

$$[p_1^1]^+ = \frac{\rho_{11}^0 (v_1^0 - D_1)^2}{m_1^0} [m_1^1], \quad [p_1^1]^- = \frac{\rho_{11}^0 (v_1^0 + |D_2|)^2}{m_1^0} [m_1^1],$$

отсюда с учетом $[m_1^1] < \theta$ получим $[p_1^1]^- < [p_1^1]^+ < 0$. Другой особенностью полученного решения (2.7), (3.1) является соотношение

$$(3.2) \quad \frac{v_2}{D} \approx \frac{2}{3} \frac{\theta^0}{v_2^*} = \frac{2l}{d} + o\left(\frac{\theta^0}{\theta_2^{*2}}\right) \ll 1.$$

Этот факт есть следствие предположения о несжимаемости частиц, а следовательно, и бесконечно большой скорости передачи возмущения в частице. Видно, что при смещении частицы за время τ на длину свободного пробега l возмущение передается на расстояние $l + d$, поэтому с учетом $l \ll d$ имеет место $v_2/D = l/(l + d) \approx l/d$, что с точностью до двойки совпадает с выражением (3.2). Таким образом, полученное решение (2.7), (3.1) позволяет утверждать, что существует индуцированный механизм вскипания слоя.

Поступила 3 III 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдштик М. А. Элементарная теория кипящего слоя.— ПМТФ, 1972, № 2.
2. Гольдштик М. А., Козлов Б. Н. Элементарная теория конденсированных дисперсных систем.— ПМТФ, 1973, № 4.
3. Яненко Н. Н., Солоухин Р. И., Папырин А. Н., Фомин В. М. Сверхзвуковые двухфазные течения в условиях скоростной неравновесности частиц. Новосибирск: Наука, 1980.
4. Рождественский Б. Л., Яненко Н. Н. Системы квазилинейных уравнений. М.: Наука, 1978.
5. Вайсман А. М., Гольдштик М. А. Динамическая модель движения жидкости в пористой среде.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1978, № 6.

УДК 541.182.2/3

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ АЭРОЗОЛЯ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ПАРА

А. Я. Лукин, А. М. Степанов

(Ленинград)

Процесс гомогенного образования конденсированной фазы традиционно рассматривается как двустадийный: появление зародышей в результате нуклеации и их дальнейший рост в пересыщенном паре. При этом неявно предполагается, что спектр размеров частиц конденсата определяется именно первым этапом — зародышеобразованием. В действительности же из-за зависимости скорости массообмена от кривизны поверхности и благодаря изменению томпсоновского критического размера $r_{кр}$ первоначально образовавшееся распределение частиц по размерам может существенно искажаться. При снятии пересыщения величина $r_{кр}$ растет и становится возможным переход мелких частиц аэрозоля в область докритических размеров с последующим испарением. Это ведет к уменьшению счетной концентрации аэрозоля, которое может быть ошибочно интерпретировано как результат коагуляции. Сразу заметим, что в работе рассматриваются аэрозоли, в формировании которых процесс коагуляции не является определяющим. Понятно, что процесс уменьшения счетной концентрации частиц невозможно исследовать в рамках монодисперсного приближения. Более того, покажем, что это невозможно сделать и в рамках широко применяемой модели, учитывающей функцию распределения введением первых четырех ее моментов.

1. Применимость моментных уравнений. Модель, как известно, основана на приближенном решении кинетического уравнения для функции распределения частиц по размерам $f(r, t)$ [1]

$$(1.1) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (rf) = \delta(r - r_{кр}) J,$$

где \dot{r} — скорость роста частиц; J — скорость зародышеобразования, вычисляемая, например, по формуле Френкеля — Зельдовича; δ — дельта-функция Дирака.

Уравнение (1.1) получается из уравнения Фоккера — Планка путем отбрасывания в нем диффузионного члена и введения источника, учитывающего нуклеацию. Четырехмоментное приближение [2] было получено в предположении свободномолекулярного режима роста частиц без учета влияния кривизны их поверхности (\dot{r} не зависит от r). Считается также, что частицы докритических размеров ($r < r_{кр}$) отсутствуют. Следуя [2], умножим уравнение (1.1) на r^n и проинтегрируем от $r_{кр}$ до ∞ ; введя обозначения для моментов функции распределения

$$\Omega_n = \int_{r_{кр}}^{\infty} r^n f dr \quad (n = 0, 1, 2 \dots),$$

найдем

$$\frac{d\Omega_n}{dt} = \int_{r_{кр}}^{\infty} r^n \frac{\partial f}{\partial t} dr - r_{кр}^n f(r_{кр}) \frac{dr_{кр}}{dt},$$

$$\int_{r_{кр}}^{\infty} r^n \frac{\partial}{\partial r} (\dot{r} f) dr = -r_{кр}^n f(r_{кр}) \dot{r}(r_{кр}) - n \int_{r_{кр}}^{\infty} \dot{r} r^{n-1} f dr,$$

здесь полагается, что $r^n f(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$.

