

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ КАПЕЛЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Владимир Владимирович Чукин, доцент, Анастасия Сергеевна Платонова, аспирант
Российский государственный гидрометеорологический университет
Санкт-Петербург, Россия

В работе предпринята попытка единого теоретического описания процессов гомогенной и гетерогенной кристаллизации переохлажденных капель водных растворов. Предложены формулы для расчета скорости ядрообразования. Осуществлено численное моделирование зависимости температуры кристаллизации от активности водного раствора и проведено сопоставление с экспериментальными данными.

Введение

Измерения показывают, что в облаках капли могут находиться в переохлажденном состоянии, то есть оставаться жидкими при температурах значительно ниже температуры плавления, особенно если вода не находится в контакте с какой-либо твердой поверхностью, которая могла бы способствовать процессу кристаллизации. Кристаллизация переохлажденных капель в облаках может происходить посредством двух механизмов: гомогенного и гетерогенного образования ледяных ядер.

Гомогенное замерзание переохлажденных капель раствора играет существенную роль при температурах ниже $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, то есть при образовании облаков верхней тропосферы и нижней стратосферы.

В нижней и средней тропосфере кристаллы льда появляются в основном за счет гетерогенного механизма в результате образования ледяных ядер на поверхности инородных частиц, находящихся в объеме переохлажденных капель. Для начала процесса гетерогенной кристаллизации необходимо присутствие инородных частиц, так называемых ядер кристаллизации, которые значительно понижают энергетический барьер при образовании твердой фазы на

поверхности инородных частиц, находящихся в объеме переохлажденных капель.

1 Скорость гомогенного замерзания переохлажденных капель

При осуществлении численного моделирования процесса кристаллизации переохлажденных капель нами были допущены следующие предположения:

- окружающая среда полагается однородной и изотропной;
- термические эффекты, связанные с фазовыми переходами воды, не оказывают влияния на сплошную среду, в силу их слабости;
- облако переохлажденных капель является монодисперсным;
- процессы диффузионного роста и коагуляции частиц отсутствуют;
- кристаллизация капель является единственным источником образования кристаллов.

Сделанные выше предположения позволяют записать уравнение для скорости гомогенной кристаллизации капель [1]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot J_{вл}^{гом} \cdot (1 - P)}{dT/d\tau}, \quad (1)$$

где r – радиус капли, м; $J_{вл}^{гом}$ – скорость гомогенного ядрообразования, $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$;

P – доля замерзших капель; T – температура, К; $dT/d\tau$ – скорость охлаждения воздуха, К/с.

Сравнительно недавно Купом и другими [7] была разработана термодинамическая модель гомогенной кристаллизации водного раствора. Авторы показали, что гомогенное образование ледяных ядер в водных растворах зависит только от активности раствора a_w , которая является количественной мерой растворенных веществ в воде, а не от его природы. Авторами [7] также было установлено, что наличие раствора или учет давления имеют очень схожее влияние на скорость ядрообразования. В отличие от данной теории, где предлагаются формулы параметризации зависимости скорости кристаллизации

от активности воды, нами предлагается рассчитывать скорость гомогенного образования ледяных ядер в переохлажденных каплях раствора по формуле, аналогичной классическому выражению для расчета скорости образования ледяных ядер в чистой воде [2, 5, 8, 11, 12], с учетом наличия растворенных веществ:

$$J_{\text{эл}}^{\text{гом}} = J_0^{\text{гом}} \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{эл}}^{\text{max}}}{kT'}\right] \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{акт}}}{kT'}\right], \quad (2)$$

где $J_{\text{эл}}^{\text{гом}}$ – скорость гомогенного ядрообразования, $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$; $J_0^{\text{гом}}$ – множитель, $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$; $\Delta G_{\text{эл}}^{\text{max}}$ – энергия, затрачиваемая для образования кристаллов льда критического размера в воде, Дж; k – постоянная Больцмана, Дж/К; T' – температура воздуха, при которой скорость гомогенного ядрообразования в растворе равна скорости ядрообразования в чистой воде при температуре T ; $\Delta G_{\text{акт}}$ – энергия активации, Дж.

