

连续流扩散云室中水滴增长的研究

J. P. Garnier Ph. Ehrhard Ph. Mirabel

摘要 利用连续流扩散云室研究了在已知尺度的 NaCl 气溶胶上水滴的增长。记录云室中水滴沉降的距离并与用计算机得出的理论值进行比较。应用 Fukuta 和 Walter 水滴增长理论并取热调节系数为 1, 得出凝结系数值为 0.01。

引言

低过饱和环境中非均质核化过程及其随后的凝结增长的知识对应用气象学领域有重大意义。水滴增长的完善理论将使我们更好地深入认识云滴的尺度分布。进而, 将改善空气污染对这些分布的影响的认识。

目前气象学中小水滴扩散增长的理论考虑了一些表面动力效应对水汽流和热流的阻尼作用 (Fukuta 和 Walter 1970, Carstensen 等人 1974)。根据这些观念引进两个系数 α 和 β , 分别称为调节系数和凝结系数。第一个系数描述由到达和离开增长滴表面分子实现的热能传输。对 α 仅有的实验测量是由 Alty 和 Mackay (1935) 进行的, 对于水表面, α 接近 1。这表明大多数气体分子在水表面滞留期间与水表面是热平衡的。第二个系数 β 表示分子打在液滴并凝结在其上的份额。已经做了一些实验测定这个系数, 依表面状态不同其取值范围大约从 10^{-3} 到 1。

还有另外两个因子影响水滴增长的动力学, 特别是在早期阶段。它们是由水滴表面曲率引起的 Kelvin 效应和溶质效应。这两个对立的因子影响平衡水汽压。依水滴半径和在滴中溶质含量的不同, 这一因子或另一因子可能占优势。

很多增长实验是在大气核上 (Sinnarwalla 等人 1975, Chodes 等人 1974, Gollub 等人 1974, Brown 和 Schowengerdt 1979) 或在预先存在的水滴上 (Alty 和 Mackay 1935, Vietti 和 Fastook 1975) 进行的。在第一类实验中, 由于初始粒子非常不同的性质, 人们只能估算凝结系数 β 的平均值。在第二类实验中以及对于大气的应用, 该结果能够有用仅当人们假定在凝结核上水滴增长的特征与在预先存在的液体气溶胶上的水滴增长特征相同。还有另外一些困难使精确的确定 β 受到限制。例如, 在很多实验中, 作为时间函数的水滴增长量的测定是测量某一光源照射下水滴所散射的光。这种实验方法最严重的问题在于用胶乳球 (折射系数 ~ 1.56) 代替水滴 (折射系数 ~ 1.33) 检定光学计数器。过去也存在另外一些误差源。Kelvin 效应和溶质效应, 它们影响水滴增长的早期阶段, 在计算中被忽略了, 还有采用增长律的积分形式, 等等。

本文目的是提出另一个描述水平连续流扩散云室中在预先存在的核上的水滴增长过程演变的方法。所有实验是在已知尺寸和组成成分的粒子上进行的, 与以前的测量相比这显然是优点。在这些实验中, 记录了增长滴的轨迹, 特别是它们沉降到云室下部板上

的距离被记录。然后，实验测得的沉降距离与计算机计算的理论值进行比较。计算程序考虑了所有影响水滴增长历史演变的因子，例如初始核的尺寸和组成、温度、过饱和度和速度廓线等。最后，从实验和理论轨迹的比较确定凝结系数值，凝结系数作为可调参数出现在增长律中。

实验方法

装置和工作原理

图 1 给出装置的示意图。它包括一个气溶胶发生器，一个迁移率分析器，一个粒子尺寸分析器和一个气流扩散云室。

在实验中不是使用粒子尺寸分析器来确定增长滴的尺寸，只是用来核实引入云室的 NaCl 气溶胶的单分散性。

装置的主要部分是气流扩散云室，其工作原理最初由 Storozhilova (1964) 描述过，后来被 Hudson 和 Squires (1973) 发展。云室的特点是在 90 厘米长 26 厘米宽分开 1.5 厘米的两个平板间产生稳定的空气层流。带有气溶胶的样品空气作为第二气流由位于主气

