

条件下, $K = \kappa u_* z$, $\kappa \approx 0.4$, u_* 为摩擦速度, 由于 $u_* \gg 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 只有紧贴地表面几毫米范围内是例外, 而布朗扩散系数却小得多, 即使是空气分子, 在标准条件下, 约为 $0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 说明在气溶胶质粒的传输中, 以流体的湍流运动引起的涡动扩散作用为主。布朗扩散主要在紧贴物体表面的层流边界层中起作用。在迁移距离较小的范围内, 如水滴表面, 大质粒附近, 布朗扩散通量可超过涡动扩散通量。重力沉降对较小质粒来说, 一般也比湍流扩散小得多。只要 $Ku_* > Bmg$, 就以湍流输送为主。在湍流边界层中, 涡动扩散是质粒输送的最主要机制。大尺度水平运动和局地环流, 主要在气溶胶质粒的中远距离输送中起主要作用。

表3.3 由于布朗运动和重力沉降产生的净位移
(标准条件下, 1秒钟内单位密度气溶胶质粒)

$d(\mu\text{m})$	布朗净位移 X_{BM}	重力沉降 X_g	X_{BM}/X_g
0.00037(空气分子)	0.60(cm)	2.4×10^{-7}	2.5×10^6
0.01	2.6×10^{-2}	6.6×10^{-6}	3900
0.10	3.0×10^{-3}	8.6×10^{-5}	35
1.00	5.9×10^{-4}	3.5×10^{-3}	0.17
10.00	1.7×10^{-4}	3.0×10^{-1}	5.7×10^{-4}

(3.54)式很难求解, 一般针对特定的具体问题简化, 突出主要输送机制。下面以质粒的垂直分布问题为例, 讨论各种输送机制的作用。先考虑布朗扩散和重力沉降两种机制的共同作用, 此时(3.54)式简化成

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n + V_{TS} \frac{\partial n}{\partial z} \quad (3.55)$$

在简化过程中已假设重力作用只在 Z 方向上, 且沉降末速 $V_{TS} =$ 常数。可假设 $Z = 0$ 平面为半无限均匀气溶胶的底部吸收边界, 当 $Z > 0$ 时, 均匀气溶胶的初始浓度为 n_0 。

为便于求解, 可通过对浓度的变量替换, 使方程(3.55)变成标准型扩散方程, 令

$$n(Z, t) = n'(Z, t) \exp\left(-\frac{V_{TS} Z}{2D} - \frac{V_{TS}^2 t}{4D}\right) \quad (3.56)$$

把(3.56)式代入方程(3.55)中,可得

$$\frac{\partial n'}{\partial t} = D \nabla^2 n' \quad (3.57)$$

边界条件 $n(0, t) = 0$, 初始条件 $n(Z, 0) = n_0 = \text{常数}$, 即相应于 $n'(0, t) = 0, n'(Z, 0) = n_0 \exp(V_{TS}Z/2D)$ 。

若考虑方程的解也包括 $Z < 0$ 的区域, 并假设其初始分布类似于所有的 $t > 0, Z = 0$ 的实际边界条件, 这样就可把问题转化为无边界条件。故取 $n'(Z, 0) = -n'(-Z, 0)$, 对扩展后的范围来说, 初始条件变成

$$n'(Z, 0) = \begin{cases} n_0 \exp\left(\frac{V_{TS}Z}{2D}\right) & Z > 0 \\ -n_0 \exp\left(-\frac{V_{TS}Z}{2D}\right) & Z < 0 \end{cases}$$

对这类方程求解, 可通过展开成 Fourier 积分来解决, 即

$$n'(Z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(k, t) e^{ikZ} dk \quad (3.58)$$

$$\varphi(k, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} n'(Z', t) e^{-ikZ'} dZ' \quad (3.59)$$

把(3.57)式代入方程(3.56), 可发现 $\partial\varphi/\partial t + k^2 D\varphi = 0$, 其解为 $\varphi(k, t) = \varphi(k, 0) e^{-k^2 Dt}$, 可通过把 n' 的初始分布代入(3.59)式而求得。因此(3.58)式可表示成相应于特定初始分布的积分, 即

$$n'(Z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} n'(Z', 0) e^{-k^2 Dt} e^{ik(Z-Z')} dZ' dk$$

把对 n' 的初始条件 $n(z, 0)$ 的关系代入上式, 可得质粒的垂直分布函数为

$$n(Z, t) = \frac{n_0}{2} \left(1 - e^{-V_{TS}t/D} \right) + \frac{n_0}{2} \left[e^{-V_{TS}t/D} \operatorname{erf}\left(\frac{Z - V_{TS}t}{\sqrt{4Dt}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{Z + V_{TS}t}{\sqrt{4Dt}}\right) \right] \quad (3.60)$$

其中 $\operatorname{erf}x = 2/\sqrt{\pi} \int_0^x \exp(-u^2) du$ 为误差函数。因此质粒在 $Z =$

0 表面的沉积率为

$$J(0, t) = D \left. \frac{dn}{dz} \right|_{z=0} = n_0 \left[\frac{V_{TS}}{2} (1 + \operatorname{erf} \sqrt{\frac{V_{TS} t}{4D}}) + \sqrt{\frac{D}{\pi t}} e^{-\frac{V_{TS}^2 t}{4D}} \right] \quad (3.61)$$

按(3.61)式,在 $t=0$ 时,扩散通量为无限大。造成这一不合理结论的原因,在于把 $Z=0, t=0$ 条件下的浓度梯度人为地取成无限大。当 $t \ll t_c = 4D/V_{TS}^2$ 时,(3.61)式变成

$$J(t) = n_0 \left[\left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{V_{TS}}{2} \right]$$

该式表示表面沉积率为单纯的扩散沉积率加上单纯的重力沉降率的一半。对 $P=1000\text{hPa}, T=20^\circ\text{C}$ 条件下, $d=0.2\mu\text{m}$ 和 $2.0\mu\text{m}$,密度为 $2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的球状质粒, t_c 分别为40s和 $4 \times 10^{-3}\text{s}$,只要 $t \gg t_c$,沉积率就变成 $J(t) = n_0 V_{TS}$ 。由此说明,在前述条件下,布朗扩散已不再起作用了。

当然对实际大气来说,它既不可能是静止的,也不是纯粹的气溶胶汇。实际大气不断通过涡动扩散向上输送质粒,同时与重力沉降和其它各种时间尺度的沉降过程趋于达到平衡。若认为垂直涡动扩散与沉降之间维持平衡,则通过形如

$$J = -D \frac{dn}{dz} + nV_{TS} \quad (3.62)$$

中的质粒通量作适当修正,即可粗略地估计气溶胶质粒的垂直分布。此时 D_c 代替(3.62)式中的 D ,表示包括湍流输送作用在内的气溶胶质粒的有效涡动扩散系数,不过仍沿用经典的扩散方程。同时用 $V_{TS} - W$ 代替 V_{TS} , W 表示空气中的平均向上的垂直气流速度。另外为了考虑空气密度随高度升高而减小时对质粒密度分布的影响,还必须在(3.62)式中,用混合比 $\sigma = n/n_a$ 代替 n ,这里 $n_a = n_a(Z)$,表示在高度 Z 处的空气分子数密度。假定在所有高度质粒的净通量为零,则混合比 σ 的控制方程变成

$$\frac{d\sigma}{dz} = \frac{-(V_{TS} - W)\sigma}{D_c} \quad (3.63)$$

设地面的混合比为 $\sigma(0)$, 则混合比的垂直分布可表示成

$$\sigma(Z) = \sigma(0) \exp\left(-\frac{Z}{Z_c}\right) \quad (3.64)$$

其中
$$Z_c = \frac{D_c}{V_{TS} - W} \quad (3.65)$$

为一常数。当仍用质粒密度时, 其垂直分布即

$$\frac{n(Z)}{n(0)} = \left[\frac{n_a(Z)}{n_a(0)}\right] \exp\left(-\frac{Z}{Z_c}\right) \quad (3.66)$$

根据理想气体定律和在大气中维持静力平衡的假定,

$$\frac{n_a(Z)}{n_a(0)} = \frac{T(0)}{T(Z)} \exp\left[-\frac{g}{R_a} \int_0^Z \frac{dZ}{T(Z)}\right] \quad (3.67)$$

式中的 $T(Z)$ 表示大气中的温度廓线, R_a 为空气的比气体常数。综合 (3.65) 和 (3.67) 两式, 可见大气气溶胶质粒数浓度随高度按指数递减。对流层低层的气溶胶质粒数浓度的观测结果也证实了这一规律, 如图 3.10 所示。

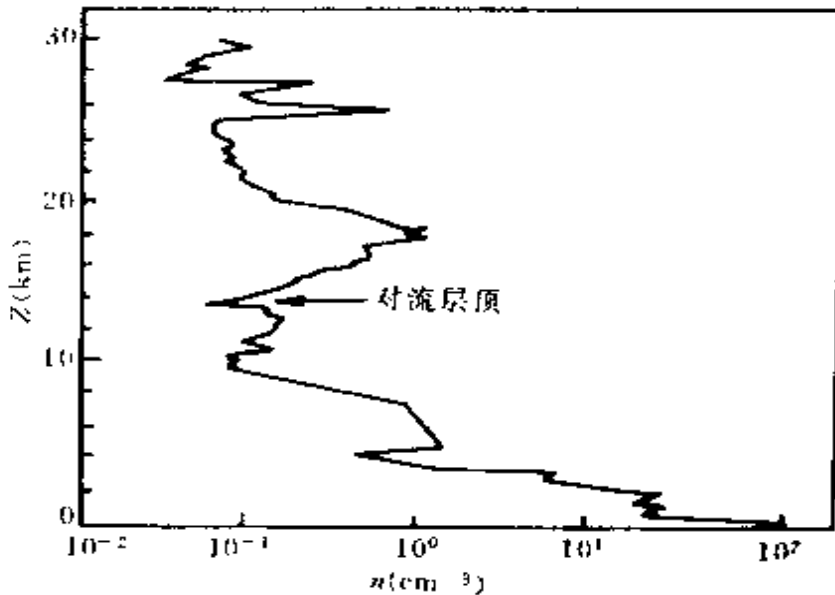


图 3.10 北京上空 0~30km 大气气溶胶质粒的数密度的垂直分布
(1983.9.28)

对等温大气, 稳定的气溶胶质粒的垂直分布由 (3.66) 式可简

化成

$$n(Z) = n(0)\exp\left(-\frac{Z}{H_p}\right) \quad (3.68)$$

其中 H_p 为气溶胶质粒浓度垂直分布的标高, 一般取 $H_p \approx 1.2\text{km}$, 远小于大气标高。

必须指出, 上述模式是非常粗略的, 它没有考虑局地的气溶胶的源和汇, 也未计及风和稳定度等气象条件的影响以及不同特性气团混合产生的稀释作用。同时也未考虑第六章中将详细讨论的气溶胶质粒被云和降水俘获产生的湿沉降和第四章中将讨论的在非均匀分布的气溶胶中不断进行的聚合过程。目前已有不少比较完善的考虑多因子作用的气溶胶垂直分布模式和水平输送模式。

4. 扩散沉积

气体分子碰撞物体表面产生反弹, 其力的作用表现为压强。而气溶胶质粒的布朗运动, 产生的气溶胶质粒与物体表面的碰撞, 将被表面粘附。这就意味着在物体的表面, 气溶胶质粒的浓度为零。因而在物体表面附近建立起气溶胶的浓度梯度, 引起气溶胶质粒向物体表面连续扩散, 导致气溶胶浓度的逐渐衰减。这在气溶胶输送取样中应尽量避免, 同时也可应用于空气净化。

