

М.В. Кустов

(Национальный университет гражданской защиты Украины;
e-mail: maksim_kustov@mail.ru)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КАПЛЕОБРАЗОВАНИЯ В АТМОСФЕРЕ НА ЗАРЯЖЕННЫХ ЦЕНТРАХ КОНДЕНСАЦИИ

Исследована возможность искусственного вызова выпадения осадков над зоной ликвидации чрезвычайной ситуации при различных физико-химических состояниях атмосферы. Исследовано влияние концентрации электрически заряженных активных центров конденсации на динамику процесса каплеобразования в атмосфере с различной влажностью.

Ключевые слова: ионизация, центры конденсации, фазовый переход, влажность атмосферы, атмосферные осадки.

M.V. Kustov

PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF TEARDROP PROCESS IN THE ATMOSPHERE ON THE LOADED CENTERS OF CONDENSATION

Concentration influence electrically the loaded active centers of condensation on dynamics of teardrop process in the atmosphere with various humidity is investigated. Concentration influence electrically the loaded active centers of condensation on dynamics of teardrop process in the atmosphere with various humidity is investigated.

Key words: ionization, condensation centers, phase transition, humidity of the atmosphere, atmospheric precipitation.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 4 октября 2013 г.

Возможность искусственного воздействия на атмосферу с целью вызова выпадения осадков позволяет решить ряд таких задач, как тушение ландшафтных пожаров, борьба с засухами, осаждение вредных выбросов в атмосферу и др. Однако решение этих задач требует затрат значительного количества энергии и учёта большого массива различных метеорологических факторов, влияющих на процесс осадкообразования. К основным факторам, определяющим процесс осадкообразования, относятся влажность воздуха и наличие центров конденсации. Поэтому одной из проблем является исследование влияния концентрации активных центров конденсации на динамику процесса каплеобразования в атмосфере с различной влажностью.

Если в атмосфере находятся активные ядра конденсации (гетерогенная конденсация), то каплеобразование происходит при меньшей степени пересыщения, в сравнении с чистым водяным паром. В связи с этим наиболее распространённым методом активного воздействия на образование осадков является засеивание облаков кристаллизующими реагентами [1]. Однако большей активностью обладают электрически заряженные ядра конденсации в виде заряженных твёрдых либо жидких частиц и ионов [1, 2].

В теории фазовых переходов разделяют гомогенную и гетерогенную конденсации [3]. **Гомогенная конденсация** происходит при большей степени пересыщения водяного пара, по сравнению с гетерогенной конденсацией, когда в атмосфере находятся активные ядра каплеобразования. В атмосфере концентрация активных центров незначительна, поэтому осадкообразование происходит лишь при достаточном пересыщении. Каплеобразование в этом случае происходит по следующему механизму: в локальных областях пересыщенного пара с повышенной концентрацией молекул образуются малые молекулярные кластеры – зародыши, на которых в дальнейшем конденсируется пар и образуется капля.

Энергетически возможность образования и роста капель определяется соотношением энергий Гиббса двух фаз [3]. Если у пара энергия Гиббса больше, чем у воды ($G_{II} > G_B, \Delta G < 0$), то происходит конденсация и рост капли, в противном случае ($G_{II} < G_B, \Delta G > 0$) образование новых капель происходить не будет, а уже существующие капли будут испаряться.

Для гомогенной конденсации термодинамический потенциал для воды и пара определяется как [2-4]:

$$G_B = U_B + E \cdot v_B - T \cdot s_B, \quad (1)$$

$$G_{II} = U_{II} + E \cdot v_{II} - T \cdot s_{II}, \quad (2)$$

где U_B, U_{II} – внутренняя энергия воды и пара соответственно, Дж;

E – давление насыщения водяного пара, Па;

v_B, v_{II} – удельный объём воды и пара соответственно, $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$;

T – температура воды и пара (в равновесном состоянии $T_B = T_{II} = T$), °К;

s_B, s_{II} – энтропия воды и пара соответственно, Дж·К⁻¹.

