

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. АМЕЛИН

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ПАРА

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 11 VII 1947)

Из трех стадий, через которые протекает процесс зарождения новой фазы, образованию зародыша и его росту посвящены многочисленные исследования. Возникновение же достаточного пересыщения, что является необходимым условием для начала образования зародыша, слабо освещено в литературе. Между тем правильное решение практических вопросов, связанных с образованием новой фазы, невозможно без учета условий, предшествующих этому процессу. Достаточно сказать, что образование зародышей начинается при определенной степени пересыщения, поэтому зарождение новой фазы может происходить не во всем объеме системы, а только в некоторых ее участках, где создается наиболее высокое пересыщение.

Правильное толкование процессов, предшествующих зарождению новой фазы, имеет большое практическое значение еще потому, что очень часто следует предупредить образование новой фазы, чтобы не допустить образования аэрозольной или коллоидной системы.

В настоящей работе рассматриваются условия образования пересыщенного пара; однако полученные расчетные формулы и сделанные выводы могут быть использованы для освещения явлений, имеющих место в растворах, так как законы образования новой фазы в газах и жидкостях являются общими.

Пересыщенный пар может возникнуть при конденсации пара на поверхности, в процессе смешения газов, содержащих пар и имеющих разную температуру, в результате химической реакции и при адиабатическом расширении газовой смеси.

Ранее было показано (1), что в процессе конденсации пара на поверхности из его смеси с инертным газом очень часто образуется пересыщенный пар; степень пересыщения которого может иметь максимум. Положение и величина этого максимума зависят от природы конденсирующего пара, природы инертного газа, а также от соотношения между температурой газовой смеси и температурой поверхности конденсации.

Образование пересыщенного пара при смешении газов, содержащих пар и имеющих разную температуру, объясняется тем, что давление пара в газовой смеси после смешения связано с температурой почти линейной зависимостью, в то время как давления насыщенного пара больше зависят от температуры, так как они связаны между собой логарифмической зависимостью.

На рис. 1 показано смешение двух газовых потоков, движущихся по концентрическим трубам и соприкасающихся в конце центральной трубы. По мере продвижения газовых потоков зона смешения газов

будет расширяться, в результате чего на некотором расстоянии от начала соприкосновения потоков произойдет их полное перемешивание.

При турбулентном движении газов температура газовой смеси в зоне смешения и давление пара будут определяться количественным соотношением смешивающихся газов (2). Последнее может быть выражено коэффициентом $n = q_2/q_1$, где q_1 и q_2 — весовое количество первого и второго газа.

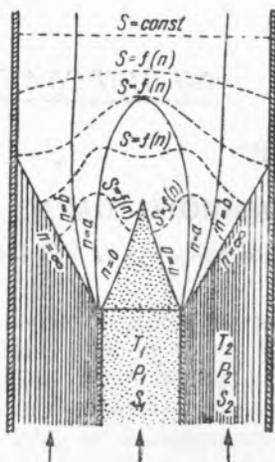


Рис. 1

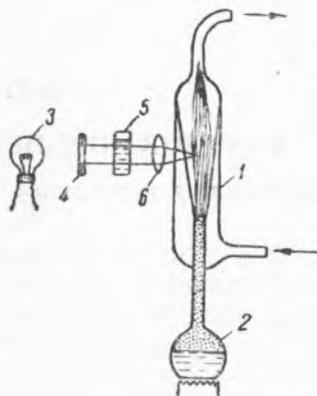


Рис. 2

Исходя из материального и теплового балансов, а также учитывая указанное значение коэффициента n , степень пересыщения можно выразить уравнением:

$$S = \frac{p_1 M_2 + p_2 M_1 n}{(M_2 + M_1 n) 10^{B - A/T}}, \quad (1)$$

где p_1 и p_2 — давление пара в первом и втором газе, M_1 и M_2 — средний молекулярный вес первого и второго газа, T — абсолютная температура смеси после смешения, A и B — коэффициенты в уравнении для давления насыщенного пара, $\lg p = B - A/T$.

В зоне смешения газов степень пересыщения пара является функцией коэффициента n и может иметь максимум. При этом уравнение для определения n , при котором создается максимальная степень пересыщения, имеет такой вид:

$$\frac{2,3 AC_1 C_2 (T_1 - T_2)}{M_1 M_2 (p_1 - p_2)} = \frac{T^2 (C_1 + C_2 n)^2}{(M_2 + M_1 n) (p_1 M_2 + p_2 M_1 n)}, \quad (2)$$

где C_1, C_2, T_1, T_2 — теплоемкость и абсолютная температура первого и второго газа.

На рис. 1 показаны прямые $n=0$ и $n=\infty$, ограничивающие области соприкосновения зоны смешения с первым и вторым газовыми потоками, а также кривые $n=a$ и $n=b$, соответствующие максимальной степени пересыщения пара и условиям полного перемешивания газовых потоков. Степень пересыщения пара, являясь функцией коэффициента n , будет величиной постоянной в области полного перемешивания потоков; в зоне смешения газов она будет изменяться от S_1 (в области первого газа) до S_2 (в области второго газа) и будет иметь максимум. Положение максимума и общий характер кривой $s=f(n)$ для заданных газовых потоков будет зависеть от расстояния рассматриваемого сечения от начала соприкосновения потоков (рис. 1).