下面讨论最简单的处于无限大容积, 初始浓度均匀的气溶胶中的垂直壁平面的粘附。为了确定气溶胶质粒在壁面上的沉积率, 假定在壁面附近不存在气流。气溶胶浓度为 $n(x, t)$, x 表示离壁而的水平距离, 此时满足一维 Fick 第二扩散定律

$$\frac{dn}{dt} = D \frac{d^2n}{dx^2}$$

初始和边界条件为

$$\begin{cases} n(x, 0) = n_0 & x > 0 \\ n(0, t) = 0 & t > 0 \end{cases}$$

上述方程的解为

$$n(x, t) = \frac{2n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_0^x \exp\left(-\frac{u}{4Dt}\right) du = n_0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (3.69)$$

图3.11表示壁面附近不同时刻, $d_p = 0.05\mu\text{m}$ 的质粒的浓度廓线。随着时间延长, 壁面附近浓度梯度变缓, 且不断向离壁较远处扩展。例如100s时, 离壁面6mm以远的浓度将不受衰减影响。

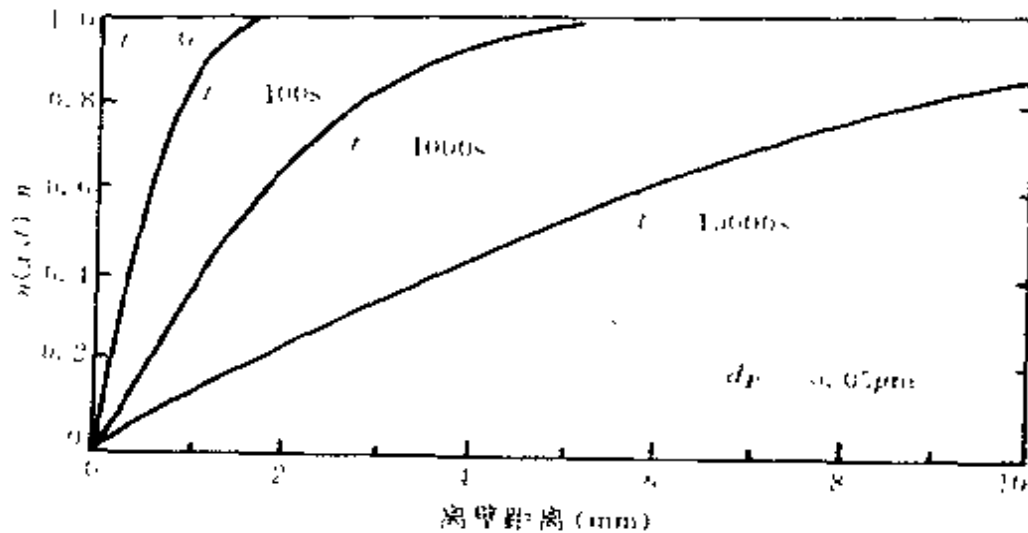


图3.11 垂直壁面附近直径为 $0.05\mu\text{m}$ 停滞气溶胶的浓度廓线
参数 t 表示初始混合后的时间

为了计算布朗扩散引起在壁面上产生的质粒沉积率, 由 Fick 扩散第一定律, 质粒通量 J 为

$$J = -D \frac{dn}{dx}$$

壁面上的浓度梯度由(3.69)式得到

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad x = 0$$

由此可得在时刻 t , 在单位面积壁面上气溶胶质粒的沉积率为

$$J = n_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (3.70)$$

说明在稳定条件下, 壁面上的质粒沉积率随时间增长而减小。对

(3.70)式积分还可计算单位面积壁面的质粒累积数

$$N(t) = \int_0^t n_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt = 2n_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3.71)$$

显然(3.71)式只能应用于浓度梯度区以外的无限容积静稳气溶胶场合。它可作为有限容器气溶胶流失于器壁的总量的预报上限。

由沉积率(3.70)式可定义一沉积速率,即

$$V_{dep} = \frac{J}{n_0} = \frac{\text{单位面积单位时间沉积数}}{\text{数浓度}} \quad (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$$

它表示通过布朗扩散,移向沉积面的有效速度。类似于第六章将要讨论的沉降速度。

实际应用中更重要的是气溶胶通过管道输送,其中部分质粒粘附于管壁上的问题。它比前述静稳条件更复杂。目前只能在一些简单条件下求其分析解。例如对于通过圆管道截面的层流,此时可引入无量纲沉积参数

$$\mu = \frac{4DL}{\pi d_i^2 \bar{U}} = \frac{DL}{Q} \quad (3.72)$$

其中 d_i 为管直径, L 为管长, \bar{U} 为通过管道的平均速度, D 为质粒扩散系数, $Q = \bar{U}\pi d_i^2/4$ 为通过管道的体积流量率。

贯穿率 P 定义为管道出口处的质粒占输入质粒的份数。它是沉积参数 μ 的复杂函数,对所有的 μ ,精确至1%时,可将其简化形式写成

$$\left. \begin{aligned} P &= \frac{n_{out}}{n_{in}} = 1 - 5.50\mu^{\frac{2}{3}} + 3.77\mu & \mu < 0.007 \\ P &= 0.819\exp(-11.5\mu) + 0.0975\exp(-70.1\mu) \\ &\quad + 0.0325\exp(-1.79\mu) & \mu > 0.007 \end{aligned} \right\} \quad (3.73)$$

由(3.72)式可以看出,管壁流失与管直径无关。实际上由于管道愈宽,扩散流失所需的时间愈长,两者刚好抵消。

P 值随 μ 的变化特征如图 3.12 所示。图中圆管按(3.73)式计

算,在矩形通道中 w 表示矩形截面的边宽, h 为另一边由多个平面分隔层之间的子宽度, $w \gg h$ 。

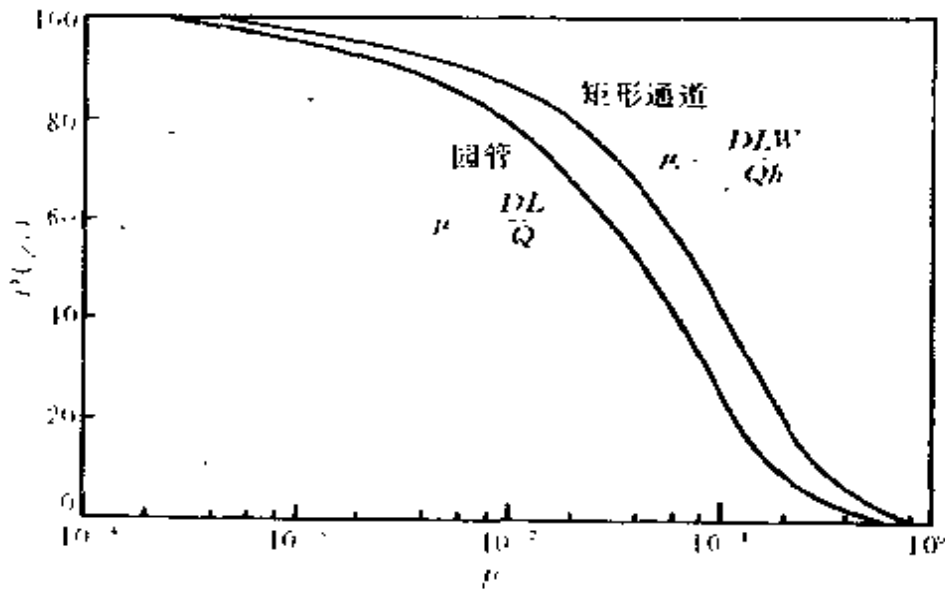


图3.12 圆管和矩形截面通道的贯穿率随沉积参数的变化

当流动为湍流时,扩散沉积流失更为复杂,目前尚不能用数学求解。通常假定除紧贴表面的扩散边界层以外,均为定常浓度 n_0 ,在薄的扩散边界层中,浓度从 n_0 线性减至表面的零值,此时沉积率

$$V_{dep} = \frac{D}{\delta}$$

δ 为扩散边界层的厚度。关键在于如何决定 δ 值。它与流体动力学、速度边界层性质和质粒尺度有关。Fuchs(1964) 得到的 δ 的表达式为

$$\delta = \frac{28.5 d_p D^{1/2}}{Re^{1/3} \left(\frac{\eta}{\rho_p} \right)^{1/4}}$$

通过管长 L 的湍流扩散的质粒贯穿率

$$P = \exp\left(-\frac{4V_{dep}L}{d_p U}\right)$$

§ 4 泳移效应

布朗扩散为随机运动,而当分散介质的分子动量分配不均匀,即具有方向性偏差时,通过分子动量输送,可使气溶胶质粒产生泳移,其方向和强度,主要决定于介质分子动量局地梯度的方向和大小。虽然这些力很微弱,但对具有很高迁移率的气溶胶质粒,仍可产生明显的运动,尤其可促进较小质粒通过湿沉降消失。由介质的分子的能量、速度和浓度的差异,可分别产生光致泳移,热力泳移和扩散泳移现象。

1. 光致泳移

光致泳移(photophoresis)表现为介质分子吸收辐射量因离源不同距离而产生的温差或辐射压强,决定于辐射强度、波长、气溶胶质粒尺度、形状和吸收、散射特征以及介质压强。由此引起的作用在质粒上的辐射压强力 F_{rp} 为

$$F_{rp} = \frac{I\pi d_p^2 Q_{rp}}{4c} \quad (3.74)$$

其中 I 为入射辐射强度, c 为光速, Q_{rp} 为效率因子,定义为入射至质粒的辐射几何分量,表示沿离开源方向对质粒输送动量的效率。当 λ 与质粒直径 d_p 相当时,效率最高。当质粒尺度减小至低于 $0.3\mu\text{m}$ 时,由可见光产生的辐射压强迅速减小。光致泳移是彗星尾背离太阳的原因。在海平面附近,与日光相当的辐射强度引起的光致泳移速度约 $10^{-2}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$,与质粒尺度为 $0.6\mu\text{m}$,密度为 $2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的重力沉降速度相当。这对平流层气溶胶层的建立和稳定存在有一定作用。

2. 热力泳移

在稳定状态的气体介质中,当存在温度梯度时,气溶胶质粒将

按定常速度向低温方向移动。例如若在烟幕中引入受热金属杆,其周围无烟层厚度达1mm。点燃的香烟,烟灰可附于冬季的玻璃上,此即热力泳移(thermophoresis)现象。

对于质粒直径小于气体分子平均自由程的小质粒($d < \lambda$),热力泳力表现为一种净力作用,由质粒热的一侧的气体分子,相对于冷的一侧分子产生的较大的动量传输而引起,如图3.13所示。这种净力作用

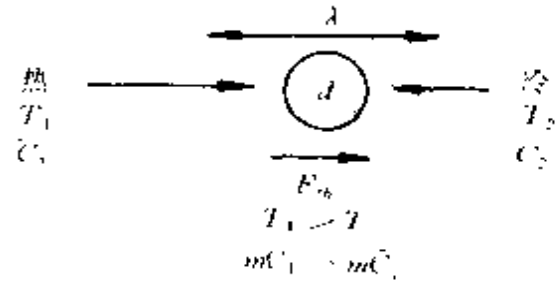


图3.13 热力泳移动量输送示意

用比较复杂,决定于分子在质粒表面的反射,一般可简化成(Waldmann, 1966)

$$F_{th} = - \frac{p\lambda d_p^2 \nabla T}{T} \quad d_p < \lambda \quad (3.75)$$

P 为气体压强, ΔT 为温度梯度,负号表示力沿温度减小的方向。热力泳速度为

$$V_{th} = - \frac{0.55\eta \nabla T}{\rho_g T} \quad d_p < \lambda \quad (3.76)$$