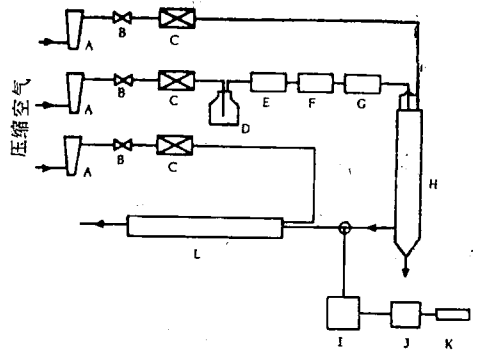


图 1 实验装置示意图。A. 转子流量计, B. 绝对过滤器, C. 气流控制阀门, D. 喷雾器, E. 加热室, F. 干燥室, G. 氨 85 中和器, H. 迁移率分离器, I. 粒子尺寸分析器, J. 计算机, K. 打印机, L. 气流扩散云室

流中的注入器射入。注入器具有宽 8 厘米厚 0.08 毫米的端口缝隙。带有气溶胶的被射入空气立刻减速到主气流速度，而且它在两板正中主气流最大速度位置形成约 2 毫米厚的一条气流带。与云室相连的泵驱动不含粒子的空气循环，同时通过一个毛细管阻尼器吸走样品气流 (见图 2)。

在实验期间，通过恒温水循环使云室上

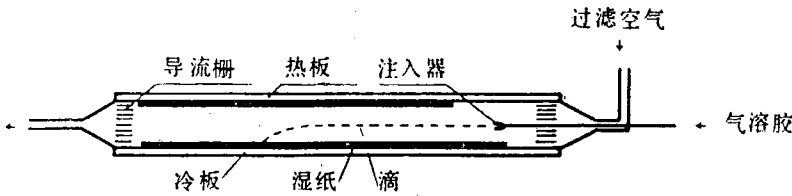


图 2 气流扩散云室示意图

板温度 T_k 高于下板温度 T_c 。每个板的温度用 8 个热电偶测量，它们嵌入铜板中以便确保良好的热接触。整个云室用 2 厘米厚的聚苯乙烯层隔热。此隔热措施和铜的高值热传导率确保每个板上温度均一。

在差不多整个冷板和三分之二的上板 (热板) 的内表面敷上不断提供水的滤纸。这种工作条件和云室的几何形状把器壁效应和会干扰平滑过饱和发展的瞬变特性减到最小。在云室入口处注入器前边放置一个导流

栅以保证初始气流的均一条件。当样品气流通过云室时，局地温度和水气压最后变成线性正比于离开冷板的距离，产生与传统静态热扩散云室同样的抛物线过饱和度廓线。

为了目测水滴轨迹，用派热克斯玻璃构成的边墙把铜板隔开，激光器发射的激光可以透过派热克斯玻璃。激光光束通过两个透镜 (一个快速收敛透镜和一个圆柱透镜) 被会聚成一个窄的垂直波束。光具座放到沿云室在滑轨上移动的托架上，有了这个装置就能

直观地观察水滴的完整轨迹，直到它们沉降到下板上。

所有实验是在性质和尺寸已知的粒子上进行。单分散氯化钠气溶胶的产生是通过使过滤空气通过含水盐溶液发泡的方法或者通过一个在原理上类似于 Dea 和 Katz (1981) 描述的喷雾器。然后，含有水滴的气流通过一个干燥装置。干燥装置由加热器和硅胶构成。其后，干燥的气溶胶流通过一个放射源（氪85）而得到静电，进到迁移率分离器，在这里粒子按其电迁移率而被分选。

在 NaCl 粒子被引入云室之前，它们的尺寸分布用一个与微计算机相连的尺寸分析器连续监测。图 3 表示 NaCl 气溶胶的典型尺

$$z_k = \frac{Q_{eff} \ln(R_2/R_1)}{2\pi LV} = \frac{kqC}{1800\pi\eta\gamma} \quad (1)$$

式中 R_2 和 R_1 分别是外壳和中心电极的半径， L 是分离器的有效长度， V 是加到电极上的电压， η 是空气粘度， C 是 Stokes 阻力滑行订正系数。按照 Liu 和 Pui (1974) 的工作，分离器中有效容积气流率 Q_{eff} 由下式给出：

$$Q_{eff} = Q_T + \frac{1}{2}(Q_s + Q_a) \quad (2)$$

公式中 Q_T 是总容积气流率， Q_a 是入口气溶胶流率， Q_s 是排出缝隙处样品气溶胶流率。

我们实验中容积气流率的典型值是 $Q_T \approx 80$ 厘米³/秒， $Q_s \approx Q_a = 5$ 厘米³/秒。让电压从 1000 伏变到 13000 伏。在这些条件下从以上公式计算得到生成的 NaCl 粒子的半径在 0.094 到 0.45 μm 的范围内。