Множитель $J_0^{\text{гом}}$ в формуле (2) определяется выражением [5, 11]:

$$J_0^{\text{гом}} = 2 \cdot \left(\frac{\rho_{\text{в}}}{m_{\text{в}}}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{в}}}{\rho_{\text{л}}}\right) \cdot \left(\frac{k \cdot T}{h}\right) \cdot \left(\frac{\sigma_{\text{вл}}}{k \cdot T}\right)^{1/2}, \quad (3)$$

где $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, $\text{кг}/\text{м}^3$; $m_{\text{в}}$ – масса молекулы воды, кг; $\rho_{\text{л}}$ – плотность льда, $\text{кг}/\text{м}^3$; h – постоянная Планка, Дж/с; $\sigma_{\text{вл}}$ – удельная поверхностная энергия на границе вода-лед, Дж/м².

При образовании ядра твердой фазы внутри жидкой фазы начинается фазовый переход. Для дальнейшего роста этих ядер и последующего завершения фазового перехода, размер их должен быть более критического. Радиус ледяного ядра критического размера описывается следующим выражением [2]:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2 \cdot \sigma_{\text{вл}} \cdot m_{\text{в}}}{\rho_{\text{л}} \cdot L_{\text{вл}} \cdot \ln\left(\frac{T_0}{T}\right)}, \quad (4)$$

где $L_{\text{вл}}$ – скрытая теплота кристаллизации, измеряемая в Дж на одну молекулу, может быть определена из выражения [3]:

$$L_{\text{вл}} = (-1004209.186 + 7766.15 \cdot T - 10.5 \cdot T^2) \cdot m_{\text{в}}. \quad (5)$$

Энергия, затрачиваемая для образования кристаллов льда критического размера в воде, определяется формулой [2]:

$$\Delta G_{вл}^{max} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{кр}^2 \cdot \sigma_{вл} \cdot \omega, \quad (6)$$

где ω – коэффициент, зависящий от формы образующегося кристалла ($\omega \geq 1$).

Зависимость удельной поверхностной энергии и плотности льда от температуры может быть аппроксимирована формулами [3]:

$$\sigma_{вл} = 0.00025 \cdot T - 0.0397875, \quad (7)$$

$$\rho_{л} = 956.58 - 0.144886 \cdot T. \quad (8)$$

В формуле (2) нами введен параметр T' , который позволяет одновременно учитывать влияние температуры и активности водного раствора. Для его расчета нами предлагается использовать следующую формулу:

$$T' = 273.16 + 103.6 \ln(1 - a_w + a_w^*) + 15.613 \ln^2(1 - a_w + a_w^*) + 54.118 \ln^3(1 - a_w + a_w^*), \quad (9)$$

где a_w^* – равновесное значение активности воды, которое определяется формулой [10]:

$$a_w^* = \exp \left(\frac{210368 + 131.48 \cdot T - \frac{3323730}{T} - 41729.1 \cdot \ln(T)}{8.31441 \cdot T} \right). \quad (10)$$

Энергия, которую необходимо затратить для разрыва водородной связи в жидкости, называется энергией активации ΔG_{act} и определяется выражением [13]:

$$\Delta G_{act} = 3.6 \cdot 10^{-20} \cdot 7.3 \cdot 10^{-22} |T - T_0|. \quad (11)$$

2 Скорость гетерогенного замерзания переохлажденных капель

Для расчета скорости гетерогенной кристаллизации переохлажденных капель возможно использование формулы, аналогичной выражению (1) для расчета скорости гомогенного замерзания капель:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{я} \cdot J_{вл}^{gem} \cdot (1 - P)}{dT/d\tau}, \quad (12)$$

где $S_{я}$ – суммарная площадь поверхности инородных частиц в объеме капли, m^2 ;

$J_{вл}^{gem}$ – скорость гетерогенного ядрообразования, $m^{-2}c^{-1}$.