与质粒尺度无关,与温度梯度成正比, η 为气体粘滞系数。对标准情况下的空气来说($p = 1$ 大气压, $T = 20^\circ\text{C}$),单位温度梯度的热力泳速度为

$$\frac{V_{th}}{\nabla T} \approx - 2.8 \times 10^{-4} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} / (\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad d_p < 0.1 \mu\text{m}$$

对较大质粒($d > \lambda$),因质粒本身的温度梯度不能忽略,并可影响紧贴质粒的气体的温度梯度,此时热力泳力受质粒导热率 K_p 相对于空气导热率 K_a 的影响

$$F_{th} = - \frac{9\pi\eta^2 d_p H \nabla T}{2\rho_g T} \quad d_p > \lambda \quad (3.77)$$

按 Brock(1962),考虑分子的调节系数 α ^①

$$H = \frac{1}{1 + \frac{6\lambda}{\alpha}} \left[\frac{\frac{K_a}{K_p} + \frac{4.4\lambda}{d_p}}{1 + \frac{K_a}{K_p} + \frac{8.8\lambda}{d_p}} \right]$$

代入 Stokes 阻力,得到

$$V_{th} = - \frac{3\eta C_s H \nabla T}{2\rho_p T} \quad d_p > \lambda \quad (3.78)$$

不同质粒沉降末速与热泳速度以及扩散与热泳的累积沉积量的比较,如表3.4所示。由此说明对于 $d_p < 0.1\mu\text{m}$ 的质粒,即使温度梯度很小, $V_{th} > V_{TS}$ 。对于 $d_p > 0.2\mu\text{m}$ 的质粒,热泳沉积量大于扩散沉积量。因此热泳现象可应用于小质粒收集和空气净化-高效的热沉降器。

表3.4 $P=1$ 大气压, $T=20^\circ\text{C}$ 时单位温度梯度的沉降末速与热泳速度以及单位气溶胶质粒浓度在100s时,扩散和热泳的累积沉积量

$d_p (\mu\text{m})$	$V_{ts} (\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})$	$V_{th} (\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})$	扩散 (cm^{-1})	热泳 (cm^{-1})
0.01	6.7×10^{-6}	2.8×10^{-4}	0.26	0.028
0.10	8.6×10^{-5}	2.0×10^{-4}	0.029	0.020
1.00	3.5×10^{-3}	1.3×10^{-4}	0.0359	0.013
10.00	3.1×10^{-1}	7.8×10^{-5}	0.0017	0.0078

3. 扩散泳移

非均匀等温混合气体中悬浮的气溶胶质粒,因受分子浓度梯度的作用而产生位移,称为扩散泳移(diffusiophoresis)。两种成分的混合气体中,平均分子速度为零,气溶胶质粒按质量较重的气体成分的扩散通量方向移动。

在发生蒸发或凝结的液滴附近,扩散泳移现象比较复杂。早在一百多年以前 Stefan 就提出,在蒸发或凝结表面附近必定存在介质的流体动力流对质粒施加 Stokes 阻力,其方向为离开蒸发面或

^① 接纳系数(Accommodation Coefficient)定义成同气溶胶质粒相碰并达到热力学平衡的空气分子与碰撞质粒表面的总分子数之比。

指向凝结面。在蒸发表面可形成类似于热泳作用在热体表面附近形成的无尘层。因为在蒸发或凝结面附近,存在着蒸汽分压梯度,为了维持表面附近的总压为常数,必定存在携带气体分压梯度,它与蒸汽分压梯度方向相反大小相等。即携带气体将扩散离开凝结面或移向蒸发面。这种携带气体的扩散既不能在液面(蒸发面)积累,又无携带气体源(凝结面),故必然存在一空气动力流,以补偿携带气流的扩散,此即 Stefan 流,它以空气动力学方式离开蒸发面和指向凝结面。

在大多数情况下,扩散泳移和 Stefan 流均作用于凝结、蒸发表面附近的质粒上。这两种力可以是同方向或反方向。若气体的分子量与水汽分子量相同时,则不存在扩散泳移,但 Stefan 流仍然维持。

Stefan 流的速度 U_s , 由携带气体扩散方程确定

$$U_s C_2 = D \frac{dC_2}{dx}$$

D 是气体中水汽的扩散系数, C 是携带气体浓度, 还可写成

$$U_s = \frac{D}{p_2} \frac{dp_2}{dx}$$

因 $dp_2/dx = dp_1/dx$, 故

$$U_s = - \frac{D}{p_2} \frac{dp_1}{dx}$$

p_1, p_2 为水汽和携带气体的分子压强。

在蒸发或凝结面附近的质粒, 虽大致以 Stefan 流的速度移动, 但仍受水汽和携带气体的扩散流的影响。Waldmann(1959)得到在二元互相扩散的混合气体中, 质粒的扩散泳移速度为

$$V'_D = - \frac{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}}{r_1 \sqrt{m_1} + r_2 \sqrt{m_2}} D \frac{dr_1}{dx} \quad (3.79)$$

m_1, m_2 分别为水汽和携带气体的分子质量, r_1, r_2 是水汽和携带气

体的摩尔份数(若 n_1, n_2 为水汽和携带气体的分子数浓度, 则 $r_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, r_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$)。说明质粒将沿较重的气体分子的扩散通量方向移动。

在凝结或蒸发面附近, 把 V'_D 叠加至 Stefan 流速度 U_s ,

$$V_D = U_s + V'_D = - \left[1 + \frac{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}}{r_1 \sqrt{m_1} + r_2 \sqrt{m_2}} r_2 \right] \frac{D}{p_2} \frac{dp_1}{dx}$$

$$= - \frac{\sqrt{m_1}}{r_1 \sqrt{m_1} + r_2 \sqrt{m_2}} \frac{D}{p_2} \frac{dp_1}{dx} \quad (3.80)$$

把水汽在空气中的扩散系数 ($P_2 = 990 \text{ hPa}, T = 20^\circ \text{C}, D = 0.24 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 代入, 得

$$V_D = - 1.9 \times 10^{-4} \frac{dp_1}{dx}$$

水汽压梯度以 $\text{hPa} \cdot \text{cm}^{-1}$ 表示。此值与 Goldsmith 等(1963)的实验结果的系数差, 在士5%以下。而且方程(3.79)也可用于质粒大于气体平均自由程 ($d_p > \lambda$) 的场合, 误差约9%。

蒸发或凝结同时具有热效应, 也可引起热力泳移, 但一般不太明显。实验表明热力泳移和扩散泳移具有可加性。冷凝的涤气计已广泛用作工业净气设备。在自然云中, 通过扩散泳移, 直接使质粒被云滴所俘获的效率甚低, 远低于布朗扩散的俘获效率。但自然云中常出现凝结—蒸发—凝结的多次循环过程, 此时扩散泳移使小质粒消失于云滴上的总效应就能显示出来。

§ 5 质粒的凝结增长和蒸发

气溶胶质粒一旦形成, 在与环境介质的相互作用中, 它们可通过凝结增长或蒸发消失, 主要取决于环境蒸汽压特征。其主要表现就是向着或来自气溶胶质粒的扩散过程, 可由(3.45)的扩散方程

来求解：

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n$$

由于环境蒸汽密度远小于质粒密度 ($\rho_v \ll \rho_l$)，故可假设稳态条件，即 $\partial n / \partial t = 0$ 。

1. 麦克斯韦通量

液滴的蒸发方程最早由麦克斯韦(Maxwell, 1877)导出。考虑最简单的半径为 r 的孤立液滴，置于介质中，离液滴甚远的环境蒸汽浓度为 n_∞ ，到达表面的所有分子都并合至液滴中，此时边界条件可写成

$$n(\infty, t) = n_\infty \quad (t > 0)$$

$$n(a, t) = 0 \quad (t > 0)$$

因而在稳态条件下，扩散方程的解为

$$n(l) = n_\infty \left(1 - \frac{r}{l} \right)$$

l 表示由滴中心测量的距离。由此说明相应于液滴之外所有半径处的蒸汽分子径向通量为常数，即 $-4\pi l^2 D \frac{\partial n}{\partial l}$ ，积分后得向内通量 Φ 为

$$\Phi = 4\pi r D n_\infty \quad (3.81)$$

此即麦克斯韦通量。

稳态问题的假设，实际上就是使质粒的生长速率与收集蒸汽分子的速度率相等，即

$$4\pi r^2 \rho_p \frac{dr}{dt} = 4\pi r D \rho_\infty$$

从而
$$r \frac{dr}{dt} = \frac{D}{\rho_p} \rho_\infty \quad (3.82)$$

这就意味着在稳态条件下，凝结增长或蒸发消失的液滴的表面积随时间线性增加或减小。质粒表面具有蒸汽压，此时蒸汽分子也可

以离开质粒表面,为此应改变边界条件 $n(r) = 0$ 。若质粒表面的平衡蒸汽浓度为 n_0 ,故向内的麦克斯韦净通量为 $4\pi r D(n_\infty - n_0)$,凝结增长方程可写成

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{D}{\rho_p} (\rho_\infty - \rho_0) \quad (3.83)$$

以蒸汽密度取代分子浓度使凝结增长公式简化,并使通量与质粒的质量增长率 (gs^{-1}) 相等。 ρ_0 为质粒的平衡蒸汽密度, ρ_∞ 为环境蒸汽密度。

凝结或蒸发引起的潜热释放或吸收,将直接影响液滴表面的温度和平平衡蒸汽压,此时必须考虑热扩散方程,并通过饱和蒸汽密度随温度的变化关系,把分子扩散和热扩散两方程联立。

$n(r)$ 的内边界条件为 $n(r) = n_s(T_0)$, T_0 为质粒的温度, $n_s(T_0)$ 为相应的饱和蒸汽分子数浓度,因而

$$\text{蒸汽通量} = 4\pi r D [n_\infty - n_s(T_0)]$$

$$\text{热通量} = 4\pi r K (T_\infty - T_0)$$

K 为空气的导热率,而质粒的温度满足

$$\frac{4}{3} \pi \rho_p r^3 n \frac{dT_0}{dt} = 4\pi r DL [n_\infty - n_s(T_0)] \\ + 4\pi r K [T_\infty - T_0]$$

L 为蒸发或凝结潜热。在稳态条件下 $dT_0/dt = 0$, 即潜热通量与感热通量平衡,故

$$T_0 = \frac{DL [n_\infty - n_s(T_0)]}{K} + T_\infty$$

由于平衡蒸汽分子浓度 n_0 随温度呈明显的非线性变化,只有对小的 $(T_0 - T_\infty)$ 值,才能进行近似处理,即

$$n_s(T_0) = n_s(T_\infty) + \beta (T_0 - T_\infty) n_s(T_\infty)$$

对纯水, β 由克劳修斯-克拉珀龙方程给出

$$\beta = \left\{ \frac{ML}{RT_\infty^2} - \frac{1}{T_\infty} \right\} \approx \frac{ML}{RT_\infty^2}$$

M 为水的分子量。上述线性化处理使温度差 $(T_0 - T_\infty)$ 有解析解,

从而浓度 $n_0(T_0)$ 也可分析求解, 最后得到以蒸汽密度表示的凝结增长的解析公式

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{D(\rho_\infty - \rho_E)}{\rho_p} \left(1 + \frac{DL^2\rho_\infty M}{KRT_\infty^2} \right)^{-1} \quad (3.84)$$

ρ_E 是在环境温度 T_∞ 时的饱和水汽密度, ρ_∞ 为环境水汽密度。凝结或蒸发时水滴内的温度变化效应, 与环境温度紧密相关。不同温度变化下的订正因子

$$F_c = 1 + \frac{DL^2\rho_\infty M}{KRT_\infty^2}$$

的值如表 3.5 所列。由表可见高温时的温度变化效应明显大于低温。

(3.84) 式与未计潜热的 (3.83) 式具有相同形式。考虑潜热作用仅对 rdr/dt 与 $(\rho_\infty - \rho_E)$ 间的比例因子有影响, (3.83) 式和 (3.84) 式这类形式的麦克斯韦解得到了广泛的应