对于半径比 0.2 μm 大的粒子，可以把计算的尺寸与由粒子尺寸分离器给出的值进行比较。一般说来，粒子尺寸分离器给出的半径比迁移率分离器给出的值小 10—15%。对这些差别可以有很多解释，包括我们实验中应用的 NaCl 和用于检定光学计数器的胶乳球两者之间折射率的差别以及粒子不是球形等。

实验程序

一个典型实验的开始首先是为不同的空气流和云室板的温度建立稳定的预先确定的条件。温度的选择是使得两板正中的温度相应于实验室温度。然后核实当迁移率分离器不加电压时，粒子尺寸分析器记录不到计数，在云室里观察不到水滴。当某一选定高压（1000—13000 伏）加到分离器上时，用粒子分析器检验尺寸分布。然后，让粒子中的一小部分进入云室，由激光光束跟踪它们的轨迹，直到粒子沉降到下板上。从注入器到气溶胶沉降到下板位置之间的距离是原始实验结果。也记录一些附加数据，例如云室的相对湿度，云室板的温度，气流等。

通过改变加到分离器上的高压，人们可

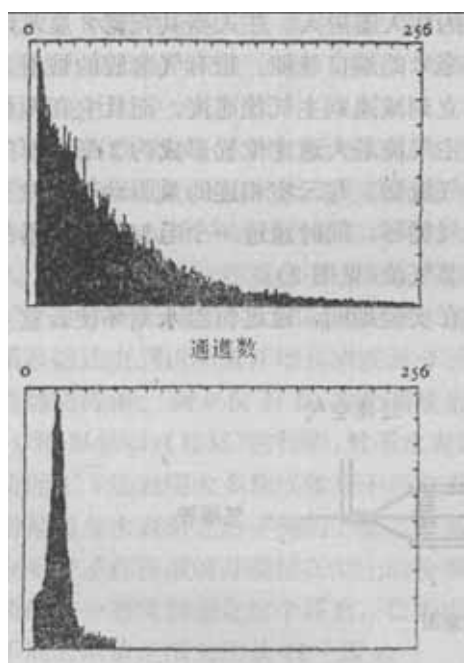


图 3 我们实验中用光学计数器测出的 NaCl 气溶胶典型的尺寸分布，上图表示用迁移率分离器分选之前，下图表示用 10000 伏高压经迁移率分离器分选之后。下图的峰值相应于 0.9 μm 的直径

寸分布。(a) 表示尺寸分选以前的分布，(b) 表示通过迁移率分析器分选以后的分布。从光学计数器计数和粒子电迁移率 z_k 值确定等效粒子直径。按照 Fuch (1964) 的工作，半径为 r 带有 k 单位电荷 q ，在同心电场运动粒子的电迁移率由下式给出

以改变 NaCl 气溶胶的尺寸,从而改变沉降距离。对云室中不同的温度梯度 ΔT ,重复这些试验步骤。本文结果对应的 ΔT 范围是 2.5—4.4°C,对应最大过饱和度 0.25—0.78%,也就是 P/P_∞ 的范围从 1.0025 到 1.0078。

水滴轨迹

为了分析云室中粒子的轨迹,人们必须知道云室中速度、温度和过饱和度的廓线,作用到粒子上的力以及增长率方程。

速度和温度廓线

为了得到精确的结果,在样品空气被注入云室之前云室内速度和温度廓线必须得到充分发展。通过烟示踪物试验证实泊肃流(层状粘滞流)的建立。烟通过注入器而被引入。然后,在两板正中烟形成一个约 8 厘米宽 1 毫米厚的烟带,证实层状流速度廓线已经建立。按照 Davis 的工作,当主气流移动了由下式给出的距离 x ,温度廓线将趋向于一个线性型式。

$$x \simeq 0.05 \frac{h^2 C_p \rho U_{\max}}{k} \quad (3)$$

式中 h 是两板间的距离, C_p, ρ, k 分别是空气的热容量、密度和热传导率, $U_{\max}$ 是两板正中的最大速度。为确保这个条件总被核实,注入器放到导流栅后大约 4 厘米的位置上。