В равновесном состоянии свободные энергии равны:

$$G_B = G_{II} \rightarrow dG_B = dG_{II}. \quad (3)$$

Таким образом, из (1-3), закона сохранения энергии (первое начало термодинамики) и второго начала термодинамики для обратимых процессов получаем уравнение Клаузиуса-Клапейрона [2]:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{s_{II} - s_B}{v_{II} - v_B}. \quad (4)$$

При изотермическом процессе:

$$s_{II} - s_B = \frac{L}{T}, \quad (5)$$

где L – удельная теплота конденсации (парообразования), Дж/кг.

Учитывая выражение (5), уравнение состояния водяного пара с учётом того, что удельный объём пара гораздо больше удельного объёма воды ($v_B \ll v_{II}$), интегрирование уравнения (4) даёт результат:

$$\ln S_0 = \ln \frac{E}{E_0} = \frac{L \cdot M}{R_0} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad (6)$$

где S_0 – степень пересыщения пара относительно давления насыщения при 0 °С;

M – молярная масса воды, $M = 0,018 \text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1}$;
 R_0 – универсальная газовая постоянная, $R_0 = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;
 E_0 – давление насыщения водяного пара при 0°C , $E_0 = 610,78 \text{ Па}$;
 $T_0 = 273,15 \text{ }^\circ\text{K}$.

Соответственно степень пересыщения пара для протекания процесса конденсации будет определяться:

$$S_0 = \exp\left[\frac{L \cdot M}{R_0} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right]. \quad (7)$$

При гетерогенной конденсации на водяной капле свободная энергия пара определяется [2, 4] суммой энергий молекул g_{II} :

$$G_{II} = g_{II} \cdot n. \quad (8)$$

Свободная энергия воды, кроме энергии молекул, также зависит и от энергии поверхностного натяжения [2, 4]:

$$G_B = g_B \cdot n + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma, \quad (9)$$

где r – радиус капли (ядро конденсации), на которой конденсируется пар, м;
 σ – коэффициент поверхностного натяжения, $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Принимая

$$g_B - g_{II} = -k \cdot T \cdot \ln S \quad (10)$$

и

$$n = \frac{4\pi \cdot N_A \cdot \rho \cdot r^3}{3 \cdot M}, \quad (11)$$

где k – постоянная Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$;
 N_A – число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$;
 ρ – плотность воды, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$, получим:

$$\Delta G = -k \cdot T \cdot \ln S \frac{4\pi \cdot N_A \cdot \rho \cdot r^3}{3 \cdot M} + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma, \quad (12)$$

где S – степень пересыщения пара относительно давления насыщения при той же температуре без капель. Уравнение (12) имеет экстремум по радиусу капли

$\left[\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0\right]$, откуда:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma \cdot M}{\rho \cdot N_A \cdot k \cdot T \cdot \ln S}. \quad (13)$$

Как было отмечено выше, экстремум ΔG определяет возможность протекания конденсации либо испарения. Следовательно при размерах капли больше $r_{кр}$ на ней будет конденсироваться пар, в противоположном случае капля сама будет испаряться. Из уравнения (13) можно получить формулу Томпсона [4] для определения необходимой степени пересыщения для конденсации пара на жидкой капле воды:

$$S_r = \exp\left(\frac{2\sigma \cdot M}{\rho \cdot N_A \cdot k \cdot T \cdot r}\right). \quad (14)$$

В реальной атмосфере первоначальные капли образуются на твёрдых ядрах конденсации, которыми могут быть как растворимые в воде соли (прежде всего NaCl), так и нерастворимые частички сажи, пыли и т.д.