表 3.5 温度差对订正因子的影响

温度差 (C)	订正因子 F_c
-20	1.15
-10	1.31
0	1.62
10	2.18
20	3.13
30	4.70

用, 并成为云物理、气溶胶形成、增长和聚合等领域中较复杂的量的计算的基础。考虑液滴的蒸发, 在稳态 (定常蒸发率和稳定的温度) 条件下, 液滴的温度可表示成

$$T_0 - T_\infty = \frac{DMLT}{RK} \left(\frac{\rho_\infty}{T_\infty} - \frac{\rho_0}{T_0} \right)$$

说明此时液滴的温度与液滴尺度无关。此方程即干湿表公式, 由它可计算湿球温度。因此只要根据给定的环境温度和相对湿度, 即可由湿度计算图估算湿球温度, 此温度就是稳定状态下蒸发液滴的温度。

2. 对麦克斯韦求解的修正

由麦克斯韦通量 $4\pi r D n_\infty$ 得到单位面积通量为 $D n_\infty / r$ 。它随

半径减小而增加,但扩散通量由分子运动引起,而单位时间通过单位面积的分子通量总是有限的。分子动力论得出,当分子浓度为 n 时,此通量为 $\bar{C}n$ [见(3.3)式]

$$\bar{C} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

由于凝结增长的液滴表面附近的分子浓度小于 n_{∞} ,显然当 $n_{\infty}D/r$ 变得与 $\bar{C}n_{\infty}$ 相当时,不可能保持这么大的扩散通量。由此可得一特征半径 D/\bar{C} ,当 $r \lesssim D/\bar{C}$ 时,必须对麦克斯韦通量进行修正。

Фукс(1959)对离液滴表面接近一分子平均自由程距离的扩散作了规定,考虑一半径为 $r + \Delta$ 的球壳,规定在 $l = r + \Delta$ 处的浓度为 n' ,使扩散通量等于动力学通量,在球壳内为动力学输送,即分子向内扩散至 $l = r + \Delta$ 处后,其移动方向不再发生变化, Δ 可表示成 $\Delta = \lambda[(m_1 + m_2)/m_1]^{1/2}$, λ 为携带气体的平均自由程, m_1 和 m_2 分别为单个气体分子和蒸汽分子的质量。碰撞到液滴表面的分子总数等于 $4\pi r^2 \bar{C} n'$,并假定其中的一部分 α (接纳系数)被截获(成为凝结相的一部分),此时净动力学通量为 $4\pi r^2 \bar{C} n' \alpha$ 。Фукс对纯水取 $\alpha = 0.034$,若水中含有杂质时其值更小。扩散通量由求解边界条件 $n(\infty) = n_{\infty}$ 和 $n(r + \Delta) = n'$ 的扩散方程而得。此稳定解仍为 $n(l) = A/l + B$,并由边界条件得出 $B = n_{\infty}$, $A = (r + \Delta)(n' - n_{\infty})$,在 $l = r + \Delta$ 处,向内的通量为 $-4\pi(l + \Delta)^2 DA(l + \Delta)^{-2}$ 或 $4\pi D(r + \Delta)(n_{\infty} - n')$ 。使此扩散通量等于动力学通量即可确定 n'

$$\begin{aligned} 4\pi D(r + \Delta)(n_{\infty} - n') &= 4\pi r^2 \bar{C} \alpha n' \\ n' [r^2 \bar{C} \alpha + D(r + \Delta)] &= D(r + \Delta) n_{\infty} \end{aligned}$$

$$n' = \frac{n_{\infty}}{1 + \frac{r^2 \bar{C} \alpha}{D(r + \Delta)}}$$

因此麦克斯韦通量修改成

$$\begin{aligned}\Phi &= 4\pi D(r + \Delta)n_{\infty} \left\{ 1 - \left[1 + \frac{r^2 \bar{C}\alpha}{D(r + \Delta)} \right]^{-1} \right\} \\ &= 4\pi Dn_{\infty} r \left[\frac{r}{r + \Delta} + \frac{D}{\bar{C}\alpha r} \right]^{-1}\end{aligned}\quad (3.85)$$

因而当 $r \lesssim \Delta$ 或 $r \lesssim D/\bar{C}\alpha$ 时, 麦克斯韦通量必须乘以订正因子 $[r/(r + \Delta) + D/\bar{C}\alpha r]$, 其中 $D/\bar{C}\alpha$ 为特征半径除以接纳系数 α , 它意味着特征半径随调节系数的减小而增大。在物理上它表示当许多碰撞液滴表面的分子弹离时, 要维持某一给定的扩散通量, 要求较大的动力学通量。应当指出只有当 $r < D/\bar{C}\alpha$ 时, 扩散通量亦即增长速率才同 α 成正比。若 $r \gg D/\bar{C}\alpha$, 则不完全接纳并不影响增长速率。

3. 运动液滴的凝结和蒸发

当液滴相对于周围介质运动时, 由于介质对液滴表面附近蒸汽分子的稀释作用, 液滴的蒸发率似应有变化。 Φ_{ykc} (1959) 对此问题从理论上进行分析并考察了实验资料, 认为对在斯托克斯区 ($Re > 1$) 液滴的蒸发来说, 液滴前半球面蒸发的增强刚好被后半球面蒸发的减弱所平衡, 整个蒸发率将不产生变化。

另外, 即使在很高的雷诺数情况下, 从液滴表面蒸发出来的分子移动很快, 类似于在真空中的蒸发。但对直径小于 $40\mu\text{m}$ 的液滴, 这种情况不会出现, 因为液滴相对于介质的移动总是处于低 Re 之下, 或说液滴迅速地减速至低 Re 之下。总之在考虑气溶胶的大多数凝结和蒸发的过程中, 液滴运动的影响可以忽略。

在云物理学中只有对 $r > 50\mu\text{m}$ 的大云滴和雨滴, 当其下落时才需考虑水滴运动对蒸发的影响, 此时可引入通风系数 $f_v (> 1)$ 进行订正。

第四章 气溶胶质粒群动力学

分散在空气介质中的气溶胶质粒群,相互之间并不是孤立的,它们会不断地相互作用,主要表现为因随机运动和外力作用引起的碰撞和粘附,由多个质粒聚合成的链状或絮状物促使质粒谱分布不断变化,造成气溶胶质量的转移和输送,表现为气溶胶的动力不稳定性,它对大气气溶胶的形成、演变及其物理效应具有至关重要的影响。由于质粒聚合过程受质粒的随机运动和受外力场的作用,表现为质粒数浓度和尺度随时间变化,其数学模型是非线性的高度复杂过程。本章仅考察一些具有实际意义的经简化处理的基本聚合过程,包括两球形质粒布朗聚合率的计算,流体中速度梯度和不同质粒沉降速率引起的聚合,以及质粒间作用力对质粒聚合的影响,最后综合讨论气溶胶质粒群动力聚合方程及其求解。

§ 1 布朗运动碰并

气溶胶质粒之间可因其布朗运动,产生碰撞和粘并,其碰撞概率是气溶胶质粒的形状和表面状态的复杂函数,还同空气的相对湿度以及其它蒸汽有关。由于碰撞动能很小,一般不会再分离,故通常认为粘并效率为1。单分散球形质粒的热聚合是最简单的一种气溶胶质粒聚合,由于仅考虑几个质粒通过热运动产生的聚合,其最终形成的聚合质粒与初始质粒在尺度上无明显差异。此过程的定量讨论在本世纪初已确立(Смолуховский, 1911),一直把它作为定义收集核概念的基础。

1. 单分散球形质粒的布朗聚合

若气溶胶质粒的浓度为 N_0 , 质粒半径 r_p , 先设想一质粒固定

于坐标原点,作为气溶胶质粒的汇,其它气溶胶质粒通过布朗运动与之相碰,此时球状吸收半径为 $2r_p$,在球对称条件下其它气溶胶质粒的连续扩散方程为

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 N}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial N}{\partial r} \right) \quad (4.1)$$

r 为从固定质粒中心测量的距离, D 为质粒的布朗扩散系数,初始和边界条件为

$$\left. \begin{aligned} N(r, 0) &= N_0 \\ N(r, t) &= N_0 \quad r \rightarrow \infty \\ N(2r_p, t) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

实际即假定固定质粒为完全吸收体,方程(4.1)的解为

$$\begin{aligned} N(r, t) &= N_0 \left[1 - \frac{2r_p}{r} + \frac{4r_p}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-2r_p}{\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] \\ &= N_0 \left[1 - \frac{2r_p}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r-2r_p}{\sqrt{Dt}} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.3)$$

扩散通量表示成 $J = -D \cdot \partial N / \partial r$,故相应的球面通量为 $\Phi = 4\pi r^2 D \cdot \partial N / \partial r$,把(4.3)式的结果代入,在吸收球 $r = 2r_p$ 表面

$$\Phi = 16\pi r_p^2 D \left(\frac{\partial N}{\partial r} \right)_{r=2r_p}$$

则在 dt 时段内,到达固定质粒表面的质粒数,

$$\Phi dt = 8\pi r_p^2 D N_0 \left(1 + \frac{2r_p}{\sqrt{\pi Dt}} \right) dt \quad (4.4)$$

由此可以看出,开始时碰撞率很高,但当 $2r_p / (\pi Dt)^{1/2} \ll 1$ 时,碰撞率趋于稳定值 $8\pi r_p^2 D N_0$ 。其物理意义为 $t = 0$ 时,其它质粒刚好在吸收质粒附近,迅速产生碰撞,随后附近的质粒与之聚合或扩散远离,聚合率逐渐趋于其稳定状态。 $4r_p^2 / \pi D$ 为质粒通过扩散走过气溶胶直径距离的特征时间,其值很小,例如 $r_p = 0.1 \mu\text{m}$ 时,特征时间约 10^{-5}s ,对 $r_p \leq 1 \mu\text{m}$ 时,特征时间约 10^{-2}s 。

若原设想固定于坐标原点的质粒也作布朗运动,并相对于其

它质粒产生扩散,则此时必须考虑该质粒的扩散对聚合的效应。下面先确定联合扩散系数 D_{12} ,此时形式上可取原固定质粒为 r_p ,其它质粒为 r_{p_2} , dt 时段内它们经历的位移为 \overline{dr}_1 和 \overline{dr}_2 ,则它们之间的平均平方相对位移为

$$\begin{aligned}\langle |\overline{dr}_1 - \overline{dr}_2|^2 \rangle &= \langle dr_1^2 \rangle + \langle dr_2^2 \rangle - 2\langle \overline{dr}_1 \cdot \overline{dr}_2 \rangle \\ &= \langle dr_1^2 \rangle + \langle dr_2^2 \rangle\end{aligned}$$

由扩散系数(3.46)式

$$\langle |\overline{dr}_1 - \overline{dr}_2|^2 \rangle = 2D_{12}dt$$

而两单个质粒的布朗扩散系数为 $\langle dr_1^2 \rangle = 2\tilde{D}_1dt$, $\langle dr_2^2 \rangle = 2D_2dt$,故

$$D_{12} = D_1 + D_2 = 2D \quad (4.5)$$

此时在 dt 时段内互相扩散位移质粒的碰撞为

$$16\pi r_p D N_0 \left(1 + \frac{2r_p}{\sqrt{\pi D t}} \right) dt$$

同时若每一对质粒碰撞一次,则总碰撞次数仅 $N_0/2$ 。因此 dt 时段内单位体积碰撞次数应为

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N_0}{2} \pi r_p D N^2 \left(1 + \frac{2r_p}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (4.6)$$