水汽压和过饱和度廓线

决定水汽压廓线建立的一些方程已经由 Mahata 等人(1973)给出(他们文章中的 7—10 方程,具有由方程 13 给出的边界条件)。用有限差分计算对方程数值求解,然后从水汽压和温度廓线导出过饱和度场。

作用在粒子上的力

人们可以把粒子运动分解成水平运动(x 轴)和垂直运动(z 轴),假定粒子以主气流速度运动,沿 x 轴,它们的运动方程为

$$x = U(z)t$$

式中

$$U(z) = U_{\max} \left[1 - \left(\frac{2z}{h} \right)^2 \right] \quad (4)$$

垂直运动是由一些不同的力引起的,它们是重力,阻力,热迁移和扩散迁移力等。沿 z 轴的运动方程由下式计算

$$\frac{d(mV_z)}{dt} = mg + F_{Dr} + F_T + F_{Di} \quad (5)$$

式中 m 是增长滴的质量, g 是重力加速度, F_{Dr}, F_T, F_{Di} 分别是阻力,热迁移力和扩散迁移力。对半径大于空气平均自由程 λ 的粒子, Bokanov 和 Derjaguin(1960), Derjaguin 和 Yalamow(1965)报告了如下方程

$$F_r = -\frac{6\pi\eta r}{C} \cdot \left[\frac{3\eta[K + 2.16K_r(\lambda/r)]}{\rho_0 T [2K + K_r + 4.32K_r(\lambda/r)][1 + 2.26(\lambda/r)]} \right] \Delta T \quad (6a)$$

$$F_{Di} = -\frac{6\pi\eta r}{C} \cdot \left[\frac{(M_w)^{1/2} D_w}{(X_w M_w^{0.5} + X_a M_a^{0.5}) X_a} \Delta X_w \right] \quad (6b)$$

式中 C 是 Cunningham 订正系数, K 和 K_r 分别是气体和粒子的热传导率。 D_w 是水在空气中的扩散系数。 X_w, X_a, M_w, M_a 分别是水和空气的摩尔数(份数)和分子量。 ΔT 和 ΔX_w 分别是温度梯度和气压梯度。

水滴增长

关于水滴增长率方程,针对我们情况采用由 Fukuta 和 Walter(1970)导出的现被广泛应用的公式,

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{S - (1+B)^{-1}A}{\frac{L^2 M_0 \rho_0}{K R T_\infty^2 f_{3,a}} (1+B)^{-1}A + \frac{\rho_0 R T_\infty}{P_{0,\infty} D M_{0,f_{3,\beta}}}} \quad (7)$$

式中 A 是考虑 Kelvin 效应的因子,由下式决定

$$A = \exp \left[\frac{2\gamma' V'}{r R T} \right] \quad (8)$$

(式中 γ' 似应为 α' 。——校注)

B 是考虑 Bault 效应的因子,由下式决定

$$B = \frac{imM_0}{M(4/3\pi r^3\rho' - m)} \quad (9)$$

这些公式中, $L, \rho_0, P_{0,\infty}$ 分别是水汽的凝结潜热,密度和平衡水汽压, R 是气体常数, m 和 M 是溶解的盐(NaCl)的质量和分子量, i 是非理想溶液的 Van't Hoff 因子。 T_∞ 是环境温度, α', V' 和 ρ' 分别是溶液滴的表面张力,摩尔体积和密度。

凝结系数 β 和热调节系数 α 通过归一化因子 $f_{3,\alpha}$ 和 $f_{3,\beta}$ 而被引入。

$$f_{3,\alpha} = \frac{r}{r+1_\alpha}$$
$$1_\alpha = \frac{K(2\pi MRT_\infty)^{1/2}}{\alpha P(C_v + R/2)}$$

$$f_{3,\beta} = \frac{r}{r+1_\beta}$$
$$1_\beta = \frac{D(2\pi M_0)}{\beta(RT_\infty)^{1/2}}$$