Таким образом, из (1.1) имеем

$$(1.2) \quad \frac{d\Omega_n}{dt} = n \int_{r_{кр}}^{\infty} \dot{r} r^{n-1} f dr + J r_{кр}^n + r_{кр}^n \left[\dot{r}(r_{кр}) - \frac{dr_{кр}}{dt} \right] f(r_{кр}).$$

В [2—5] последний член в правой части (1.2) почему-то отсутствует. Возможно, допущена ошибка, вызванная неудачным выбором обозначений: $\dot{r}(r_{кр}) \equiv \dot{r}_{кр}$ и $dr_{кр}/dt \equiv \dot{r}_{кр}$; при этом слагаемые в квадратных скобках сокращаются. В действительности же они носят существенно различный характер; $dr_{кр}/dt$ есть скорость роста критического размера, т. е. величина, обусловленная изменением пересыщения в системе, а $\dot{r}(r_{кр})$ — скорость роста частиц критического размера. Вообще говоря, по определению критического размера величина $\dot{r}(r_{кр})$ равна нулю, однако в рамках данной модели, не учитывающей флуктуационные процессы при $r \approx r_{кр}$, предположение $\dot{r}(r_{кр}) \neq 0$ является необходимым. «Потерянное» слагаемое в правой части (1.2) принципиально влияет на применимость моментных уравнений, используемых в [2—5], поскольку присутствие в этих уравнениях значения $f(r_{кр})$ требует знания в расчетах всей функции распределения.

Попробуем выяснить, когда их применение все же возможно. Для этого запишем кинетическое уравнение (1.1) в отсутствие частиц докритического размера

$$(1.3) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (\dot{r} f) = 0, \quad r \in]r_{кр}, \infty[.$$

Тогда к нему необходимо граничное условие для $r = r_{кр}$:

$$\left[\dot{r}(r_{кр}) - \frac{dr_{кр}}{dt} \right] f(r_{кр}) = J \quad \text{при} \quad \dot{r}(r_{кр}) - \frac{dr_{кр}}{dt} > 0.$$

Последнее выражение есть относительная скорость «движения» частиц (в пространстве размеров) через подвижную левую границу области задания уравнения (1.3); произведение в левой части граничного условия — это, очевидно, поток частиц через границу. Так же как и в [1], считаем, что образование новых частиц за критического размера происходит в результа-

те нуклеации. При $\dot{r} - dr_{кр}/dt < 0$ постановка граничного условия для $r = r_{кр}$ к уравнению первого порядка (1.3) некорректна.

Интегрируя (1.3), домноженное на r^n , получаем (при $\dot{r} = \text{const}(r)$)

$$(1.4) \quad \frac{d\Omega_n}{dt} = n\dot{r}\Omega_{n-1} + \begin{cases} Jr_{кр}^n & \text{при } \dot{r} - \frac{dr_{кр}}{dt} > 0, \\ r_{кр}^n \left(\dot{r} - \frac{dr_{кр}}{dt} \right) f(r_{кр}) & \text{при } \dot{r} - \frac{dr_{кр}}{dt} < 0. \end{cases}$$

Моментные уравнения [2–5] совпадают с (1.4) при $\dot{r} - dr_{кр}/dt > 0$, в этом случае их использование корректно. Случай $\dot{r} - dr_{кр}/dt < 0$ соответствует режиму испарения ($\dot{r} < 0$, $dr_{кр}/dt = 0$) или быстрому росту $r_{кр}$ (критический размер «догоняет» функцию распределения). Естественно возникает вопрос — какой параметр аэрозоля определяет знак разности $\dot{r} - dr_{кр}/dt$ и какова область его значений, допускающих применение моментных уравнений?

Рассмотрим сначала случай свободномолекулярного режима роста частиц:

$$(1.5) \quad \sigma^* dr/d\tau_f = S - p_r/p_\infty.$$

Здесь $\sigma^* = \frac{2\sigma m}{r_1^2 \rho_1 k T}$; $d\tau_f = \frac{\alpha \sigma^* p_\infty}{\rho r_1} \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}} dt$; r — размер частички конденсата, отнесенный к «молекулярному» размеру $r_1 \left(\frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho = m \right)$; m — масса молекулы; ρ — плотность конденсата; σ — его поверхностное натяжение; T — температура (одинаковая для газовой и конденсированной фаз); α — коэффициент испарения; $p_\infty(T)$ — давление насыщенного пара над плоской поверхностью; давление же паров у поверхности частички определяется с учетом ее кривизны:

$$(1.6) \quad p_r = p_\infty \exp(\sigma^*/r).$$

Пересыщение в системе S выражается через критический размер:

$$(1.7) \quad S = \exp(\sigma^*/r_{кр}).$$

Проанализируем процессы в аэрозоле после зародышеобразования, когда пересыщение уже невелико ($S \sim 1$). Как видно из (1.7), в этом случае должно быть $r_{кр} \gg \sigma^*$ (значение σ^* для большинства веществ составляет несколько единиц или десятков). Используя разложение для \exp в (1.6), (1.7), из (1.5) получаем

$$(1.8) \quad dr/d\tau_f = 1/r_{кр} - 1/r.$$

Пусть в начальный момент все $r \gg r_{кр}$, что обычно имеет место после окончания зародышеобразования. Тогда скорость роста $dr/d\tau_f$ (1.8) для частиц различного размера различается незначительно и возможен анализ формирования аэрозоля в монодисперсном приближении. Если в момент времени τ_f общее число молекул в единице объема аэрозоля $N_V(\tau_f)$, а число частичек конденсата n , пересыщение равно $S = (N_V - nr^3)/N_\infty$. Отсюда с учетом выражения (1.7) при $r_{кр} \gg \sigma^*$ имеем

$$(1.9) \quad nr^3 = N_V - N_\infty - \sigma^* N_\infty / r_{кр}.$$

Для системы уравнений (1.8), (1.9) приближенное решение $r(\tau_f)$ может быть построено методом последовательных приближений. Учитывая, что $\sigma^* N_\infty / r_{кр} \ll N_\infty$, в качестве первого приближения возьмем

$$nr^3 = N_V - N_\infty = N_s,$$

где $N(\tau_f)$ — число молекул в конденсате при условии фазового равновесия в системе.