上式右端括号中的第二项,比1小得多,可忽略,取 $\xi = 2r_p / \sqrt{\pi D}$ 。它表示起始时气溶胶质粒贴近固定质粒的可能性,不同尺度质粒的 ξ 计算值如表 4.1 所示,当 ξ 可被忽略时,气溶胶浓度变化率趋于定常,该项的作用就是使聚合率增加。

表4.1 $\xi = 2r_p / \sqrt{\pi D}$ 的计算值

$2r_p (\mu\text{m})$	0.01	0.05	0.1	0.5	1	5	10
ξ	2.39×10^{-5}	5.67×10^{-4}	2.12×10^{-3}	3.54×10^{-2}	0.107	1.28	3.65

我们可定义一收集核常数 K_0 ,即

$$K_0 = 16\pi r_p D = \frac{8}{3} \frac{kT}{\eta} C_c \quad (4.7)$$

对不是太小的气溶胶质粒, K_0 与质粒尺度无关,它表示气溶胶质

粒的聚合特征。代入(4.6)式,略去右端第二项,可得聚合方程的常用形式

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{K_0}{2}N^2 \quad (4.8)$$

对(4.8)式取积分,可得

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = \frac{K_0 t}{2} \quad (4.9)$$

方程(4.9)表明在聚合过程中,质粒数的倒数是时间的线性函数,其斜率决定于聚合常数。实验资料表明无论是单分散或多分散气溶胶,在聚合初期都遵从上述规律。

2. 两不同尺度质粒的布朗聚合

类似于单分散质粒之间的布朗聚合,此时 $2D$ 代之以 $(D_1 + D_2)$, $2r_p$ 代之以 $(r_{p_1} + r_{p_2})$, 故收集核函数变成

$$K_{12} = 4\pi(r_{p_1} + r_{p_2})(D_1 + D_2) \quad (4.10)$$

在连续介质条件下,布朗扩散由 Stokes-Einstein 公式 $D_i = 2kT/(3\pi\eta r_{p_i})$ 给定,此时

$$K_{12} = \frac{8kT}{3\eta}(r_{p_1} + r_{p_2})\left(\frac{1}{r_{p_1}} + \frac{1}{r_{p_2}}\right) \quad (4.11)$$

还可以表示成质粒的体积 v ,

$$K_{12} = \frac{8kT}{3\eta}\left(v_1^{\frac{1}{3}} + v_2^{\frac{1}{3}}\right)\left(\frac{1}{v_1^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{v_2^{\frac{1}{3}}}\right) \quad (4.12)$$

当扩散的气溶胶质粒的表观平均自由程与吸收质粒的半径可以比拟时,必须考虑吸收质粒表面的边界条件对表面附近的扩散特征引入订正。其基本思路是在吸收质粒表面附近,对浓度跃变采取通量匹配的方法,把订正系数 β 表示成 K_0 数的函数,如 $K_{12} = 4\pi(r_{p_1} + r_{p_2})(D_1 + D_2)\beta$ 。实际的气溶胶质粒的聚合并非理想的球形,有些可构成链状聚合,此时不规则形状常使聚合增强,因质粒常趋于沉积在不规则形状的突出部位。当然也应考虑不规则

的质粒因其迁移率减小,也可使碰撞机会减少。

图4.1表示 K_{12} 随 d_{p_1} 和 d_{p_2} 在 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内的变化关系。图中所采用的扩散系数已包含 Cunningham 滑动订正 (Phillips, 1975), 并应用 Φ_{ykc} 的非连续订正因子。最小收集核函数出现于相同尺度的质粒。而且作为连续介质 ($d_p > 1 \mu\text{m}$), 其相同尺度质粒的收集核与质粒尺度无关, 即

$$K_{12} = \frac{8kT}{3\eta} \quad (4.13)$$

考虑自由分子区 ($d_p < 0.01 \mu\text{m}$), 相同尺度质粒的收集核表现为与质粒尺度有一定相关, 即

$$K_{12} = 4 \left(\frac{6kT}{\rho_p} \right)^{\frac{1}{2}} d_p^{\frac{1}{2}} \quad (4.14)$$

等尺度质粒间的最大收集核出现于 $d_p = 0.02 \mu\text{m}$, 它表现为质粒的迁移率和碰撞截面随质粒尺度变化的平衡关系。尺度不等的质粒间的收集核总是比相等尺度质粒间的大。这是因为若原先尺度相等, 当其中之一通过聚合尺度增大, 则其截面按 d_p^2 增大, 而布朗扩散系数随 d_p 变化。

3. 多分散质粒的布朗聚合

多分散质粒的布朗聚合, 按上述类似的方式处理就很复杂。若只考虑质粒的浓度变化 dN/dx , 则可将所有的聚合系数组合成以

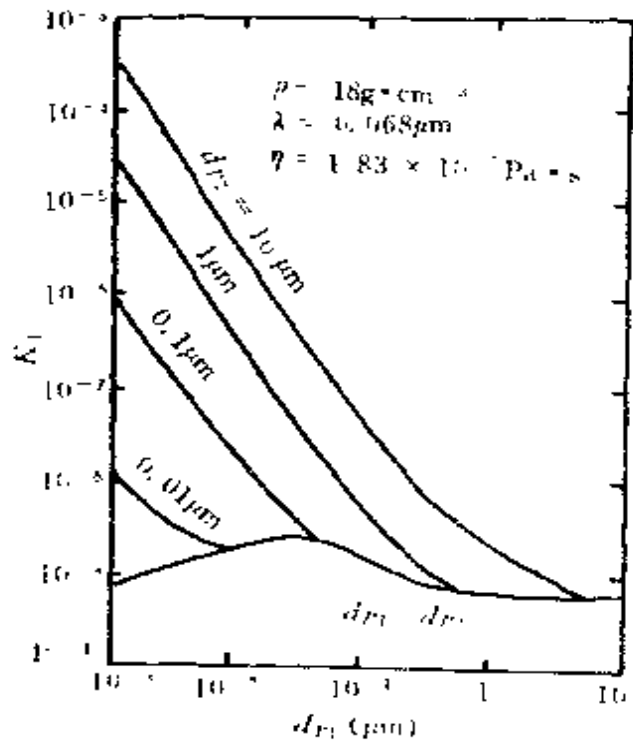


图4.1 布朗聚合的收集核函数 K_{12} 随 d_{p_1} 和 d_{p_2} 的变化

平均值 $\overline{d_p}$ 、 $\overline{1/d_p}$ 和 $\overline{1/d_p^2}$ 表示的收集核系数 K' , 即

$$K' = \frac{4kT}{3\eta} \left[1 + \overline{d_p}(\overline{1/d_p}) + C_c \lambda (\overline{1/d_p}) + C_c \lambda \overline{d_p} (\overline{1/d_p^2}) \right] \quad (4.15)$$

其中 λ 为空气分子平均自由程, K' 值可直接应用于(4.8)式中。当气溶胶质粒的初始分布呈对数正态型时, K' 可用质粒的几何平均直径 d_{gm} 和几何标准偏差 σ_{gm} 表示, 即

$$K' = \frac{4kT}{3\eta} \left[1 + \exp(\ln^2 \sigma_{gm}) + \frac{2C_c \lambda}{d_{gm}} \exp\left(\frac{1}{2} \ln^2 \sigma_{gm}\right) + \frac{2C_c \lambda}{d_{gm}} \exp\left(\frac{5}{2} \ln^2 \sigma_{gm}\right) \right] \quad (4.16)$$

表4.2列出了不同 d_{gm} 和 σ_{gm} 相应的 K' 。由表可见随着质粒分散度的增强, 收集核函数变得很大, 这说明多分散性愈强, 聚合作用愈明显, 尤其是对较小质粒的聚合作用更为显著。由于单分散质粒通过聚合形成多分散分布, 故产生聚合的气溶胶其聚合系数并非常数, 进而说明简单的聚合理论在具体应用中受到了很大限制。

表4.2 不同分散度气溶胶的聚合系数 ($\times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

$d_{gm} (\mu\text{m})$	σ_{gm}			
	1.0	1.5	2.0	2.5
0.02	53.20	67.80	116.40	238.80
0.04	29.60	37.10	62.10	124.30
0.10	15.40	18.70	29.50	55.60
0.20	10.60	12.60	18.60	32.70
0.40	8.23	9.49	13.10	21.20
1.00	6.84	7.65	9.88	14.30
2.00	6.37	7.03	8.79	12.10
4.00	6.13	6.74	8.25	10.90
10.00	5.99	6.54	7.93	10.20

§ 2 层流切变和湍流中的聚合

1. 层流切变聚合

当空气中存在速度梯度时,可产生空气间的相对运动,从而引起气溶胶质粒间的聚合。为了说明切变聚合的基本作用原理和概量,下面介绍最简单的流型模式,忽略贴近质粒时流线的弯曲和布朗扩散。

把流动方向取为 z 轴,质粒 1 位于坐标原点(图 4.2),质粒 2 因速度梯度作用被质粒 1 聚合。速度切变出现于 x 轴方向,速度梯度 Γ 为常数。把质粒 1 取作半径为 $r_{p_1} + r_{p_2}$ 的静止吸附球面, r_{p_1} 、 r_{p_2} 分别为质粒 1、2 的半径。质粒 2 相对于质粒 1 的流速等于

$$\vec{u} = \Gamma x \hat{e}_x,$$

$$|\vec{u}| = \Gamma (r_{p_1} + r_{p_2}) \sin \theta$$

相对于质粒 1 的质粒通量密度矢量为

$$\vec{J} = n_2 \Gamma x \hat{e}_x, \quad r > r_{p_1} + r_{p_2}$$

n_2 为质粒 2 的浓度。单位时间内到达坐标 x 与 $x + dx$ 之间球层表面上的质粒数为

$$dJ_{LS} = \vec{n}_2 \cdot \vec{u} [2(r_{p_1} + r_{p_2}) \cos \theta] dx$$

因 $dx = (r_{p_1} + r_{p_2}) \cos \theta d\theta$, 故

$$dJ_{LS} = 2n_2 \Gamma (r_{p_1} + r_{p_2})^2 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta$$

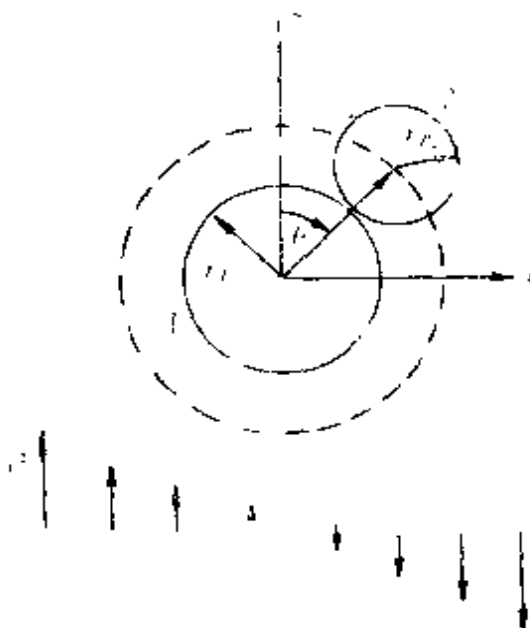


图 4.2 层流切变聚合示意

因而到达吸附球面的质粒总数(从上、下两个方向)等于

$$\begin{aligned}\Phi_{LS} &= 4\Gamma n_2(\infty)(r_{p_1} + r_{p_2}) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\theta \sin\theta d\theta \\ &= \frac{4}{3}\Gamma n_2(\infty)(r_{p_1} + r_{p_2})^3\end{aligned}\quad (4.17)$$

因而对层流切变的收集核函数 K_{LS} 可表示成 $\Phi_{LS}/n_2(\infty)$, 即

$$K_{LS}(r_{p_1}, r_{p_2}) = \frac{4}{3}\Gamma(r_{p_1} + r_{p_2})^3 \quad (4.18)$$