式中 P 是总压强, C_v 是体积不变时空气的克分子热容量。对水滴增长,人们应区分两个阶段。如果半径还没有达到其临界值 r_c ,增长率仍由方程(7)决定,但是瞬时半径决不超过由 Köhler 曲线导出的平衡值(可请参看 Pruppacher 和 Klett 1978 年的工作)。在这个区域,增长由动力和热力控制。而当半径超过临界值 r_c ,增长仅被包含两个参数 α 和 β 的方程(7)控制。正如引言中指出的那样,在一些参考文献中可以找到关于 β 的一些确定方法,然而,对 α 只有 Alty 和 Mackay (1935)给出的一个实验值。这些作者指出,对于水表面 $\alpha \approx 0.96$,对我们的计算,正如通常做法那样,我们取 $\alpha = 1$ 。

结果和讨论

已经进行了一些实验,在这些实验中,最大过饱和度, NaCl 气溶胶的半径和注入器在云室中的位置是可变的。在持续近一小时的某一典型实验中,两板的温度调到预定值, NaCl 气溶胶的尺寸通过改变加到迁移率分析器上的高压而改变。水滴沉降位置和注入

器之间的距离被仔细地测量,并与理论值进行比较。理论值是由计算机程序对上述所有方程数值求解得到的,计算中调整系数 β ,直到理论和实验沉降距离相等为止。

在一些实验中,注入器的位置被调整以便使水滴能够经受到不同过饱和度廓线的环境。已经发现当注入器向后移动太靠近导流栅时(大约 3 厘米),实验结果变坏,这可能是由于在这样条件下,引入 NaCl 气溶胶时层流速度廓线还未充分发展。

在不同实验条件下完成了 50 次以上的 β 测定,由它们得出下述结论:

(a) β 的值不依赖于 NaCl 气溶胶粒子的初始半径,至少在我们实验的 $0.094 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 范围内是这样。

(b) β 的值不依赖于过饱和度,在我们的实验中,最大过饱和度在 $0.25 \sim 0.78\%$ 内变化。

(c) 百分之六十以上的结果得出 $\beta = 0.01 \pm 0.002$ 。其余结果呈现出较大的分散性,与 $\beta = 0.01 \pm 0.007$ 相符。

我们的凝结系数 β 的值小于通常应用的值 0.036。0.036 这个值最早由 Alty 和 Mackay 于 1935 年给出。事实上,Alty 和 Mackay 给出的凝结系数代表不同实验的从 0.005 到 0.4 各种值的一个平均。而且,这些系数的测定(正如在很多其它测量情况那样)是应用大水体蒸发面而不是微小的水滴。

还应指出的是我们凝结系数的获得是应用 Fukuta 和 Walter (1970)的增长率方程。应用目前存在的其他理论公式会导出不同的 β 值。例如,Chodes 等人(1974)在评论从前 Warner (1969)做的一些实验时指出“当凝结系数取为 0.036 时,在观测值和理论预测值之间是符合得不错。然而,当他应用 Fukuta 和 Walter 或 Fitzgerald 更完善的处理方法时,他不得不假定 0.014 的值”,这个值与我们的值确实很好地一致。

从前的一些其他工作也支持低 β 值,例

如 Vietti 和 Schuster(1973)应用光散射方法达到 0.0065 的值。Gollub 等人(1974)在他们的实验中发现,当过饱和度低时(1.014 的量级), β 小于 0.01。

最后,关于测定 β 的工作还有引用得最多的 Chodes 等人(1974)的实验。在他们的实验中水滴增长是在热扩散云室中观测。应用 Fukuta 和 Walter(1970)增长率理论,得到 0.033 的值。然而,仔细考察他们的论文发现他们为了计算云室中的过饱和度,假定在两个板之间水汽密度呈线性分布。通过与热通量和质量通量方程精确解的比较,Katz

和 Mirabel(1975)指出这个假定可能导致严重的误差。事实上,Chodes 等人计算的过饱和度 s 小 12—13%,把过饱和度 s 的这个订正考虑进去就得到一个接近 0.02 的 β 值,尽管这个值仍然大于本文确定的值,它比过去公认的值 0.036 显然低得多。

结论是,当我们用 Fukuta 和 Walter 增长率方程分析数据时,得到数值为 0.01 的凝结系数。

周景林 译自 «Atmospheric Research» 1987, 21, 41—51 页

曹 村校