

Для каждой точки сверхзвукового потока можно рассчитать степень пересыщения, и, в соответствии с теорией нуклеации, – размер критического зародыша. Отметим следующие важные факты. Для расчета пересыщения в знаменателе штатного отношения уже с середины сверхзвукового участка струи приходится подставлять величину, не имеющую физического смысла. Равновесное давление насыщенных паров воды при расчетных температурах оказывается соизмеримым с давлением межзвездной среды. Тем не менее, размер критического зародыша оказывается достаточно большим. Он составляет не менее 10^5 молекул. Для сравнения, суммарное число столкновений каждой молекулы воды с другими молекулами воды в сверхзвуковой части потока не превосходит $2 \cdot 10^3$. Таким образом, если на входе в скиммер водяных кластеров нет, в соответствии с ТН, то их рост в сверхзвуковой струе маловероятен, несмотря на достижение значительной степени «равновесного» пересыщения.

Более точный расчет свойств конденсированной фазы в терминах теории нуклеации для данного течения требует введения существенных дополнительных посылок и не представляется обоснованным и корректным.

Проведение аналогичного анализа и расчетов конденсации для плотных струй, например, при параметрах, типичных для аэродинамических труб приводит к тем же результатам. Из-за большей плотности среды инженерные оценки в данном случае не столь наглядны, однако конечный результат остается неизменным. Наблюдаемая конденсация обеспечивается существованием связанных капель и кластеров воды уже в ресиверах аэродинамических труб, даже при условии хорошей осушки сжимаемого воздуха.

Применение дискретной модели для расчетов состояния молекулярно-кластерной смеси в сверхзвуковых потоках разреженных и плотных струй дает удобную и однозначную процедуру вычисления всех параметров. Результаты таких расчетов хорошо соответствуют наблюдаемым фактам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отказ от постулатов теории нуклеации и использование дискретной модели конденсации снимает логические противоречия и устраняет ошибки расчетов, проводимых классическими методами.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТН — теория нуклеации;
 КПН — коэффициент поверхностного натяжения;
 ФР — функция распределения;
 ДМ — дискретная модель конденсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Адамсон А.** Физическая химия поверхностей. М.: Мир 1979. 489 с.
2. **Горбунов В.Н., Пирумов У.Г., Рыжов Ю.А.** Неравновесная конденсация в высокоскоростных потоках газа. М.: Машиностроение, 1984. 200 с.
3. **Bauer S.H., Frurip D.J.** Homogenous Nucleation in Metal Vapors. 5. A Self-Consistent Kinetic Model // J. Chem. Phys. 1977. Vol.81. No.10. P. 1015—1024.
4. **Иголкин С.И.** Модель конденсации по механизму «пар-кристалл» // ЖТФ. 1996. Т.66. В.9. С. 1—11.
5. **Сверхзвуковые** двухфазные течения в условиях скоростной неравновесности частиц // Н.Н. Яненко, Р.И. Солоухин, А.Н. Папырин, В.М. Фомин Новосибирск: Наука, 1980. 180 с.
6. **Стернин Л.Е., Шрайбер А.А.** Многофазные течения газа с частицами. М.: Машиностроение. 1994. 320 с.
7. **Hale B.N.** Monte Carlo Calculations of Effective Surface Tension for Small Clusters Aust// J. Phys. 1996.Vol. 49. P. 425. № 34.
8. **Иголкин С.И.** Прочность и устойчивость дисперсных частиц в высокоградиентных потоках // Тез. докл. XX Междунар. сем. по струйным, отрывным и нестационарным течениям. СПб.: ИПЦ СПбГУТД, 2004. С.143—144.
9. **Петров Ю.И.** О поверхностном натяжении и поверхностном давлении в кластерах и малых частицах //Известия РАН. Сер. физическая. 1998. Т.62. № 6. С. 1142—1148.
10. **Веренчиков А.Н., Николаев В.И., Шаталов И.В.** Течение в области взаимодействия недорасширенной разреженной струи с коническим скиммером // Динамика однородных и неоднородных сред: Межвуз. сб. (Газодинамика и теплообмен; Вып. 9). Л.: ЛГУ, 1987. С.149—156.
11. **Горбунов А.А.** Численный расчет течения в сопле Лавала с учетом конденсации по механизму пар – кристалл в квазиодномерной постановке // ВМУ. 2000 В.7. С. 64—69.

А.А. Горбунов, С.И. Иголкин

Балтийский государственный технический университет «Военмех» им. Ф.Ф. Устинова,
Санкт-Петербург, Россия

ТЕОРИЯ НУКЛЕАЦИИ: ФИЗИЧЕСКИЕ ОБОСНОВАНИЯ, ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены основные принципы, положения и допущения классической теории нуклеации. Из анализа первоисточников выявлены причины появления существенных погрешностей и получения качественно ошибочных результатов. Объяснена вынужденная необходимость применения гетерогенной теории даже для химически чистых, однородных сред. Предложены модели и методы разрешения противоречий. Представлены результаты применения новых моделей для расчета практически интересных состояний сред и неравновесных процессов конденсации.