Справедливость приведенных выводов подтверждается результатами опытов по определению максимальной степени пересыщения пара, проведенных в установке, изображенной на рис. 2.

В камеру смешения 1 по центральной изолированной трубе поступали пары воды из колбочки 2, в которой кипела вода. Сухой тщательно профильтрованный воздух, с которым производилось смешение пара, направлялся в нижнюю часть камеры и равномерно распределялся по ее сечению.

Для наблюдений за появлением тумана в камеру смешения от электрической лампочки 3 направлялся пучок света, который проускался через диафрагму 4, слой воды 5 и линзу 6.

Опытом устанавливалась температура воздуха, при которой начиналось образование тумана в зоне смешения пара с воздухом. После того как была установлена эта температура, по уравнению (2) определялся коэффициент n , а затем по уравнению (1) находилась максимальная степень пересыщения, которая в данном случае была также критической степенью пересыщения.

Полученная таким путем критическая степень пересыщения паров воды в фильтрованном воздухе при температуре $41,5^{\circ}\text{C}$ составила 2,67, а в ионизированном воздухе при температуре 83°C оказалась равной 1,03. Эти значения совпадают с данными других авторов, что указывает на справедливость приведенных выше формул.

Наличие максимума для степени пересыщения пара при смешении газов может быть использовано для определения критической степени пересыщения различных паров в широком интервале температур и давлений; для определения присутствия в газах центров конденсации вообще и газовых ионов в частности; для экспериментальной проверки теоретических формул, предложенных для скорости образования зародышей, и т. п.

Образование пересыщенного пара в результате химической реакции наиболее часто имеет место при смешении газовых потоков, содержащих в газообразном состоянии реагирующие между собою вещества. Так как в этом случае процесс определяется взаимным перемешиванием молекул, то можно принять, что при турбулентном потоке температура газовой смеси в зоне смешения газов, давление пара продукта реакции и, следовательно, степень пересыщения пара будут являться функциями коэффициента n . Однако уравнение для степени пересыщения пара и уравнение для определения коэффициента n , при котором создается максимальная степень пересыщения, значительно осложняются тем, что в этом случае необходимо учитывать скорость реакции между газовыми молекулами, уменьшение объема газовой смеси, теплоту реакции и др.

Для практических целей иногда удобно воспользоваться графическим методом расчета. На рис. 3 приведены результаты такого расчета. Кривые 1, 2 и 3 выражают степень пересыщения пара серной кислоты, образующейся при смешении воздушной смеси, содержащей SO_2 и имеющей начальные температуры соответственно 140 , 120 и 100°C , с воздушной смесью, содержащей пары воды и имеющей начальные температуры 100 , 120 и 140°C . Давление паров воды и SO_2 во всех случаях было принято 5 мм рт. ст. Кривая 4 соответствует давлению пара серной кислоты в зоне смешения газов.

Из результатов этого расчета и более подробных выводов следует, что при смешении газовых потоков, содержащих реагирующие между собою вещества, степень пересыщения пара продукта реакции в зоне смешения газов зависит от коэффициента n и всегда имеет максимум.

Таким образом, во всех рассмотренных случаях образования пересыщенного пара степень пересыщения является величиной переменной и может иметь максимум. Поэтому при рассмотрении процессов, свя-

занных с образованием новой фазы, это обстоятельство должно учитываться, так как скорость образования зародышей очень сильно зависит от степени пересыщения пара.

При решении практических вопросов образования аэрозольных систем в результате смешения газов, что наиболее часто имеет место

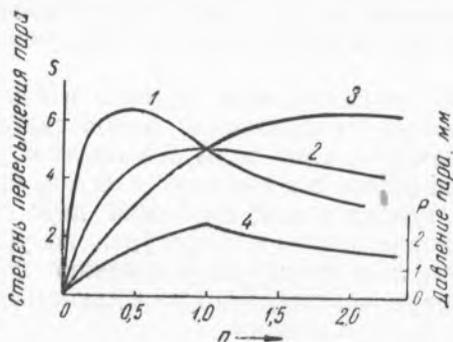


Рис. 3

на практике, необходимо учитывать гидродинамические условия, так как они определяют толщину зоны смешения и положение максимальной степени пересыщения пара.

В заключение выражаю глубокую благодарность академику С. И. Вольфовичу и члену-корреспонденту АН СССР Б. В. Дерягину за ряд важных указаний.

Научный институт по удобрениям
и инсектофунгицидам

Поступило
11 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Амелин, ЖТФ, 16, № 12, 1409 (1946). ² Г. Н. Абрамович, Тр. ЦАГИ, № 512 (1940). ³ M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig, 1939.