(4.18)式夸大了实际层流切变收集率的作用。因为空气的粘性常促使质粒之间的相对速度减小,使质粒的碰撞截面低于几何截面,而且还应计及质粒附近流线的弯曲效应。但是通过对两个半径为 $60\sim 70\mu\text{m}$ 的玻璃球在重粘性流中,当速度梯度为 $\Gamma = 0.4\sim 0.8/\text{s}$ 条件下相接触的试验表明,收集率与(4.18)式所算得的价值基本一致。原因可能是在梯度流中球体的旋转有利于聚合,它抵消了流线的弯曲效应。

层流切变与布朗聚合的相对强度可通过下列比率来表示,在连续区对单分散气溶胶,布朗扩散的收集核 $K_B = K_0$, 则

$$\frac{K_{LS}(r_p, r_p)}{K_B(r_p, r_p)} = \frac{\Gamma\eta}{2kT}d_p^3 \quad (4.19)$$

由此可见为使这两种聚合过程可以比拟,对较小的质粒来说,要求切变很强,例如为使比率为1, $r_p = 0.1\mu\text{m}$, 要求 $\Gamma \approx 10^6\text{s}^{-1}$; $r_p = 1.0\mu\text{m}$, $\Gamma \approx 60\text{s}^{-1}$; $r_p = 10\mu\text{m}$, $\Gamma \approx 6 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$ 。故只有对半径大于几微米的质粒,层流切变聚合才显得比较重要。

由于大气常处于湍流状态,因而在考虑切变引起的气溶胶的聚合中,必须同时考虑湍流切变作用。而且因切变聚合过程中,质粒之间相互作用的距离和时间尺度都很短,故在聚合过程中有关定常切变的假设一般不会引起明显误差。

2. 湍流切变聚合

湍流场中由速度梯度引起相对运动而碰撞,就像上述层流切

变那样,困难在于如何分析湍流场中合适的速度梯度。由于涉及湍流的理论比较复杂,这里仅从量纲分析角度对湍流尺度特征及如何应用于分析湍流聚合作用作一概要介绍。

大气湍流的基本特征,可用一无规则涡度场概念来描述,其定性的图像表现为各种尺度涡旋的一种分布。最大的涡旋其特征尺度 L 和特征脉动速度 Δu , 与表征整个气流的尺度和速度具有相同量级,相应的雷诺数 $R_{e,L} = \frac{\rho \Delta u L}{\eta}$ 非常大,这就表明粘性对大涡旋的动力学无影响。

最大涡旋包容了气流的主要动能,通过非线性分裂过程,把能量转移到较小尺度的涡旋,直至最终转移至最小运动尺度的分子粘性,动能耗散为热能,形成了能量的逐级耗散。应用量纲分析方法可获得一些有意义的启示,而且其精确程度不会低于一个量级的范围。实际上也不可能对湍流进行精确的动力学讨论。

大气中单位质量的动能耗散率 ϵ , 主要由最大涡旋的分裂比率来决定,其中分子粘性的作用可以忽略。因此有理由认为 ϵ 不会是 η 的函数,相反可考虑把 ϵ 看成是大尺度流动的各物理参量的函数,它们是 L 、 Δu 和空气密度 ρ_a , 根据量纲一致原理,

$$\epsilon \approx \frac{\Delta u^3}{L} \quad (4.20)$$

已发现 ϵ 同 $R_{e,L}$ 的函数关系比较弱,也说明 ϵ 与 η 关系不大。

最大涡旋的动能损失的特征时间可取为 $L/\Delta u$, 意即通过一次分裂循环过程,最大涡旋丧失了大部分的能量。另一方面对大涡旋通过扩散衰变的特征时间取为 $\rho_a L^2/\eta$, 两个特征时间的比率,即能量转移的时间尺度与扩散耗损的时间尺度之比为 $\rho_a \Delta u L/\eta = R_{e,L} \gg 1$, 此结果与上述假设是一致的,意即大涡旋的粘性耗损并不重要。

下面我们引入涡动雷诺数的概念

$$Re_\lambda \approx \frac{\rho_a v_\lambda \lambda}{\eta} \quad (4.21)$$

其中 λ, v_λ 分别表示涡动特征尺度和脉动速度, 而且再考虑满足 $Re_\lambda \gg 1$, 同时 $\lambda \ll L$ 两个条件的涡动。由于 $Re_\lambda \gg 1$, 显然可认为这种尺度的流动也与粘性无关。但当考虑到 $\lambda \ll L$ 时, 又必须附加新的条件, 即该流动与 L 和 Δu 均无关, 但仍与作为 L 和 Δu 的函数 ϵ 有关, 这就意味着尺度 $\lambda \ll L$ 的湍流是各向同性的。于是脉动速度 v_λ 仅决定于 λ, ρ 和 ϵ 。由量纲分析可得

$$v_\lambda \approx (\epsilon_\lambda)^{\frac{1}{3}} \approx \left(\frac{\lambda}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \Delta u \quad (4.22)$$

根据(4.21)和(4.22)式, 还可得到

$$Re_{\epsilon, \lambda} = \frac{\rho_\lambda \epsilon^{\frac{1}{3}} \lambda^{\frac{4}{3}}}{\eta} \quad (4.23)$$

假设 λ_0 表示粘性变得比较重要的涡旋尺度, 即 $Re_{\epsilon, \lambda_0} \approx 1$, 故 λ_0 可从(4.23)式估算, 如

$$\lambda_0 \approx \left(\frac{\eta^3}{\epsilon \rho_\lambda^3} \right)^{\frac{1}{4}} \equiv \lambda_K \quad (4.24)$$

上式中 λ_K 称为科尔莫哥罗夫(Колмогорова)微尺度, 若假设决定小尺度运动的参数包括 ρ, ϵ 和 η , 也可由量纲分析直接确定 λ_K 。用同样的方法可得“科尔莫哥罗夫时间微尺度”和“科尔莫哥罗夫速度微尺度”, 即

$$\tau_K \equiv \left(\frac{\eta}{\rho_\lambda \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.25)$$

$$v_K \equiv \left(\frac{\eta \epsilon}{\rho_\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\lambda_K}{\tau_K} \quad (4.26)$$

于是大小涡旋的长度、时间和速度的相对尺度易于用平均流动的雷诺数的函数来决定, 如

$$\frac{\lambda_K}{L} \approx Re, L^{-\frac{3}{4}}, \quad \frac{\tau_K}{L} \approx Re, L^{-\frac{1}{2}}, \quad \frac{v_K}{\Delta u} \approx Re, L^{-\frac{1}{4}}$$

从定性上考虑, 上述这些关系得到了实验上的证实, 即随着雷诺数

的增加,湍流的小尺度结构更加精细了。同时也表明在“惯性副区($\lambda_K \ll \lambda \ll L$)”的涡旋,有关各向同性湍流的假设随着 Re, L 的增大更有效了。

在含云空气中测得的 ϵ 值的范围为 $3 \lesssim \epsilon \lesssim 114 \text{cm}^2 \text{s}^{-3}$ (Ackermann, 1967)。对晴空大气来说, ϵ 同上述范围的下限接近,因此由(4.24)式可知,在对流层中,典型的 λ 值的变化范围为 $8 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1} \text{cm}$,这就说明几乎所有的气溶胶质粒都远小于科尔莫哥罗夫微尺度。

由于气溶胶的尺度 $\ll \lambda_K$,即切变运动的尺度 $\lambda < \lambda_K$,故这种运动必然受粘性的强烈作用。仿照(4.18)式,为了确定湍流切变的收集核函数,首先必须估算 $\lambda < \lambda_K$ 的速度梯度。对于这种运动尺度,由脉动速度所引起的流动变化相对来说比较光滑。为此可把脉动速度按 λ 的幂级数展开,只保留线性项,即 $v_x \approx c\lambda$, c 为常数,这样的处理方式也应该适用于 $\lambda \leq \lambda_K$,所以可取 $v_K \approx c\lambda_K$ 或 $v_x/\lambda \approx v_K/\lambda_K = 1/\tau_K = (\rho_a \epsilon / \eta)^{1/2}$ 。最后的表达式就是湍流切变率特征值的一种恰当的表述。类似于(4.18)式,我们可以估计湍流切变的收集核函数为

$$K_{TS}(r_{p_1}, r_{p_2}) \approx (r_{p_1} + r_{p_2})^3 \left(\frac{\rho_a \epsilon}{\eta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.27a)$$

必须指出,上述结果也可从量纲分析获得,因为已知 K_{TS} 的量纲为(长度)³(时间)⁻¹,此时只要假设湍流切变过程的特征长度就是几何碰撞距离 $r_{p_1} + r_{p_2}$,同时考虑 $\lambda \lesssim \lambda_K$ 的流动其特征时间尺度即 τ_K ,从而可得如(4.27a)式的关系。Saffmann 和 Turner(1956)由周密的模式试验计算所得的系数为

$$K_{TS}(r_{p_1}, r_{p_2}) = \left(\frac{8\pi^2 \epsilon \rho_a}{15\eta} \right)^{\frac{1}{2}} (r_{p_1} + r_{p_2})^3 \quad (4.27b)$$

前述 ϵ 的测定值范围就是参考相应的湍流切变率 τ_K^{-1} 的变化范围从 4s^{-1} 到 28s^{-1} 而确定的。

在连续区单分散气溶胶中,湍流切变聚合和布朗聚合的相对

大小由下列比率表示

$$\frac{K_{TS}}{K_B} = \pi \left(\frac{24}{5} \eta \epsilon \rho_a \right)^{\frac{1}{2}} \frac{r_p^3}{kT} \quad (4.28)$$

若取 τ_K^{-1} 为 $10s^{-1}$ 的量级, 则布朗扩散聚合与湍流切变聚合的交叉控制区通常发生在几微米尺度的质粒上, 对 $d_p = 5\mu m$ 的质粒, 上述比率等于1。

3. 湍流惯性聚合

湍流运动中还存在另一种聚合模式, 它不同于湍流切变聚合。当质粒具有相对于空气介质的运动时, 因其惯性不同于空气, 而质粒的惯性又决定于其尺度(质量), 故对不同尺度的质粒, 其运动惯性不同, 在湍流场中可导致尺度质量不等的质粒之间产生相对速度从而引起聚合。涡动尺度 λ_K 的特征加速度 a_K 为

$$a_K = \frac{v_K^2}{\lambda_K} = \frac{\epsilon^{\frac{3}{4}} \rho_a^{\frac{1}{4}}}{\eta^{\frac{1}{4}}} \quad (4.29)$$

气溶胶质粒的尺度一般比湍流微尺度小一个量级, 即 $\lambda < \lambda_K$ 。根据关系 $v_\lambda/\lambda \approx v_K/\lambda_K$, 我们发现其相应的加速度为 $v_\lambda^2/\lambda \approx (\lambda/\lambda_K)(v_K^2/\lambda_K) < a_K$ 。同时由(4.22)式, 若考虑 $\lambda > \lambda_K$ 时, 相应的涡动加速度将随 $\lambda^{-1/3}$ 而衰减, 因此可认为(4.29)式提供了对尺度小于 λ_K 的质粒所经受的最大湍流加速度的可靠估计值。