Значение суммарной площади поверхности инородных частиц можно определить, используя выражение:

$$S_{\text{я}} = \frac{16}{3} \cdot r_{\text{я}}^2 \cdot N_{\text{я}} \cdot r_{\text{я}}^3, \quad (13)$$

где $r_{\text{я}}$ – радиус инородной частицы, м; $N_{\text{я}}$ – концентрация инородных частиц в единице объема капли, м⁻³.

Мы предлагаем рассчитывать скорость гетерогенного образования ледяных ядер в переохлажденных каплях раствора ($a_w < 1$) по формуле, аналогичной классическому выражению для расчета скорости образования ледяных ядер в чистой воде [6, 11]:

$$J_{\text{вл}}^{\text{zem}} = J_0^{\text{zem}} \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{вл}}^{\text{max}}}{kT'}\right] \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{act}}}{kT'}\right], \quad (14)$$

где J_0^{zem} – множитель, м⁻²с⁻¹; $\Delta G_{\text{вл}}^{\text{max}}$ – энергия, затрачиваемая для образования кристаллов льда критического размера $r_{\text{кр}}$ на поверхности инородных частиц в капле переохлажденной воды, Дж.

Множитель J_0^{zem} в формуле (14) определяется выражением [6, 11]:

$$J_0^{\text{zem}} = \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{\rho_{\text{в}}}{m_{\text{в}}}\right)^{2/3}. \quad (15)$$

Энергия, которую необходимо затратить для образования кристаллов льда критического размера $r_{\text{кр}}$ на поверхности инородных частиц в капле переохлажденной воды определяется формулой [1]:

$$\Delta G_{\text{вл}}^{\text{max}} = \pi \cdot r_{\text{кр}}^2 \cdot \alpha. \quad (16)$$

где α – удельная поверхностная энергия, Дж/м².

Присутствие инородных частиц в переохлажденных каплях приводит к увеличению температуры замерзания капель. Однако не все атмосферные аэрозоли могут служить ядрами кристаллизации. На механизм гетерогенного замерзания большое влияние оказывают такие параметры частиц, как размер, их концентрация и поверхностные свойства. Учесть данные особенности инородных частиц позволяет такой параметр, как удельная поверхностная энергия α . Наиболее благоприятные условия образования ледяных ядер

складываются на поверхностях частиц с низким значением удельной поверхностной энергии, которая служит мерой энергетических затрат на образования частицы новой фазы.

3 Результаты численного моделирования

процесса кристаллизации капель водного раствора

Для целей сопоставления предложенных формул с результатами экспериментов было проведено численное моделирование и получены зависимости температуры гомогенной и гетерогенной температуры от активности воды. Температура кристаллизации $T_{кр}$ определялась из условия $P=0.5$. Моделирование процесса кристаллизации осуществлялось численным интегрированием формул (1) и (12) методом прямоугольников при начальной температуре $T=273.15$ К в предположении, что в начале процесса существуют только капли $P=0$.

Результаты расчета зависимости от активности воды температуры гомогенной кристаллизации $T_{кр}(a_w)$ при $r = 1$ мкм, $dT/d\tau = -1$ К/с и температуры гетерогенной кристаллизации при $r = 1$ мкм, $r_я = 0.03$ мкм, $N_я = 10^{-4}$ м⁻³, $\alpha = 9.9 \cdot 10^{-12}$ Дж/м², $dT/d\tau = -1$ К/с представлены на рисунке. Для сопоставления на рисунке также представлена зависимость температуры плавления от активности воды и результаты опытных данных по определению температуры гомогенной [4, 7, 9] и гетерогенной [14] кристаллизации переохлажденных капель раствора.