Выражая отсюда r и подставляя в (1.8), найдем

$$(1.10) \quad 1/r_{кр} = (1/3)n^{-1/3}N^{-2/3}dN/d\tau_f + (n/N)^{1/3}.$$

Используя это выражение в (1.9), можно найти следующее приближение для r и т. д. При условии, что старшие производные $d^k N/d\tau_f^k$ невелики, этот процесс сходится очень быстро и уже первое приближение оказывается вполне приемлемым для расчетного анализа. Отношение $r/r_{кр} = 1 + (1/3)n^{-2/3}N^{-1/3}dN/d\tau_f$, очевидно, и характеризует «расстояние» между размером частиц и критическим размером. При $r/r_{кр} \rightarrow 1$ это расстояние становится малым, и с учетом конечной (ненулевой) дисперсии функции распределения критический размер «догоняет» размеры частичек. Так как $n = \text{const}$ (при $r > r_{кр}$ число частичек в системе не меняется), определяющей является величина $N^{-1/3}dN/d\tau_f$. Если она стремится к нулю, то $r_{кр} \rightarrow r$; если же она имеет ненулевое (хотя и зависящее от τ_f) значение, $r_{кр}$ не догоняет r . Вид функции $N(\tau_f)$, для которой граница между режимами выглядит простейшим образом, найдем из условия

$$(1.11) \quad N^{-1/3}dN/d\tau_f = \text{const}, \quad \text{т. е. } N = \text{const } \tau_f^{3/2},$$

фактически это — функция внешнего источника (или стока) массы. Рассмотрим теперь системы, для которых реализуется зависимость вида $N = N_0\tau_f^\nu$. Из (1.11) следует, что при значениях $\nu < 3/2$ критический размер «догоняет» размеры частичек. Из (1.10) имеем

$$1/r_{кр} = N^{-1/3} \left(\frac{\nu}{3} n^{-1/3} \tau_f^{\nu/3-1} + n^{1/3} \tau_f^{-\nu/3} \right).$$

Если $\nu > 3/2$, то $\nu/3 - 1 > -\nu/3$, и поэтому при больших τ_f

$$r_{кр} \approx \frac{3}{\nu} (N_0 n)^{1/3} \tau_f^{1-\nu/3}.$$

Отсюда видна вторая граница для ν : при $3/2 < \nu < 3$ критический размер растет, не «догоняя» размеров частиц; при $\nu = 3$ он остается неизменным, т. е. пересыщение не спадает, а при $\nu > 3$ пересыщение в системе растет. Последнее говорит о том, что скорость создания пересыщения настолько велика, что конденсация на имеющихся зародышах не обеспечивает отвода избыточного пара; происходит непрерывное зародышеобразование. Таким образом, границей безусловной применимости моментных уравнений является $\nu \geq 3/2$; в остальных случаях их использование возможно лишь на стадии, пока критический размер не «догнал» функцию распределения. Именно этой стадией и ограничиваются расчеты [2—5]. Можно рекомендовать апостериорную оценку применимости моментных уравнений: оценив по математическому ожиданию и дисперсии функции распределения минимальный размер частиц, сравнить его с критическим размером.

Для континуального режима роста частиц конденсата можно провести аналогичный анализ и выделить граничные значения ν . Из уравнения диффузионного роста частицы

$$\frac{dr}{dt} = \frac{mD}{r_1^2 \rho k T r} (p - p_r)$$

аналогично (1.8) получаем

$$\frac{dr}{d\tau_c} = \frac{1}{r} \left(\frac{1}{r_{кр}} - \frac{1}{r} \right), \quad d\tau_c = \frac{m\sigma^* D p_\infty}{r_1^2 \rho k T} dt.$$

Анализ показывает, что для зависимости $N = N_0\tau_c^\nu$ при $\nu < 1$ критический размер догоняет размеры частиц, при $1 < \nu < 3/2$ он растет, но не догоняет r , а при $\nu > 3/2$ пересыщение не успевает сниматься за счет конденсации на имеющихся частицах и $r_{кр}$ уменьшается. Заметим, что граница для снятия пересыщения в свободномолекулярном режиме роста $\nu < 3$; поэтому при создании пересыщения со скоростью $\nu \in (3/2, 3)$ в системе после образования зародышей происходит их свободномолекулярный рост и пересыщение спадает. Однако по мере роста частиц происходит изменение режима их роста на континуальный, не обеспечивающий отвода паров. Поэтому пересыщение вновь возрастает и возможно повторное об-

разование частиц путем нуклеации. В результате получится би- и даже полимодальный аэрозоль.

Проведенное исследование касается достаточно больших τ и в этом смысле носит асимптотический характер ($S \rightarrow 1$); оно не позволяет рассмотреть этап образования зародышей и непосредственно следующий за ним рост частиц. Поэтому дополнительно было проведено численное исследование процесса конденсации в аэрозоле.

2. Численное исследование. Основой его послужила цепочка кинетических уравнений Беккера — Деринга

$$(2.1) \quad \frac{dn_i}{dt} = \frac{c_{i-1}n_{i-1}}{1 + \delta_{2i}} - (c_i + a_i)n_i + a_{i+1}n_{i+1}, \quad i = 2, 3, \dots,$$

$$n_1 = N_V - \sum_2^{\infty} in_i,$$

где n_i — концентрация частиц, содержащих i молекул; c_i — частота присоединения, а a_i — частота отрыва молекул пара; вычисляются они по хорошо известным формулам:

$$c_i = \omega_i n_1, \quad a_i = \frac{\omega_i p_{c0}}{kT} \exp\left(\frac{\sigma^*}{i^{1/3}}\right), \quad \omega_i = \alpha r_1^2 i^{2/3} \sqrt{\frac{8\pi kT}{m}};$$

знаменатель в первом слагаемом правой части (2.1) (δ_{2i} — символ Кронекера) позволяет избежать повторного учета молекул в парных столкновениях.

