordiyonok. **About Possible Influence of Critical Parameters on Vapors Nucleation in Atmosphere.**

The possible influence of the Laplace pressure on the conditions for the critical water nuclei formation is examined. A conclusion is drawn about significant influence of the critical line (in the case of binary nucleation) on the nucleation conditions. The measurement results have shown the nucleation rates in the vicinity of the critical temperatures of the binary system «glycerine–sulphur hexafluoride» as well as the parameters of the water critical nuclei to depend also on the critical line.