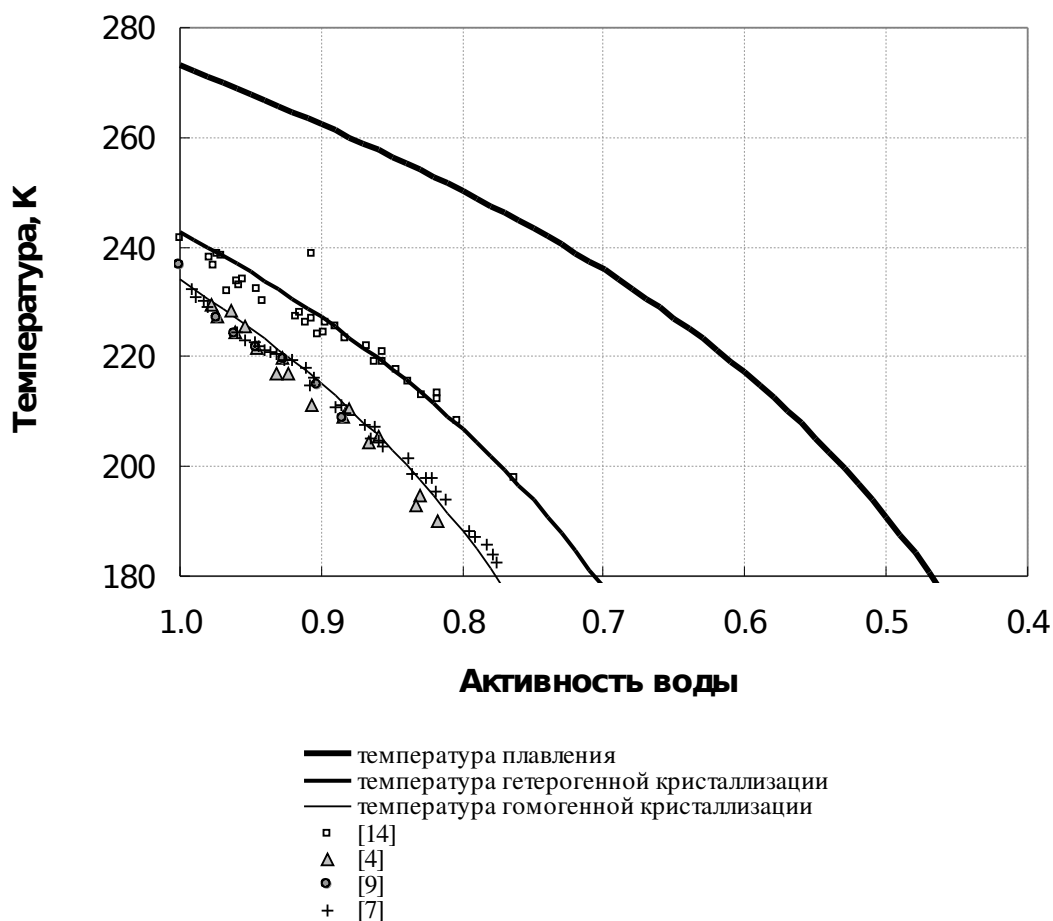


Рисунок – Зависимость температуры кристаллизации от активности воды

Из анализа графика видно, что при увеличении содержания растворенных веществ, процесс кристаллизации замедляется, и переохлажденные капли начинают замерзать при более низких температурах. Увеличение скорости охлаждения и уменьшение размеров капель также сопровождается понижением температуры кристаллизации. Повышению температуры гетерогенной кристаллизации капель раствора способствует увеличение концентрации инородных частиц в объеме переохлажденной капли и/или радиуса ядер инородных частиц. Наиболее высокие температуры гетерогенной кристаллизации капель наблюдаются при образовании ледяных ядер на поверхностях частиц с низким значением удельной поверхностной энергии. Сопоставление результатов численного моделирования с данными экспериментов показывает в целом хорошее соответствие (см. рисунок).