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема описания и расчета параметров течений с фазовыми переходами до настоящего времени остается предметом многочисленных исследований, суть которых, в подавляющем большинстве случаев, состоит в попытках отыскать способы приведения результатов экспериментов к понятиям и терминам классической теории нуклеации (ТН). Широко обсуждались существенные логические погрешности этой классической теории и необходимость введения весьма больших поправок [1, 2] к результатам соответствующих расчетов. Фактическим итогом подобной процедуры, как правило, становится расчет по гетерогенной модели с эмпирически задаваемым числом исходных зародышей новой фазы.

Значительно менее известны результаты целенаправленной проверки положений теории нуклеации и попытки формулировки моделей, использующих прямые зависимости энергии связи присоединяющихся атомов от размеров растущего кластера [3]. Наиболее радикальным развитием данного подхода является сформулированная в [4] дискретная модель конденсации, основой которой являются находимые из теплофизических параметров дискретные значения энергий связи атомов в типичной для данного вещества кристаллической решетке. Модель удовлетворительно описывает все варианты конденсации непосредственно в кристаллическую фазу, а при моделировании роста жидких кластеров и капель из пара в том же алгоритме дает качественно новые результаты, принципиально отличающиеся от предсказаний теории нуклеации.

В настоящей работе проведено сравнение основных допущений, методов применения расчетных алгоритмов и результатов моделирования реальных процессов в терминах каждого из альтернативных подходов.

2. ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ И ПОГРЕШНОСТИ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Для классической теории нуклеации основной расчетной индивидуальной характеристикой вещества является сила поверхностного натяжения. Благодаря этой силе в каплях жидкости должно возникнуть избыточное давление Лапласа, которое фактически и является пороговой величиной, разрешающей или запрещающей рост частиц.

Расчеты конденсации с использованием базовых положений теории нуклеации весьма многочисленны и достаточно хорошо отражены как в первоисточниках, так и в обобщающих монографиях [2, 5, 6]. Отметим, что, несмотря на позитивные в целом выводы о том, что результаты расчетов удастся привести в соответствие с данными экспериментов, очевидны принципиальные погрешности как постановочного, так и вычислительного порядка. Они по-прежнему оказываются непреодолимыми. Главными из неразрешимых противоречий ТН остаются:

1) невозможность описания прямого фазового перехода пар-кристалл;

2) некорректность расчета вероятности образования критического зародыша. Применение стационарных равновесных зависимостей при решении задачи о функции распределения на донуклеационной стадии конденсации, когда размеры частиц меньше критического;

3) необходимость экстраполяции данных о поведении коэффициента поверхностного натяжения (КПН) в областях, чрезвычайно далеких от областей его эталонных измерений.

Среди названных, и многих других погрешностей классической теории отметим особую важность последнего, третьего пункта. Именно благодаря ему значения скоростей образования критических зародышей требуют поправок на величину 10^{20} , согласно [1], или 10^{17} , по данным [2]. Статья [7] начинается с признания в том, что 15%-я погрешность знания КПН приводит к погрешности в скорости конденсации на 14 порядков величины.

Для оценки вероятности наличия подобных погрешностей воспроизведем согласно [1] результаты эталонного измерения величины КПН по наиболее популярному методу отрыва капель от капилляра.

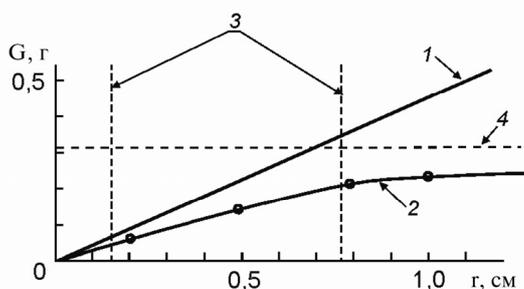


Рис. 1. Теория и практика измерения КПН:
 1 – теоретическая прямая; 2 – экспериментальный график;
 3 – рекомендованная область использования поправок;
 4 – асимптотическое значение веса отрыва

На графике, рис. 1, прямая линия показывает теоретическую зависимость веса отрывающейся капли воды от радиуса капилляра и поверхностного натяжения. Кривая 2 с точками отвечает реальным результатам экспериментов. Редкий исследователь конденсации знает, что для согласования зависимостей штатно (!) должны использоваться таблицы поправок, аккуратно приведенные в [1]. Прямыми вертикальными линиями 3 на рисунке выделены области «рекомендованного использования поправок», в которых они «линейны», и «сравнительно невелики». Видно, что даже в небольшой области проведения эталонных измерений абсолютные значения поправок соизмеримы с искомой эталонной величиной, и учет их при возврате к анализу экспериментальных данных, по крайней мере, желателен.