Рассмотрим изотермический процесс; тогда после введения безразмерных переменных $S_i = \frac{n_i kT}{p_{c0}}$, $\tau = \alpha r_1^2 p_{c0} \sqrt{\frac{8\pi}{m kT}} t$ система (2.1) примет вид

$$(2.2) \quad \frac{dS_i}{d\tau} = (i-1)^{2/3} \frac{S_i S_{i-1}}{1 + \delta_{2i}} - i^{2/3} (S + a_i^*) S_i + (i+1)^{2/3} a_{i+1}^* S_{i+1},$$

$$S = S_V - \sum_2^{\infty} i S_i$$

где $a_i^* = \exp\left(\frac{\sigma^*}{i^{1/3}}\right)$.

Начальные условия: для всех $i \geq 2$ $S_i = 0$ (конденсат отсутствует); величина S_V зависит от времени по закону $S_V = S_{V0} + S_{\tau} \tau^{\nu}$. В полном виде система (2.2) может быть использована для численного счета на ЭВМ только при небольших i ($i < 10^4$); нас же интересуют значительно большие значения ($i \sim 10^{10} - 10^{15}$). Непосредственное решение (2.2) при таких i невозможно, но в этом и нет необходимости; для достаточно гладких функций распределения возможно агрегатирование системы, т. е. разбиение частиц на классы. Уравнения (2.1) для $i = 3, 4, \dots$ записываются в виде

$$dn_i/dt = g_i - g_{i+1}, \quad g_i = c_{i-1} n_{i-1} - a_i n_i,$$

где g_i — поток частиц в пространстве размеров. Тогда количество частиц, содержащих от j до l молекул, будет равно $n_{jl} = \sum_j^l n_i$ и может быть определено из уравнения

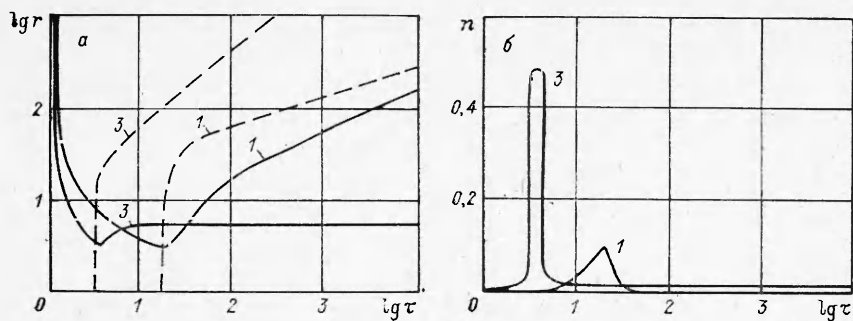
$$(2.3) \quad dn_{jl}/dt = g_j - g_{l+1}.$$

Выражения для потока g_i выбираются в зависимости от знака разности ($c_{i-1} - a_i$):

$$g_i^- = c_{i-1} (n_{i-1} - n_i) + (c_{i-1} - a_i) n_i \approx -c_{i-1} \frac{\partial n}{\partial i} + (c_{i-1} - a_i) n_i,$$

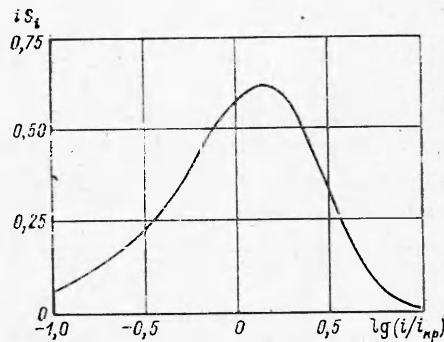
$$g_i^+ = a_i (n_{i-1} - n_i) + (c_{i-1} - a_i) n_{i-1} \approx -a_i \frac{\partial n}{\partial i} + (c_{i-1} - a_i) n_{i-1},$$

величина $\partial n / \partial i$ аппроксимируется через n_{ji} и n_{i+1} . При этом оказывается, что для значений $i < i_{кр}$ коэффициент диффузии в пространстве размеров равен c_{i-1} , а для $i > i_{кр}$ он равен a_i . Первое значение коэффициента диф-



Ф и г. 1

фузии c_{i-1} использовалось в докритической области Зельдовичем при выводе формулы для скорости нуклеации; в [1] для коэффициента диффузии использовалось выражение $(c_{i-1} + a_i)/2$, следующей из принятой симметричной разностной схемы. Последнее, однако, нельзя признать удовлетворительным, поскольку при $c \rightarrow 0$ решение кинетического уравнения с таким коэффициентом диффузии сильно отличается от решения системы (2.1).