Заключение

В данной работе нами рассматривался процесс гомогенного и гетерогенного фазового перехода вода–лед и были предложены формулы для расчета скорости гомогенной и гетерогенной кристаллизации переохлажденных капель водных растворов.

Результаты расчетов температуры гомогенной и гетерогенной кристаллизации с достаточной для практики точностью описывают экспериментальные данные, что позволяет рекомендовать использование предложенных формул при численном моделировании микрофизических процессов в облаках.

Список литературы

1. *Кацурин Л.Г.* Физические основы воздействия на атмосферные процессы. – Л.:Гидрометеоиздат, 1990.
2. *Мейсон Б.Дж.* Физика облаков / Пер. с англ. Г.Т. Никандоровой и В.С. Протопопова. – Л.:Гидрометеоиздат, 1961.
3. *Чукин В.В.* Физические свойства атмосферы. Библиотека функций meteo 19.09.2005. – СПб.: Изд. «Система», 2005.
4. *Bertram A.K., Koop T., Molina L. T.* Ice formation in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ particles // Journal of Physical Chemistry A. — 2000. — P. 584–588.
5. *Jeffery C.A., Austin P.H.* Homogeneous nucleation of supercooled water. Results from a new equation of state // Journal of Geophysical Research. – 1997. – Vol. 102. – P. 25.269-25.279.
6. *Khvorostyanov V., Curry J.A.* The Theory of Ice Nucleation by Heterogeneous Freezing of Deliquescent Mixed CCN. Part I: Critical Radius, Energy, and Nucleation Rate // J. Atmos. Sci. – 2004. – Vol. 61. – P. 2676-2691.

7. *Koop T., Luo B., Tsias A., Peter T.* Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solution // *Nature*. – 2000. – P. 611-614.
8. *Kramer B., Hubner O., Vortisch H., Woste L., Leisner T.* Homogeneous nucleation rates of supercooled water measured in single levitated microdroplets // *Journal of Chemical Physics*. – 1999. – Vol. 111. – № 14. – P.6521-6527.
9. *Larson B.H., Swanson B.D.* Experimental Investigation of the Homogeneous Freezing of Aqueous Ammonium Sulfate Droplets // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – Vol. 110. – № 5. – P.1907-1916.
10. *Lohman U., Karcher B.* A parametrization of cirrus cloud formation // *Heterogeneous freezing*. – 2003. – Vol. 108. – P. AAC2-1–AAC2-15.
11. *Pruppacher H.R., Klett J.D.* *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Springer Publications. – New York, 1997.
12. *Richardson M.S., DeMott P.J., Kreidenweis S.M., et al.* Measurements of heterogeneous ice nuclei in the Western US in springtime and their relation to aerosol characteristics // *J. Geophys. Res.* – 2007. – Vol. 112. – P.1065-1070.
13. *Young K.C.* *Microphysical process in clouds*. – Oxford: Oxford University Press, 1993.
14. *Zuberi B., Bertram A.K, Cassa C.A., Molina L.T., Molina M.J.* Heterogeneous nucleation of ice in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ particles with mineral dust immersions // *Geophysical research letters*. – 2002. – Vol. 29. – P.142-1–142-4.

CRYSTALLIZATION OF SUPERCOOLED DROPLETS OF AQUEOUS SOLUTIONS

Vladimir Vladimirovich Chukin, Anastasija Sergeevna Platonova

Russian State Hydrometeorological University

Saint-Petersburg, Russia

Unified theoretical description of homogeneous and heterogeneous crystallization of supercooled droplets of aqueous solutions attempted in the paper.

Formulas to calculate the ice nuclei formation rate are proposed. Numerical simulation of crystallization temperature dependence of the activity of an aqueous solution carried out and compared with experimental data.