对于 $r_p < 10\mu m$ 的质粒, 按斯托克斯定律, 其粘性弛豫时间 $\tau_v = m_p/(6\pi r_p \eta)$ [见(3.28)式] 通常比 τ_K 至少小两个量级, 因而我们可以估计因局地湍流加速度引起的速度 v' 值, 此时假定 a_K 在该时段内不变, 对半径为 r_p 质量为 m_p 的质粒来说

$$v' = a_K \tau_v = \frac{m_p a_K}{6\pi r_p \eta} \quad (4.30)$$

于是对非常贴近的一对半径为 r_{p_1} 和 r_{p_2} 的质粒 ($r_{p_1} > r_{p_2}$), 分隔距离小于 λ_K (因而两质粒受到相同的加速度作用), 因惯性作用而引起的相对速度为 $(\tau_{r_{p_1}} - \tau_{r_{p_2}}) a_K$, 我们取几何碰撞截面为 $\pi(r_{p_1} +$

r_{p_2}) 则湍流惯性聚合过程的收集核函数为

$$\begin{aligned} K_{TI}(r_{p_1}, r_{p_2}) &\approx \pi(r_{p_1} + r_{p_2})^2 (\tau_{r_{p_1}} - \tau_{r_{p_2}}) a_K \\ &= \pi(r_{p_1} + r_{p_2})^2 (\tau_{r_{p_1}} - \tau_{r_{p_2}}) \varepsilon^{\frac{3}{4}} \rho_a^{\frac{1}{2}} \eta^{-\frac{1}{4}} \quad (4.31) \end{aligned}$$

上述关系由 Левич(1954)得到, Saffmann 和 Turner(1956)也获得类似的结果, 所不同的是上式中的 π 代之以数值因子 5.7。

两种湍流聚合过程的相对强度由下列比率给出

$$\frac{K_{TI}}{K_{TS}} \approx \frac{\rho_p(r_{p_1} - r_{p_2})}{2\rho_a\lambda_K} \approx \frac{10^3(r_{p_1} - r_{p_2})}{\lambda_K} \quad (4.32)$$

其中出现 $(r_{p_1} - r_{p_2})$ 因子, 说明只有质粒尺度差异较大时, 才能出现湍流惯性聚合, 而且只有当质粒尺度比较小时, 即在 $r_p \approx 10^{-3}\lambda_K$ 条件下, 上述两种聚合过程才可比拟, 相应于 $r = 0.1\mu\text{m}$, $\varepsilon = 5\text{cm}^2\text{s}^{-3}$ 和 $r = 1\mu\text{m}$, $\varepsilon = 10^4\text{cm}^2\text{s}^{-3}$ 。说明对较大的质粒, 以湍流惯性聚合过程为主。

§ 3 重力沉降聚合

在重力作用下, 气溶胶质粒将以末速度沉降, 此时因不同尺度质粒的下落末速不同而产生相对运动, 从而产生聚合。对重力聚合就不能像前一节那样忽略粘性和流体动力的作用。对 $r_p < 1\mu\text{m}$ 的质粒, 因粘性和流体动力作用, 其有效碰撞截面将比几何截面小约一个量级以上。

第三章对气溶胶质粒重力沉降中质粒与空气相互作用进行了充分的考虑, 包括对斯托克斯流型的滑动订正。然而这类处理太复杂。为了说明质粒之间粘性作用的基本特征, 我们可从比较简单的模式出发进行讨论。

1. Фукс-Friedlander 简化模式

Фукс(1951)和 Friedlander(1957)作下列简化假设: ①限于讨

论斯托克斯流型；②小质粒在大质粒附近的运动相当于围绕孤立大质粒的空气绕流运动。后一假设意指半径为 r_{p_2} 的小质粒相对于半径为 r_{p_1} 的大质粒的运动速度取为 $\vec{V}_{T,2} - \vec{U}_{T,1}(\vec{r})$ ，其中 $\vec{V}_{T,2}$ 为小质粒在孤立状态下的下落末速，而 $\vec{U}_{T,1}(\vec{r})$ 为斯托克斯速度场，表示大质粒以孤立状态下的下落末速所产生的速度场。把大质粒中心取作坐标原点，位于 \vec{r} 的小质粒中心所感应的速度即为该速度场的值。

因此相对于 r_{p_1} 质粒， r_{p_2} 质粒的通量密度可表示成

$$\vec{j} = [\vec{V}_{T,2} - \vec{U}_{T,1}(\vec{r})]n_2 \quad (4.33)$$

n_2 表示质粒 r_{p_2} 的浓度。这种流动沿 z 轴正方向通过 r_{p_1} 质粒时， r_{p_1} 质粒收集率由正的流量 Φ_{GS} 给出，即通量密度 \vec{j} 进入中心位于原点，半径为 $(r_{p_1} + r_{p_2})$ 的下半球 ($z \leq 0$) 体积的量

$$\Phi_{GS} = - \int_{Sh} \vec{j} \cdot d\vec{s} = n_2 \int_{Sh} \vec{U}_{T,1}(\vec{r}) \cdot d\vec{s} - n_2 V_{T,2} \int_{Sh} \hat{e}_2 \cdot d\vec{s} \quad (4.34)$$

Sh 表示下半球而，上式右端第二项即 $-\pi(r_{p_1} + r_{p_2})^2 n_2 V_{T,2}$ ，右端第一项表示沿流线的绕流运动，可以用斯托克斯流函数 Ψ_s 来求出 (Pruppacher and Klett, 1978)，即

$$\Psi_s = \frac{U_{T,1} r^2 \sin\theta}{2} \left(1 + \frac{3r_{p_1}}{2r} + \frac{r_{p_1}^3}{2r^3} \right) \quad (4.35)$$

其中 $U_{T,1}$ 为质粒 r_{p_1} 的末速度， θ 是 \vec{r} 与正 z 轴之间的极角，当 $\theta = \pi/2$ 时，进入离原点距离 $(r_{p_1} + r_{p_2})$ 范围内的流线，位于远离原点上游距离 δ 处，由(4.35)式可得

$$\delta^2 = (r_{p_1} + r_{p_2})^2 \left[1 - \frac{3r_{p_1}}{2(r_{p_1} + r_{p_2})} \right] + \left[\frac{r_{p_1}^3}{2(r_{p_1} + r_{p_2})^3} \right]$$

根据同样的流体不可压缩性的推理， $\int_{Sh} \vec{U}_{T,1}(\vec{r}) \cdot d\vec{s} = \pi U_{T,1} \delta^2$ ，故(4.34)式中 Φ_{GS} 的第一项为

$$\pi n_2 U_{T,1} (r_{p_1} + r_{p_2})^2 \left[1 - \frac{3r_{p_1}}{2(r_{p_1} + r_{p_2})} \right] + \left[\frac{r_{p_1}^3}{2(r_{p_1} + r_{p_2})^3} \right]$$

它表示由直接截取作用产生的粘附率。把 Φ_{GS} 中的两项合并在一起,并把相应的重力收集核表示成 K_{GS} ,最后可得

$$K_{GS}(r_{p_1}, r_{p_2}) = \pi G(1+p)^2 r^4 \times \left[1 - \frac{3}{2(1+p)} + \frac{1}{2(1+p)^3} - p^2 \right] \quad (4.36)$$

其中 $G = (2g/9\eta)(\rho_p - \rho_c)(1 + A\lambda/d_p)$, 比率 $p = r_{p_2}/r_{p_1}$, (对 $r_{p_1} > r_{p_2}$, 则 $p < 1$)。

因简化假设②隐含重叠拼图方法,即两球相互作用可通过把孤立球绕流理论叠合方法求解。显然(4.36)式只在 $p \ll 1$ 的条件下才有意义,故在上述限制条件下,(4.36)式简化成

$$K_{GS} \underset{p \ll 1}{=} \frac{\pi}{2} Gr_{p_1}^4 p^2 = \frac{\pi}{2} r_{p_2}^2 U_{r,1} \quad (4.37)$$

上式表明对很小的质粒,收集率等于零。当然这一结论并非很严格,因为尚未同时考虑布朗运动的作用。当 $r_{p_2} \rightarrow 0$ 时,小质粒布朗运动的效应将愈来愈明显。同样当 $r_{p_2} \rightarrow r_{p_1}$ 时, K_{GS} 也应为零。因为在这种条件下,它们的斯托克斯末速度相等。为了确定 K_{GS} 的近似关系,以便正确地模拟当 p 趋于零和 1 时的特征, Friedlander (1965)把(4.37)式取成如下普遍的形式

$$K_{GS}(r_{p_1}, r_{p_2}) = \frac{\pi}{2} Gr_{p_1}^4 p^2 (1 - p^2) = \frac{\pi}{2} r_{p_2}^2 (U_{r,1} - V_{r,2}) \quad (4.38)$$

很明显,若不考虑当质粒互相接近时产生的流体动力偏转,此时收集效率直接由质粒互相接近时的相对速度和几何碰撞截面来决定。

2. 碰撞效率

常用碰撞效率 $E = E(r_{p_1}, r_{p_2})$ 来描述空气动力偏转对收集效率的影响,把 $E(r_{p_1}, r_{p_2})$ 定义成一对互相作用的质粒,其实际碰撞截面同几何截面之比,于是一般可把 K_{GS} 写成下列形式

$$K_{GS}(r_{p_1}, r_{p_2}) = \pi(r_{p_1} + r_{p_2})^2 E(r_{p_1}, r_{p_2}) (U_{T,1} - V_{T,2}) \quad (4.39)$$

比较(4.39)与(4.38)两方程,可得到

$$E(r_{p_1}, r_{p_2}) = \frac{p^2}{2(1+p)^2} \quad (4.40)$$

此即 Фукс 和 Friedlander 模式的碰撞效率。表4.3的比较表明,上述简化模式的结果同比较复杂的计算值相当一致。对 $r_p \leq 10\mu\text{m}$ 的质粒,重力聚合的有效碰撞截面一般小于几何截面的3%。

有鉴于此,必须指出我们在讨论层流切变、湍流切变和湍流惯性等作用产生的质粒聚合时都假设 $E = 1$ 。其中对湍流惯性聚合来说,它与重力碰撞模式非常相似,差别在于质

表4.3 $r_p < 10\mu\text{m}$ 球形质粒的碰撞效率的比较

p	$E[(4.40)\text{式}]$	$E(\text{Davis, 1972})$
0.2	1.4×10^{-2}	1.5×10^{-2}
0.4	4.1×10^{-2}	2.7×10^{-2}
0.6	7.9×10^{-2}	3.4×10^{-2}
0.8	9.9×10^{-2}	3.4×10^{-2}

粒之间的相对速度源自定常加速度场所引起的末速度差,而并非重力沉降那样的常数 g 。但在推导(4.40)式时,已明确只有在 $\tau_r \ll \tau_K$ 的意义下,才能把 a_K 当作常数处理。除了 τ_r 外,还存在着表示流体动力相互作用的特征时间尺度问题,假如该特征时间也远小于 τ_K ,则湍流惯性模式与重力沉降模式就完全相当,此时在考虑湍流惯性聚合过程中也必须应用表4.3给出的 E 值。

如何估计空气动力相互作用的时间尺度 t_i 呢?我们可考虑取一些具有代表性的质粒间的相互作用距离,除以当两质粒互相紧贴时的相对速度,即 $t_i \sim n(p) r_p a_K^{-1} (\tau_{r_{p_1}} - \tau_{r_{p_2}})^{-1}$, $n(p)$ 为 $1 \sim 10^2$ 量级的数,并随 p 增大而增加(当两质粒半径变得可以互相比拟时,质粒与流体介质之间互相影响的有效范围增大了)。因此对小的 p 值,可得 $t_i/\tau_K \sim r_p/\tau_r \tau_K a_K = r_p/\tau_r v_K$, 这里 v_K 为微尺度湍流的速度,其值约 1cm s^{-1} 量级,对 $r_p = 0.1\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$, r_p 和 τ_r 分别为 10^2cm s^{-1} 和 1cm s^{-1} 。

由此可见,质粒的相对速度和加速度在流体动力相互作用的

时间尺度范围内,一般不再保持定常值,这就意味着湍流惯性聚合过程类似于一种引力聚合,这种引力的强度和方向在相互作用时段(至少在特征频率 τ_k^{-1} 有限值范围)内可随机变动,但是到目前为止尚未建立如此意义下的湍流惯性聚合模式。