Ф и г. 2

Агрегатированная система уравнений (2.3) решалась жесткоустойчивым численным методом. Наиболее характерные результаты расчетов представлены на фиг. 1, 2 ($\sigma^* = 10$, $S_{V0} = 0$, $S_\tau = 1$). На фиг. 1, а для различных значений ν ($\nu = 1$; 3 — кривые 1, 3) показано изменение со временем τ критического $r_{кр}$ и среднемассового \bar{r} размеров частиц в аэрозоле; $r_{кр} = \sigma^*/\ln S$ — сплошные кривые, $\bar{r} = \left(\sum_2^\infty i^{3/2} S_i\right) \left(\sum_2^\infty i S_i\right)^{-1}$ — штриховые. Видно, как при значении $\nu = 1$ ($< 3/2$) критический размер «догоняет» среднемассовый, тогда как при $\nu = 3$ после зародышеобразования он не меняется. Фиг. 1, б иллюстрирует влияние этих процессов на счетную концентрацию частиц $n = \sum_2^\infty n_i = N_\infty \sum_2^\infty S_i$: если в первом случае ($\nu = 1$) после завершения стадии зародышеобразования число частиц в аэрозоле монотонно убывает (из-за испарения мелочи), то во втором ($\nu = 3$) оно остается постоянным. На тот факт, что при значениях $\nu < 3/2$ значительная часть частиц аэрозоля может приходиться на докритическую область ($i < i_{кр}$), указывает фиг. 2, на ней представлено распределение частиц конденсата по их размерам ($\nu = 1$, $\tau > 10^3$).

Расчеты также показали, что при $\nu < 3/2$ скорость роста критического размера при больших τ практически не зависит от ν . Более того, изображенная в логарифмических координатах функция распределения с течением времени, не изменяя форму, смещается вдоль оси $\lg i$, т. е. существует асимптотическое решение задачи о конденсационном росте полидисперсного аэрозоля.

3. Асимптотическое решение. Итак, аналитическое и численное исследование показали, что при $\nu < 3/2$ (для свободномолекулярного режима роста частиц) критический размер «догоняет» функцию распределения. Меньшие частицы становятся докритическими и начинают испаряться, т. е. уменьшается общее число частиц в аэрозоле. Чтобы в этом случае обеспечивалось снятие пересыщения, размеры остающихся частиц должны расти быстрее, чем $\tau_f^{2/3}$. По мере приближения критического размера к значению r , соответствующему максимуму функции распределения, количество час-

тиц, переходящих за единицу времени в докритическую область, увеличивается; следовательно, скорость роста оставшихся еще больше возрастает. Однако она не может превысить предел $r \sim \tau_f^{1/2}$, так как при этом $r_{кр}$ перестает «догонять» r . В результате $r_{кр}$ и частички аэрозоля растут как $\tau_f^{1/2} + o(\tau_f^{1/2})$.

Эти рассуждения носят лишь качественный характер и могут вызвать целый ряд возражений. Ниже, однако, будет показано, что действительно при $\nu < 3/2$ $r_{кр}$ асимптотически ведет себя как $\sqrt{\tau_f}$, так же ведут себя и средние размеры частиц аэрозоля. Более того, оказывается, что существует асимптотическая форма функции распределения частиц по размерам, зависящая лишь от одного параметра начальной функции распределения. Запишем кинетическое уравнение для функции распределения, используя выражение для $dr/d\tau_f$ (1.8):

$$(3.1) \quad \frac{\partial f}{\partial \tau_f} + \frac{\partial}{\partial r} \left[\left(\frac{1}{r_{кр}} - \frac{1}{r} \right) f \right] = 0.$$

Положим, что существует максимальный размер частичек r_m такой, что $f(r) = 0$ при $r > r_m$. Такое предположение справедливо для всех реальных систем. В переменных $z = r/r_m$, $d\eta = d\tau_f/r_m^2$ уравнение (3.1) примет вид

$$(3.2) \quad \frac{\partial f}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(b - \frac{1}{z} \right) f \right] - z(b-1) \frac{\partial f}{\partial z} = 0.$$

Здесь $b = r_m/r_{кр}$, а для $dr_m/d\tau_f$ опять же использовано выражение (1.8). После введения новой функции

$$\varphi(z, \eta) = f \left[(b-1)z - b + \frac{1}{z} \right] \exp \left(\int_0^\eta (b-1) d\eta \right)$$

в уравнение (3.2) получим

$$(3.3) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} - \left[(b-1)z - b + \frac{1}{z} \right] \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{1-z}{(b-1)z - b + \frac{1}{z}} \frac{d\eta}{dz} \varphi = 0.$$

Так же как и при анализе системы (1.8), (1.9), используем последовательные приближения. В качестве начального приближения возьмем φ при $b = \text{const}$, при этом последний член в левой части (3.3) обращается в нуль:

$$(3.4) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} - \frac{z-1}{z} [(b-1)z - 1] \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0.$$

Уравнение характеристик для (3.4) интегрируется; учитывая, что при больших τ_f значения $b \in]0, 2]$, запишем интеграл

$$(3.5) \quad (1-z) [1 - (b-1)z]^{1/(1-b)} = C \exp[(2-b)\eta].$$

При $\eta = 0$ имеем

$$(3.6) \quad C = (1-z_0) [1 - (b-1)z_0]^{1/(1-b)}.$$

Анализ (3.5), (3.6) показывает, что характеристика с $z_0 = 1$ есть $z = 1$, характеристики с $z_0 < 1$ приходят в точку $z = 0$ в момент $\eta = \ln C/(b-2)$, соответствующий полному испарению частицы начального размера z_0 . Следовательно, при больших η распределение частиц по размерам определяется только наиболее крупными частицами начального аэрозоля, т. е. частицами с $z_0 \leq 1$. В таком случае для C (3.6) возможно разложение

$$(3.7) \quad C \approx (1-z_0)(2-b)^{1/(1-b)}.$$

Исключив из равенств (3.5), (3.7) постоянную C , найдем

$$(3.8) \quad 1 - z_0 = (1-z) \left[\frac{2-b}{1 - (b-1)z} \right]^{1/(b-1)} \exp[(b-2)\eta].$$

Вдоль характеристики $\varphi(z, \eta) = \varphi_0[z_0(z, \eta)]$.