Так как поверхность капли раствора, кроме молекул воды, также занята молекулами растворённого вещества, то с поверхности раствора отрывается меньшее количество молекул воды. Из этого следует, что давление насыщения над поверхностью раствора всегда меньше давления насыщения над поверхностью чистой воды. Давление насыщенного пара над раствором, следовательно, и критическая степень пересыщения для конденсации пара на поверхности раствора определяется из закона Рауля:

$$S'_r = \exp\left(\frac{2\sigma'}{R_{\text{п}} \cdot \rho'_k \cdot T \cdot r'}\right) \cdot \left(1 + \frac{m}{\frac{4}{3}\pi \cdot r'^3 \cdot \rho'_k - m}\right)^{\frac{\rho_k}{\rho'_k}}, \quad (15)$$

где σ' – коэффициент поверхностного натяжения раствора, Дж·м⁻²;
 ρ'_k – плотность капли раствора, кг·м⁻³;
 r' – радиус капли раствора, м;
 m – масса соли, растворённой в капле, кг;
 ρ_k – плотность воды, кг·м⁻³.

При рассмотрении конденсации пара на нерастворимом ядре (пыль, сажа и др.) воспользуемся формулой Дюпре для определения работы смачивания ядра:

$$f = 4\pi \cdot r_{\text{я}}^2 \cdot (\sigma_{\text{я-к}} - \sigma_{\text{я-п}}), \quad (16)$$

где $r_{\text{я}}$ – радиус ядра конденсации (пылинки), м;
 $\sigma_{\text{я-к}}$ и $\sigma_{\text{я-п}}$ – коэффициенты поверхностного натяжения на границах ядро-конденсат и ядро-пар соответственно, Дж·м⁻².

Однако асимптотика работы смачивания имеет экспоненциальный вид, который обусловлен структурными силами [5], проявляющимися на границах фаз:

$$f^* = f \left[1 - \frac{\sigma_{\text{я-к}} - \sigma_{\text{я-п}} - \sigma}{\sigma_{\text{я-к}} - \sigma_{\text{я-п}}} \exp\left(-\frac{h}{l}\right) \right], \quad (17)$$

где h – толщина плёнки воды на поверхности ядра, м;
 l – корреляционная длина в образующейся вокруг ядра плёнке, м.

Соответственно, используя (16-17), получим критическую степень пересыщения для конденсации на нерастворимом ядре:

$$S_{\text{я}} = \exp\left[\left(\frac{2(\sigma_{\text{я-к}} - \sigma_{\text{я-п}})}{R_{\text{п}} \cdot \rho \cdot T \cdot r_{\text{я}}}\right) \cdot \left(1 - \frac{\sigma_{\text{я-к}} - \sigma_{\text{я-п}} - \sigma}{\sigma_{\text{я-к}} - \sigma_{\text{я-п}}} \exp\left(-\frac{h}{l}\right)\right)\right]. \quad (18)$$

В случае, когда ядро конденсации обладает электрическим зарядом, энергетический вклад заряда в общий потенциал каплеобразования определяется [1-3] по выражению:

$$f_q = \frac{q^2}{8\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r_q}, \quad (19)$$

где q – заряд ядра конденсации, Кл;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость атмосферы;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$;

r_q – радиус заряженного ядра, м.

Соответственно получаем (пример для заряженной капли воды):

$$S_q = \exp \left[\frac{M}{\rho \cdot N_A \cdot k \cdot T} \left(\frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{32\pi^2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r^4} \right) \right]. \quad (20)$$

Таким образом, полученные выражения (7,14,15,18,20) позволяют определить критические степени пересыщения водяного пара, необходимые для протекания процессов конденсации в атмосфере. Результаты расчётов для наиболее распространённых примеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Критическая степень пересыщения водяного пара ($S_{кр}$)
для каплеобразования на различных ядрах конденсации**

	Вид ядра	$S_{кр}$
1	Без ядер конденсации ($r \ll r_{кр}$, гомогенная конденсация)	5,47
2	Водяные капли ($r > r_{кр}$)	1,00
3	Капли 10 %-го раствора NaCl	0,74
4	Частица пыли SiO ₂	0,81
5	Сажа	0,95
6	Единичный ион	1,75
7	Капля воды с зарядом 10^{-16} Кл	0,63
8	Капли 10 %-го раствора NaCl с зарядом 10^{-16} Кл	0,43
9	Сажа с зарядом 10^{-16} Кл	0,82