Подчеркнем два важных факта. 1. Аналогичного вида поправки вводятся во всех эталонных методах измерения КПН [1]. 2. Экстраполяция результатов данных эталонных измерений от области измерений дает неверное поведение асимптоты рассматриваемой функции.

В итоге подстановка значений КПН, измеренных для миллиметрового капилляра, в формулы для критического зародыша, на три-пять порядков меньшего размера представляется не корректной. Оправданием использования классического подхода может быть только инерция мышления или отсутствие достойной альтернативы.

3. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ КОНЦЕПЦИИ И МОДЕЛИ КОНДЕНСАЦИИ

Анализ всех известных методов измерения КПН позволяет надежно скорректировать общепринятую концепцию устойчивости жидких капель [8]. Суть этой корректировки показана на рис. 2 и состоит в следующем.

Существование жидких капель обеспечивается не поверхностной пленкой, предохраняющей от разлета газ из свободных (т.е. – не связанных) тяжелых молекул жидкости (рис. 2, а), а непосредственно классическими межмолекулярными силами, действующими между всеми молекулами, во всем объеме жидкости, рис. 2, б.

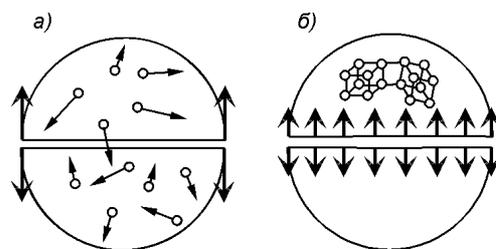


Рис. 2. Концепции устойчивости жидких капель

Обработка всех результатов опытов по измерению КПН в терминах второй концепции (рис. 2, б) полностью избавляет от необходимости введения поправок и дает точное асимптотическое поведение всех экспериментальных кривых. Благополучно разрешаются и многие иные «парадоксы» теории поверхностного натяжения и теории нуклеации. В частности, предсказанное Ю.И. Петровым [9], отсутствие избыточного давления Лапласа в кластерах и малых каплях является непосредственным следствием концепции, показанной на рис. 2, б.

В моделях [3] и [4] не используется понятие критического зародыша, причем в [1, 3], и в некоторых других работах, отмечено, что существование подобного объекта никак экспериментально не проявляется, а в [9] показано, что для его введения нет никаких оснований. Отказ от использования идеологии критического зародыша существенно облегчает трактовку результатов ряда ключевых экспериментов и, в частности, позволяет получить принципиально новое статистическое распределение малых капель по размерам.

4. РАСЧЕТЫ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Расчеты по модели [4] показывают, что в атмосфере с ненасыщенными парами воды в субмикронном диапазоне размеров имеет место дополнительный локальный максимум концентраций малых капель, рис. 3. С ростом влажности этот максимум концентраций смещается в область больших размеров, доходя размера капель, наблюдаемых в виде тумана. При влажностях, меньших 10%, он смещается в область нанометровых размеров, и пропадает только в предельно сухом воздухе.

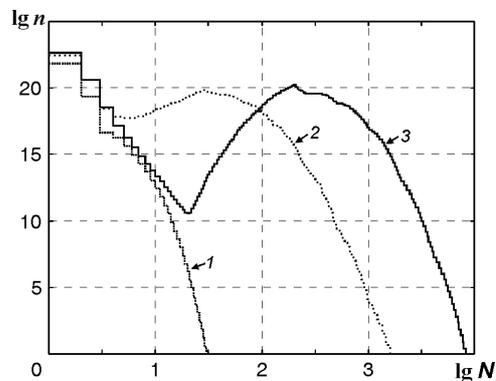


Рис. 3. Распределение концентрации капель n по числу связанных молекул N в зависимости от влажности: 1 – 1% влажности; 2 – 10%; 3 – 70 %

Данные выводы допускают экспериментальную проверку и подтверждают известные сведения о реальном составе земной атмосферы, полученные, например, в результате масс-спектрометрических измерений.

Попытки расчета тех же состояний в терминах теории нуклеации к удовлетворительным результатам не приводят. Формально, теории и методы, основанные на нуклеационной концепции, запрещают формирование и стационарное существование капель субмикронного и нанометрового размеров при отсутствии заметной степени пересыщения влагой воздушной среды. Т.е. реально наблюдаемое в природе образование и рассеивание облаков и тумана в рамках ТН требует привлечения сторонних процессов и механизмов, не включенных в саму теорию.