Пусть начальная функция распределения $f(z, 0)$ в окрестности $z = 1$ имеет вид

$$f(z, 0) = f(z_0) = A(1 - z_0)^\nu,$$

т. е. в точке $z_0 = 1$ принимает ненулевое значение (при $\nu = 0$) или стремится к 0 с различной скоростью ($\nu \neq 0$). Тогда из определения $\varphi(z, \eta)$ имеем

$$\begin{aligned} \varphi_0(z_0) &= A(1 - z_0)^{\nu+1} [1/z_0 - b + 1] \approx A(2 - b)(1 - z_0)^{\nu+1}, \\ (3.9) \quad f(z, \eta) &= \frac{A(2 - b)(1 - z_0)^{\nu+1} z}{(1 - z)[1 - (b - 1)z]} \exp\left(-\int_0^\eta (b - 1) d\eta\right). \end{aligned}$$

После подстановки значения $(1 - z_0)$ из (3.8) в (3.9) получаем асимптотическое выражение для $f(z, \eta)$:

$$(3.10) \quad f(z, \eta) = \psi(z, b) [2(b - 1)\tau_f + r_{m0}^2]^\kappa, \quad \kappa = \frac{(b - 2)(\nu + 1)}{2(b - 1)} - \frac{1}{2}.$$

Здесь учтено, что при $b = \text{const}$ из $dr_m/d\tau_f = (b - 1)/r_m$ (1.8) следует

$$r_m^2 = 2(b - 1)\tau_f + r_{m0}^2, \quad \eta = \frac{1}{2(b - 1)} \ln [2(b - 1)\tau_f + r_{m0}^2].$$

Уравнение материального баланса для аэрозоля (1.9) в немонодисперсном случае примет вид

$$(3.11) \quad \int_0^{r_m} f(r, \tau_f) r^3 dr = N_V - N_\infty - \frac{\sigma^* N_\infty}{r_{кр}}.$$

Подставляя зависимость (3.10) в интеграл (3.11), получаем

$$(3.12) \quad r_m^4 \int_0^1 f(z, \tau_f) z^3 dz = [2(b - 1)\tau_f + r_{m0}^2]^{\kappa+2} \int_0^1 \psi(z, b) z^3 dz \approx N.$$

Последний интеграл не зависит от τ_f . Полагая для простоты $r_m \gg r_{m0}$ из (3.12) при $N = N_0 \tau_f^\nu$ находим

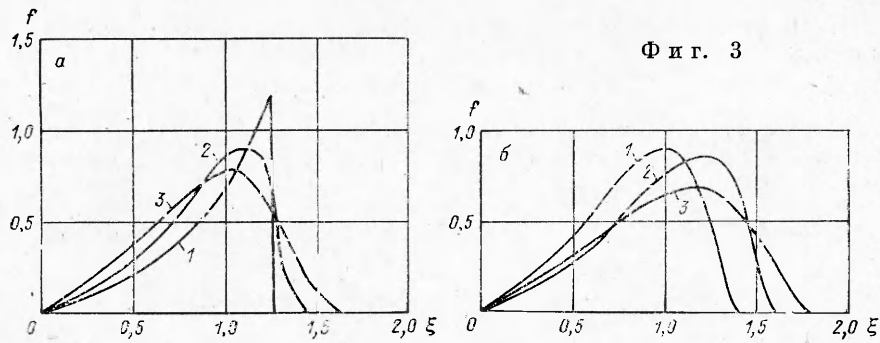
$$(3.13) \quad \kappa + 2 = \nu, \quad b = 1 + (\nu + 1)/(\nu + 1 + 3 - 2\nu).$$

Асимптотическое выражение для функции распределения $f(z, \tau_f)$ (3.9) примет вид

$$(3.14) \quad f(z, \tau_f) = B_f \tau_f^{\nu-2} \frac{z(1-z)^\nu}{[1 - (b-1)z]^{\nu+5-2\nu}},$$

где $B_f = A[2(b - 1)]^{\nu-2}(2 - b)^{\nu+5-2\nu} = \text{const}(\tau_f, z)$. Второе приближение для φ может быть найдено следующим образом. Если в (3.11) не пренебрегать членом $\sigma^* N_\infty / r_{кр}$, определяемое из (3.12) значение b_2 будет зависеть от времени. Поскольку $\sigma^* N_\infty / (r_{кр} N) \rightarrow 0$ при больших τ_f , добавка к значению b , найденному в первом приближении, будет мала. После подстановки найденного значения $b_2(\tau_f)$ в (3.3) отыскивается второе приближение φ_2 . С ростом τ_f $\varphi_2 \rightarrow \varphi$. В этом можно убедиться, например, если разложить левую часть (3.12) в ряд по b в окрестности первого приближения, определить отсюда добавку $\Delta b(\tau_f)$ и подставить ее в (3.3). Для анализа же вполне можно использовать простое первое приближение. Подводя промежуточные итоги, можно сказать, что доказана асимптотическая сходимость начальной функции распределения к функции (3.14), зависящей только от поведения начальной функции вблизи $r = r_m$. При достаточно больших τ_f максимальный размер растет по закону $r_m = \sqrt{2(b - 1)\tau_f}$, а при отсутствии источников пара ($\nu = 0$) справедлива более точная формула

$$(3.15) \quad r_m = \sqrt{2(b - 1)\tau_f + r_{m0}^2}.$$



Ф и г. 3

Так как $r_{кр} = r_m/b$, то $r_{кр} \approx \sqrt{\frac{b-1}{b^2}} 2\tau_f \sim \tau_f^{1/2}$; величина $\sigma^* N_\infty / r_{кр} N$ при $N_\infty = \text{const}$ будет стремиться к 0, если $\nu > -1/2$. Последнее условие есть нижняя граница существования асимптотического решения. То, что область существования простирается до отрицательных значений ν , представляет определенный интерес, поскольку свидетельствует о существовании режимов испарения (N уменьшается со временем), при которых тем не менее происходит рост частиц аэрозоля.