Результаты расчётов показали (табл. 1), что наибольшей способностью к каплеобразованию (наименьшая степень пересыщения) обладают заряженные капли растворов солей. Как видно из таблицы, для протекания гомогенной конденсации необходимо более чем 5-кратное пересыщение, что недостижимо в реальных условиях атмосферы. Однако в составе атмосферы содержится большое количество частичек соли, пыли, сажи, пыльцы и др. Сформировавшееся конвективное облако представляет собой массив мелких капель воды либо раствора солей, поэтому искусственный заряд капель позволяет снизить критическую степень пересыщения в 1,3-2,0 раза, по сравнению с незаряженными частицами. Низкая каплеобразующая способность у сажи объясняется большей гидрофобностью сажи, по сравнению с SiO₂. Эти данные необходимо учитывать при рассмотрении влияния продуктов горения на процесс осадкообразования при крупных ландшафтных пожарах.

Основными источниками сажи в атмосфере являются процессы горения органических веществ. При крупных ландшафтных пожарах в атмосферу поступает большое количество твёрдых продуктов горения (сажи), влияние которых необходимо учитывать при рассмотрении вопроса искусственной интенсификации образования осадков над зоной пожара. Как уже было отмечено выше, сажа обладает сильными гидрофобными свойствами. Для анализа рассмотрим выход продуктов сгорания при горении древесины и торфа [6].

Таблица 2

Химический состав продуктов горения древесины и торфа

Название продукта	Выход продуктов в % от абсолютно сухого материала		
	Лиственные деревья	Хвойные деревья	Торф
Сажа (С)	26-28	25-30	20-21
CO ₂	10-12	11-13	16-18
H ₂ O	28-30	26-28	22-26
CO	2-3	2-3	3-4
C _x H _y	7-8	6-8	8-10
Углеродный остаток	8-12	10-12	5-8
Смола	15-17	18-20	10-11

Из приведённого состава продуктов горения (табл. 2) углеродный остаток и смола в атмосферу не попадают. Среди летучих продуктов горения на процессы каплеобразования влияние оказывают частицы сажи и углеводороды в виде водных растворов; влиянием остальных газообразных продуктов, по причине их низкой химической активности, можно пренебречь.

При рассмотрении влияния степени ионизации области атмосферы на процессы осадкообразования оценим концентрационный состав ядер конденсации над зоной пожара. Для оценки состава атмосферного аэрозоля над зоной пожара лесного массива Чугуевского района Харьковской области 17 августа 2008 г. использовались данные приборов MODIS (Искусственный спутник Земли (ИСЗ) Terra, Aqua) [7], OMI (ИСЗ Aura) [8], AIRS (ИСЗ Aqua) [9]. Так как сажа преобладает по концентрации в атмосфере, то наряду с заряженными центрами конденсации сажа достаточно сильно влияет и на процесс каплеобразования. Используя данные спутников и выражения (18, 20), получим зависимость критической степени пересыщения от заряда ядер конденсации (рис. 1).

Полученные результаты показывают (рис. 1), что при сообщении ядрам заряда 10^{-13} Кл осадкообразование возможно при степени пересыщения, в 2 раза меньшей, по сравнению с условиями без искусственной ионизации атмосферы. При больших зарядах ядра график стремится к нулю, однако практически достичь заряда ядра с размерами 10^{-6} - 10^{-5} м невозможно, так как при этом плотность заряда на поверхности достигает критического пробойного значения и происходит сброс заряда в виде молний.