Для объяснения действительно наблюдаемых в атмосфере частиц влаги заметных размеров делаются предположения о наличии в воздухе электрических зарядов или дисперсных твердых загрязнений в виде пыли. Анализ эффективности каждого из подобных оправданий не дает никаких шансов на объективно обоснованные количественные оценки. Физические свойства пыли можно назначать произвольно, но нигде не сформулированы ни причины, ни механизмы роста капель на, или вокруг частиц пыли. Факты отталкивания одноименных зарядов и нейтрализации разноименных при слиянии капель также не способствуют ускорению кластеризации.

В целом, если в теории нуклеации наличие кластеров и малых капель фактически запрещено, или является предметом введения иных сущностей, то в дискретной модели подобные частицы обязаны существовать всегда, в воздухе любой чистоты, и при любой степени влажности. Причем переход от ненасыщенных паров к насыщенным, от влажного воздуха к туману, от тумана к дождю и т.п. не имеет качественных скачков и характеризуется только смещением максимального, среднего размера частиц, а также – их концентрации.

5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАПЕЛЬ ПО РАЗМЕРАМ В РАЗРЕЖЕННЫХ И ПЛОТНЫХ СТРУЯХ

Таким образом, в любом объеме воздуха, даже при незначительном содержании влаги, стационарно существует значительная концентрация водяных кластеров и капель. В такой ситуации вопрос о гетерогенности или гомогенности конденсации в потоках парогазовых смесей снимается. Уже имеющиеся кластеры могут и играют роль центров конденсации при расширении и охлаждении струй.

Дискретная модель связанного состояния вещества была применена для расчета функции распределения кластеров по размерам в нескольких типичных вариантах расширения сверхзвуковых газовых потоков, содержащих заданное количество влаги. Наиболее показательные результаты получены при моделировании расширения разреженных струй, которые формируются в скиммере масс-спектрометра при начальных параметрах стандарт-

ной земной атмосферы. В расчетах были использованы экспериментальные данные о плотностях потока в аналогичных конфигурациях [10], система уравнений газодинамики одномерного течения и кинетические уравнения, описанные в [11].

На рис. 4 показаны типичные результаты трансформации функции распределения кластеров по размерам после расширения в сверхзвуковой струе при исходной влажности 40%.

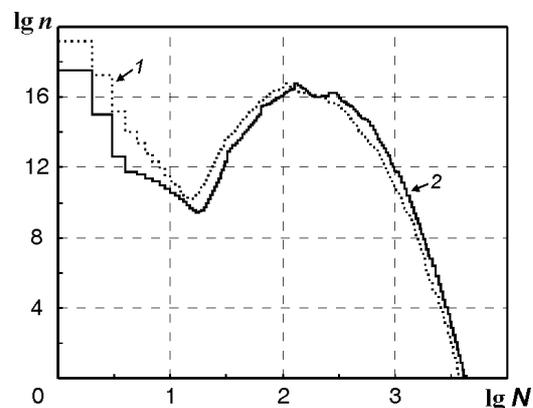


Рис. 4. Трансформация функции распределения при расширении в свободной струе: 1 – замороженное течение; 2 – течение с учетом реакций конденсации

В целом вид распределения малых капель по размерам весьма мало изменяется за время движения в струе скиммера до полного замораживания реакций. Поэтому по версии дискретной модели результаты измерения масс-спектрометром вполне адекватно отражают молекулярно-кластерный состав атмосферы.

В терминах теории нуклеации для данного случая можно сделать только некоторые инженерные оценки. Однако они наглядно демонстрируют особенности применения данной теории. На рис. 5 в координатах «давление – температура» показана адиабата расширения воздуха (кривая 1), и паров воды (кривая 2) в той же сверхзвуковой струе при 40% влажности. Кривая 3 отражает давление насыщенных паров воды при текущей температуре потока. Пересечение кривых 2 и 3 соответствует насыщению, или 100%-й влажности воздуха.

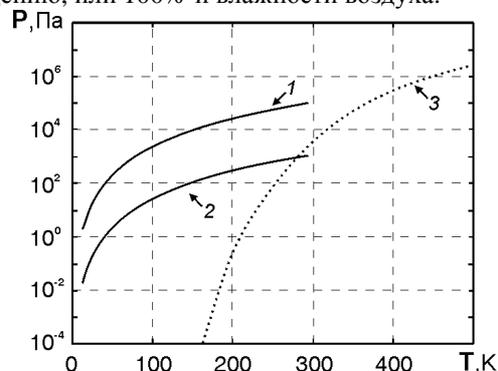


Рис. 5. Адиабаты расширения и давление паров воды: 1 – воздух; 2 – пары воды; 3 – давление насыщенных паров воды при текущей температуре