На фиг. 3 показаны асимптотические функции распределения для $\gamma = 0; 1; 2$ (кривые 1—3 соответственно) при $\nu = 0$ (фиг. 3, а) и $\nu = -0,5; 0,5; 1$ (кривые 1—3 соответственно) при $\gamma = 2$ (фиг. 3, б). На графиках представлены нормированные функции в зависимости от координаты $\xi = r/r_{кр} = bz$; значение $\xi = 1$ соответствует критическому размеру. Видно, что значительное число частиц имеет докритический размер; в большинстве случаев максимум функции распределения также находится около $r = r_{кр}$.

Из (3.14) можно получить и скорость роста среднего размера частиц. Действительно, по определению среднего

$$r_{ik}^{i-k} = \frac{\int_0^{r_m} f(r, \tau_f) r^i dr}{\int_0^{r_m} f(r, \tau_f) r^k dr} = \frac{r_m^{i+1} \int_0^1 f(z, \tau_f) z^i dz}{r_m^{k+1} \int_0^1 f(z, \tau_f) z^k dz} = r_m^{i-k} L_i / L_k,$$

где
$$L_i = \int_0^1 \frac{z^{i+1} (1-z)^\nu dz}{[1 - (b-1)z]^{\nu+5-2\nu}} = \text{const}(\tau_f).$$

Поэтому $r_{ik}(\tau_f) = C_{ik} r_m(\tau_f)$.

Для континуального режима роста частиц конденсата можно провести аналогичное построение. В этом случае кинетическое уравнение

$$(3.16) \quad \frac{\partial f}{\partial \tau_c} + \frac{\partial}{\partial r} \left[\left(\frac{1}{r_{кр}} - \frac{1}{r} \right) \cdot \frac{f}{r} \right] = 0$$

в переменных

$$\varphi = f \left[(b-1)z - \frac{b}{z} + \frac{1}{z^2} \right] \exp \left(\int_0^\eta (b-1) d\eta \right), \quad z = \frac{r}{r_m}, \quad d\eta = \frac{d\tau_c}{r_m^3}$$

для первого приближения φ примет вид

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \eta} - \frac{z-1}{z^2} [(b-1)z^2 + (b-1)z - 1] \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0.$$

Отсюда после преобразований, аналогичных (3.5)—(3.14), найдем

$$(3.17) \quad f(z, \tau_c) = B_c \tau_c^{\nu-4/3} z^2 (1-z)^\nu (z-z_1)^{h_1(\nu+1)-1} (z-z_2)^{h_2(\nu+1)-1},$$

где $h_1 = z_1^2(z_2-1)/(z_1-z_2)$; $h_2 = z_2^2(z_1-1)/(z_2-z_1)$; $z_{1,2}$ — корни урав-

нения $z^2 + z - 1/(b - 1) = 0$; $b = 1 + (\gamma + 1)/(2(\gamma + 1) + 3 - 3\nu)$. При этом $r_m = [3(b - 1)\tau_c + r_{m0}^3]^{1/3}$, так же ведут себя критический и средние размеры частиц. Асимптотическое решение существует при $-1/3 < \nu < 1$.

4. Сравнение с экспериментом. Рассмотрим теперь некоторые результаты, которые могут быть полезны для практики. Так, для аэрозолей, образующихся в результате гомогенной нуклеации, значения γ могут быть весьма велики. При очень больших γ функции распределения (3.14), (3.17) будут стремиться соответственно к

$$(4.1) \quad f_f \rightarrow B_f \tau_f^{\nu-2} \xi (2 - \xi)^{2\nu-5} \exp \left[\frac{2(2\nu-3)}{2-\xi} \right];$$

$$(4.2) \quad f_c \rightarrow B_c \tau_c^{\nu-4/3} \xi^2 [(\xi + 3)^{5\nu-11} (2\xi - 3)^{4\nu-7}]^{1/3} \exp \left[\frac{3(\nu-1)}{3-2\xi} \right].$$

Здесь вновь использована переменная $\xi = r/r_{кр}$, как более удобная для практики и определяемая по спектру аэрозоля с большой точностью. Действительно, домножая (3.1), (3.16) на r^3 и интегрируя от 0 до ∞ , аналогично (1.4) получаем

$$d\Omega_3/d\tau_f = 3(\Omega_2/r_{кр} - \Omega_1), \quad d\Omega_3/d\tau_c = 3(\Omega_1/r_{кр} - \Omega_0).$$

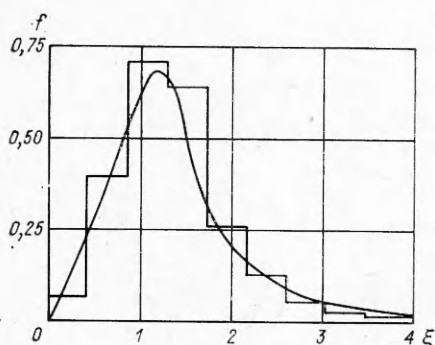
Если в эксперименте анализу дисперсного состава аэрозоля предшествовал период, в котором его масса менялась мало (т. е. $d\Omega_3/d\tau \approx 0$), то $r_{кр} = r_{21}$ для свободномолекулярного роста частиц и $r_{кр} = r_{10}$ для континуального; поэтому значение $r_{кр}$ может быть определено с хорошей точностью. Поскольку образование аэрозолей малолетучих соединений происходит при высоких температурах, а дисперсный анализ в большинстве случаев — при комнатных, для применимости асимптотических формул необходимо, чтобы и на этапе остывания ν было меньше $3/2$ (или 1). Асимптотические функции распределения оказались представленными в виде произведения двух функций: одна из них зависит только от времени, другая — только от z . Поэтому нормированная функция распределения зависит только от z и при изображении ее в логарифмических координатах $f(\ln r) = f(\ln z + \ln r_m)$ форма ее не изменяется со временем, происходит лишь сдвиг кривой вдоль оси $\ln r$.