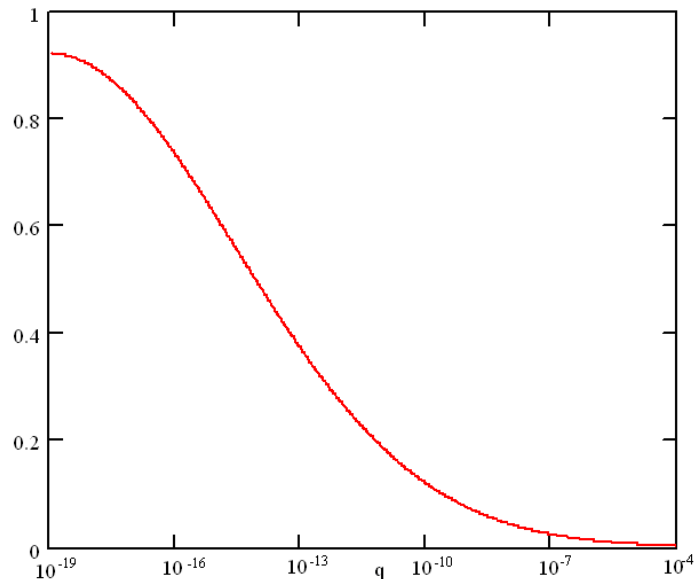


Рис. 1. Влияние заряда ядер (концентрационный состав по данным приборов MODIS, OMI, AIRS) на критическую степень пересыщения водяного пара

Интенсивность осадков определяется скоростью образования и роста капель в облаке, которая, в свою очередь, зависит от потока водяного пара J к поверхности капель. Используя формулу Максвелла для описания диффузионной модели потока, получим:

$$J = -\frac{4\pi \cdot D \cdot M \cdot r}{k \cdot N_A} \left[\frac{E_r}{T_r} - \frac{s \cdot E_\infty}{T_\infty} \right], \quad (21)$$

где D – коэффициент диффузии водяного пара в воздухе, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

s – относительная влажность воздуха на большом удалении;

E_r, E_∞ – давление насыщения водяного пара у поверхности капли и на достаточно большом расстоянии соответственно, Па ;

T_r, T_∞ – температура капли и пара на достаточно большом расстоянии соответственно, $^\circ\text{K}$.

Подставив уравнения (7, 14) в (21) и учитывая, что для тропосферы $T_r - T_\infty \ll T_\infty$, получим уравнение потока водяного пара к капле в атмосфере:

$$J = -\frac{4\pi \cdot D \cdot M \cdot r \cdot E_\infty}{k \cdot N_A \cdot T_\infty} \left[\exp\left(\frac{L \cdot M}{k \cdot N_A} \cdot \left[\frac{T_r - T_\infty}{T_r \cdot T_\infty} \right] \right) \cdot \exp\left(\frac{2\sigma \cdot M}{\rho \cdot N_A \cdot k \cdot T \cdot r} \right) - S \right]. \quad (22)$$

В уравнении (22) первое слагаемое в скобках является критическим пересыщением пара $S_{кр}$, определение которого для различных ядер рассмотрено выше. Соответственно общий вид выражения (22) можно представить как:

$$J = -\frac{4\pi \cdot D \cdot M \cdot r \cdot E_\infty}{k \cdot N_A \cdot T_\infty} [S_{кр} - S]. \quad (23)$$

В приближении постоянной плотности воды и сферической формы капель уравнение конденсационного роста капель в монодисперсном облаке имеет вид:

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D \cdot M \cdot E_{\infty}}{k \cdot N_A \cdot \rho \cdot T_{\infty} \cdot r} [S_{кр} - S]. \quad (24)$$

Уравнение подтверждает высказанные выше выводы и показывает, что при критической влажности воздуха размеры капли не будут меняться, а при влажности, меньше критической, происходит испарение капель. Так как атмосферные аэрозоли по своему составу и размеру неоднородны, то в атмосфере при осадкообразовании происходит перегонка пара с энергетически менее выгодных капель на более выгодные.

Графическая зависимость выражения (24) для различной влажности воздуха и заряда ядер представлена на рис. 2.