Полученные функции характерны небольшой дисперсией (см. фиг. 3): максимальный размер превосходит средний примерно в 1,5—2 раза. В то же время реально наблюдаемые спектры размеров имеют значительно большую дисперсию. Возможно следующее объяснение этого различия. В большинстве случаев температура различных частей объема, в котором происходит конденсация, неодинакова; часто формирование аэрозоля происходит в процессе остывания взвеси, т. е. при наличии в ней градиентов температуры. Безразмерные времена τ_f и τ_c пропорциональны величине p_∞ , которая является резкой функцией температуры: $p_\infty = p^* \exp(-l/RT)$ (l — теплота фазового перехода).

Пусть две части объема имеют разницу температур $T' - T'' = \Delta T$, тогда

$$p'_\infty = p''_\infty \exp \left(\frac{l\Delta T}{RT^2} \right), \quad \frac{r'_m}{r''_m} = \sqrt{\frac{\tau'_f}{\tau''_f}} = \exp \left(\frac{l\Delta T}{2RT^2} \right).$$

Полная функция распределения есть сумма распределений f' и f'' , которые при изображении в логарифмических координатах будут смещены друг относительно друга на $l\Delta T/(2RT^2)$. Если плотность взвеси частиц аэрозоля одинакова по объему, более холодные его области будут содержать в $\exp[-3l\Delta T/(2RT^2)]$ большее количество частиц, внося основной вклад в полную функцию распределения числа частиц по размерам. При остывании взвеси из-за теплоотдачи во внешнюю среду (стенку сосуда) определяющими (для счетной концентрации) будут пристеночные области. В первом приближении около стенки можно считать $\partial T/\partial x = \text{const}$; тогда для



Ф и г. 4

полной функции распределения можно записать выражение (с точностью до постоянного множителя)

$$(4.3) \quad f(\ln \xi) = \int_0^{\infty} f(\ln \xi - \ln q) q^{-3} d \ln q,$$

где $\ln q = l(T - T_s)/(2RT_s^2)$, T_s — температура стенки. Данный интеграл означает суммирование счетной концентрации частиц по областям с различными температурами. Поскольку число частиц в более нагретых областях мало, верхний предел продлен до бесконечности.

Подставляя f_f (4.1) в (4.3), получаем

$$(4.4) \quad f(\xi) = \int_{q_0}^{\infty} \frac{\xi}{q} \left(2 - \frac{\xi}{q}\right)^{2\nu-5} \exp\left[\frac{2(2\nu-3)}{2 - \frac{\xi}{q}}\right] \frac{dq}{q^4}.$$

Здесь $q_0 = 1$ при $\xi < 2$ и $q_0 = \xi/2$ при $\xi > 2$. При $\nu = 0$ возможно интегрирование (4.4):

$$(4.5) \quad f(\xi) = \begin{cases} \frac{1}{\xi^2} [2 - (9u^3 + 9u^2 + 6u + 2) \exp(-3u)], & \xi < 2, \\ \frac{2}{\xi^3}, & \xi \geq 2, \end{cases}$$

где $u = \xi/(2 - \xi)$.

Функция распределения (4.5) соответствует образованию аэрозоля в процессе остывания из-за теплообмена с внешней средой; источники паров отсутствуют. Такой случай реализовался, в частности, в экспериментах [6]; образовавшаяся в результате сгорания порошка магния взвесь частичек окиси остывала при своем движении в реакционной трубке. Поскольку температура частиц была ниже температуры плавления окиси, коагуляция не имела места (последнее подтверждается наличием в аэрозоле только монокристаллов). На фиг. 4 функция распределения $f(\xi)$ (4.5) сравнивается с гистограммой *, построенной по результатам опытов [6]; масштабный множитель для перехода от экспериментальных значений r к безразмерной ξ выбран таким, чтобы максимумы совместились.

Поступила 6 IV 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Баханов В. П. К обоснованию квазистационарного приближения в теории кинетики конденсации. — Тр. УкрНИГМИ, 1971, вып. 99.
2. Ткаленко Р. А. О спонтанной конденсации паров воды при расширении в плоских и осесимметричных соплах. — Изв. АН СССР. МЖГ, 1970, № 5.
3. Стернин Л. Е. Основы газодинамики двухфазных течений в соплах. М.: Машиностроение, 1974.
4. Салтанов Г. А. Неравновесные и нестационарные процессы в газодинамике однофазных и двухфазных сред. М.: Наука, 1979.
5. Дейч М. Е., Филиппов Г. А. Газодинамика двухфазных сред. М.: Энергоиздат, 1981.
6. Гусаченко Е. И., Стесик Л. М. и др. Исследование конденсированных продуктов горения магниевых порошков. — ФГВ, 1974, т. 10, № 4, 5.

* Авторы [6] любезно предоставили нам свои результаты по дисперсности аэрозоля.