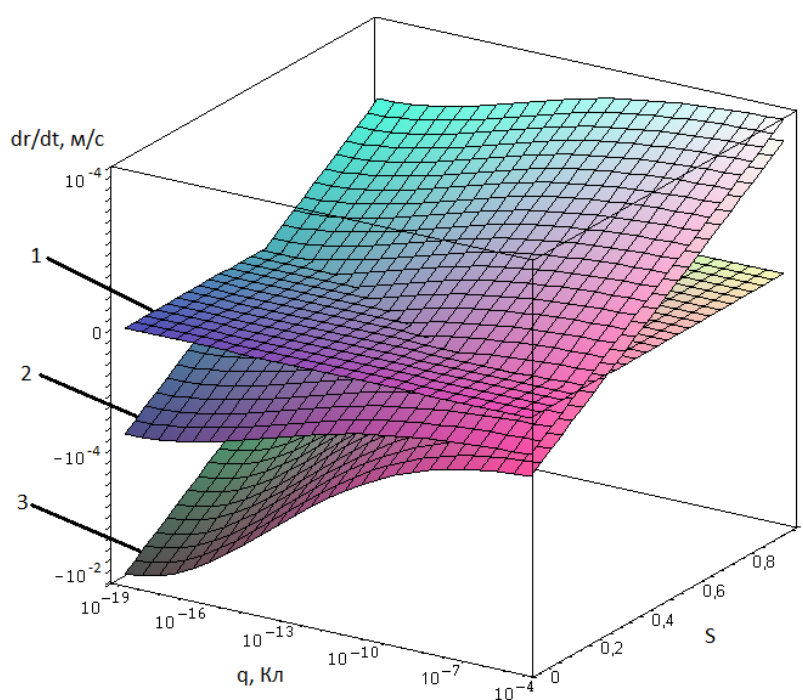


Рис. 2. Влияние заряда ядер конденсации и влажности воздуха на скорость роста капель:
 1 – $J = 0 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$; 2 – водяные капли ($r = 10^{-5} \text{ м}$);
 3 – твёрдые частички пыли ($r = 10^{-5} \text{ м}$)

По данным рис. 2 видно, что при влажности воздуха меньше 22 % для капли воды и 20 % для твёрдой пылинки даже при значительном заряде ядра будет происходить испарение жидкости с поверхности ядра. Следует отметить, что для твёрдой частицы влияние скорости осаждения влаги от заряда ядра проявляется более существенно. Если при малом значении заряда ядра скорость осаждения для твердой частицы более чем в 3 раза меньше, по сравнению

с водой, то при больших зарядах ядра скорости осаждения практически совпадают, что говорит о доминирующей роли электростатического поля на конденсацию влаги.

Таким образом, автором определена критическая степень пересыщения пара при гомогенной и гетерогенной конденсации для случаев, когда ядрами являются вода, водные растворы солей и нерастворимые пыль и сажа. Исследовано влияние концентрационного состава ядер и их заряда на процесс осадкообразования при искусственной ионизации атмосферы. Полученные результаты позволяют определять параметры электромагнитного СВЧ-излучения для реализации искусственного осадкообразования при различных физико-химическом составе атмосферы и метеорологических условиях для ликвидации как ландшафтных пожаров, так и чрезвычайных ситуаций, связанных с наводнениями и засухой.

Литература

1. **Качурин Л.Г.** Физические основы воздействия на атмосферные процессы // Л.: Гидрометеиздат, 1990. 463 с.
2. **Ивлев Л.С., Довгалик Ю.А.** Физика атмосферных аэрозольных систем. С.-Пб.: НИИХ СПбГУ, 1999. 194 с.
3. **Куни Ф.М.** Физические основы теории фазовых превращений вещества // Соросовский образовательный журнал, 1996. № 1. С. 108-112.
4. **Мейсон Б.Дж.** Физика облаков. Л.: Гидрометиздат, 1962. 541 с.
5. **Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П.** Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // УФН, 2001. Т. 171, № 4. С. 345-385.
6. **Исаева Л.К.** Пожары и окружающая среда. М., 2010. 222 с.
7. **MOD04_L2.** ftp://ladsweb.nascom.nasa.gov/allData/51/MOD04_L2.
8. **OMT03d.** http://eosps0.gsfc.nasa.gov/eos_homepage/for_scientists/atbd/docs/OMI.
9. **AIRX2RET.** http://eosps0.gsfc.nasa.gov/eos_homepage/for_scientists/atbd/docs/AIRS.