从上述讨论可知,对于湍流惯性聚合过程如何正确确定其 E 值尚未解决,而实际大气中湍流聚合和重力聚合总是同时并存,它们之间必然存在着密切的联系和相互作用。de Almeida(1975)曾研究湍流惯性作用对云滴之间重力碰并过程的影响,结果表明对 $r \leq 10\mu\text{m}$ 的小云滴,即使是在十分微弱的湍流场条件下,因湍流惯性作用其重力碰撞效率增强可高达两个量级,当然此时的碰撞效率仍非常低。它从一个侧面证实了上述讨论的简单结论。诚然有关在湍流介质中气溶胶质粒的聚合问题尚待进一步研究。

3. 各种收集核函数的比较

图4.3对各种收集核函数,包括布朗扩散(4.11)式,湍流切变(4.29)式,湍流惯性(4.31)式和重力沉降(4.38)式等的聚合进行了比较。图中虚线部分表示相应的各有关几何碰撞截面假设不太

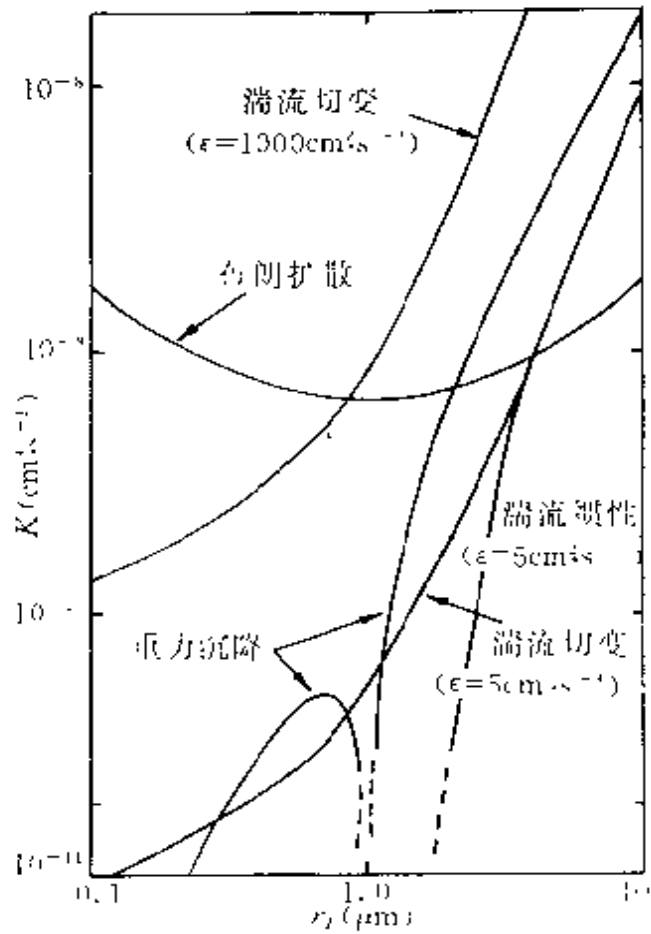


图4.3 对 $\rho_p = 1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $r_p = 1\mu\text{m}$ 的球形质粒与半径 r_p 为的另一球形质粒相互作用所产生的各种碰撞机制的比较

正确。由图可以看出,对半径 $1\mu\text{m}$ 或更小的质粒,以布朗扩散聚合最重要,而相应于保守的湍流能量耗损率 $\epsilon=5\text{cm}^2\text{s}^{-3}$ 条件下,对半径为几微米的质粒来说,以湍流聚合,尤其是重力沉降聚合为主。

§ 4 外力场对质粒聚合的作用

1. 一般性讨论

在§1讨论布朗运动聚合时,未涉及外力场对质粒运动的作用。本节要考虑除重力作用以外,质粒之间其它外力的作用。此时在布朗扩散和外力场迁移所引起的质粒通量为

$$\vec{j} = -D\nabla N + \vec{V}N \quad (4.41)$$

其中 \vec{V} 为迁移速度。若考虑布朗扩散和质粒之间的力 \vec{F}_{12} ,相对于质粒1的质粒2通量,按(3.11)式,迁移速度可写成质粒迁移率 B 与作用力的乘积,方程(4.41)可写成

$$\vec{j}_{12} = -D_2\nabla N_2 + B_2\vec{F}_{12}N_2 \quad (4.42)$$

由(3.48)式, $D = BkT$,以负的位势梯度表示力的作用,即 $\vec{F}_{12} = -\nabla\Psi$,而 $\Psi = \Psi(r)$, r 表示质粒中心距,则质粒通量可写成

$$\vec{j}_{12} = -D_2\exp\left[-\frac{\Psi}{kT}\right]\left[\nabla\left(N_2\exp\frac{\Psi}{kT}\right)\right] \quad (4.43)$$

在稳定状态的假设下,取对质粒1周围的球面积分

$$\Phi_{12} = 4\pi r^2 D_2 \exp\left[-\frac{\Psi(r)}{kT}\right] \frac{d}{dr} \left\{ N_2 \exp\left[\frac{\Psi(r)}{kT}\right] \right\} \quad (4.44)$$

这里质粒通量的方向沿 r 的负方向,对通量进行积分,从 $r \rightarrow \infty$ 至 $r = r$, $N_2 = N_{20}$,在 $r \rightarrow \infty$, $\Psi(r) = 0$,得

$$N_2(r) = N_{20} \exp\left[-\frac{\Psi(r)}{kT}\right] + \frac{\Phi_{12} \exp\left[-\frac{\Psi(r)}{kT}\right]}{4\pi D_2} \int_{\infty}^r \frac{\exp\left[\frac{\Psi(x)}{kT}\right]}{x^2} dx$$

若聚合边界条件取为在 $r = r_{p_1} + r_{p_2}$, $N_2(r) = 0$, D_2 代之以 D_{12} , 可得稳定状态下的碰撞通量为

$$\Phi_{12} = \frac{4\pi D_{12} (r_{p_1} + r_{p_2}) N_{20}}{(r_{p_1} + r_{p_2}) \int_{r_{p_1} + r_{p_2}}^{\infty} \frac{\exp\left[\frac{\Psi(x)}{kT}\right]}{x^2} dx} \quad (4.45)$$

由于布朗运动的碰撞率即为(4.45)式中的分子, 当同时存在质粒之间力的作用时, 若该力以势 $\Psi(r)$ 表示, 则它将使纯布朗运动碰撞率乘以订正因子 β^{-1} , 即 $K_{12} = KB/\beta$, 其中

$$\beta = (r_{p_1} + r_{p_2}) \int_{r_{p_1} + r_{p_2}}^{\infty} \frac{\exp\left[\frac{\Psi(x)}{kT}\right]}{x^2} dx \quad (4.46)$$

2. 范德瓦耳斯(Van der Waals)力对聚合的作用

在不荷电的非极性分子中, 由电子云脉动引起瞬时偶极子, 它可吸引其它分子中形成的类似的偶极子, 这种引力势可表示为

$$\Psi_v = -4\Psi_1 \left(\frac{\Psi_2}{r} \right)^6 \quad (4.47)$$

其中 Ψ_1 和 Ψ_2 分别为具有能量和长度单位的常数, 决定于气溶胶的组成物质, Hamaker(1973)计算两球形质粒, 其半径为 r_{p_1}, r_{p_2} 分离中心距为 r , 其范德瓦耳斯势为

$$\Psi_v(r) = -\frac{2\pi^2\Psi_1\Psi_2^6}{3v_m^2} \left\{ \frac{2r_{p_1}r_{p_2}}{r^2 - (r_{p_1} + r_{p_2})^2} + \frac{2r_{p_1}r_{p_2}}{r^2 - (r_{p_1} - r_{p_2})^2} + \ln \left[\frac{r^2 - (r_{p_1} + r_{p_2})^2}{r^2 - (r_{p_1} - r_{p_2})^2} \right] \right\}$$

式中 v_m 为分子体积, 对等尺度球, 若 $x = 2r_p/r$, 则

$$\Psi_v(x) = -\frac{2\pi^2\Psi_1\Psi_2^6}{3v_m^2} \left[\frac{x^2}{2(1-x^2)} + \frac{x^2}{2} + \ln(1-x^2) \right] \quad (4.48)$$

把方程(4.48)代入方程(4.46)得

$$\beta_v = \int_0^1 \exp \left\{ - \frac{2\pi^2 \Psi_1 \Psi_2^6}{3v_m^2 kT} \left[\frac{x^2}{2(1-x^2)} + \frac{x^2}{2} + \ln(1-x^2) \right] \right\} dx \quad (4.49)$$

由此可见对等尺度质粒, 订正因子 β_v 与质粒尺度无关, 仅决定于 $\Psi_1 \Psi_2^6 / v_m^2 kT$ 。表4.4表示范德瓦耳斯力对等尺度气溶胶质粒的订正因子的数值计算结果。说明由范德瓦耳斯力引起的质粒聚合订正, 约在1.25~1.50之间。即促使聚合增强均不超过50%。Marlow(1982)把上述结果推广至过渡区和自由分子区, 并认为范德瓦耳斯力对聚合率的影响比连续区更明显, 对此已获观测证实。

表4.4 范德瓦耳斯力对等尺度气溶胶质粒聚合的订正因子

($T=293K$)

物质	M	$\rho(\text{gem}^{-3})$	$\Psi_1(10^{-21}\text{J})$	$\Psi_2(\text{\AA})$	β^{-1}
水	18.02	1.0000	5.151	2.6800	1.2715
乙醇	46.07	0.7893	5.400	4.4550	1.3664
丙酮	58.08	0.7899	7.167	4.6690	1.3811
苯	78.12	0.8786	4.626	5.6280	1.4268
甲醇	32.04	0.7914	7.002	3.1614	1.3242
甲苯	92.15	0.8669	5.206	3.9475	1.3539

3. 电力对聚合的作用

荷电质粒可增强或减弱质粒的聚合率, 决定于其上的荷电量和符号。中心距为 r 的两荷电质粒(分别含有 Z_1 和 Z_2 电量, 包括符号)之间的电势为(只考虑库仑力项, 忽略感应力项)

$$\Psi_c = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\epsilon r} \quad (4.50)$$

其中 e 为电子电荷, ϵ 为介质的介电常数(空气中当 $T=273K$, $P=1$ 大气压时, $\epsilon=1.000536$)。把(4.50)式代入方程(4.46), 计算积分可得

$$\beta_c = \frac{e^x - 1}{\kappa} \quad (4.51)$$

其中

$$\kappa = \frac{Z_1 Z_2 e}{\epsilon(r_{p_1} + r_{p_2}) kT}$$

此时常数 κ 可理解成当两荷电质粒相接触时, 其静电势能与热能 kT 之比率。对 $\kappa > 0$ (同性), $\beta_c > 1$, 聚合受阻; 相反当 $\kappa < 0$ (异性), $\beta_c < 1$, 聚合增强。若考虑具有正、负荷电质粒的电量和符号相等时, 也可估计其聚合订正因子 β^{-1} , 即等于同性和异性订正系数的平均, 如表 4.5 所列。可以看出当荷正负电荷的质粒数相当时, 总体的质粒聚合率趋于增强, 因为异性荷电质粒对聚合率的增强作用超过了同性荷电质粒的减弱作用。

表 4.5 等尺度质粒因库仑力作用产生的聚合订正因子

κ	β_c^{-1} (同性)	β_c^{-1} (异性)	$\frac{1}{2} [\beta_c^{-1}(\text{同性}) - \beta_c^{-1}(\text{异性})]$
0.1	0.95080	1.05080	1.00080
0.5	0.77080	1.28070	1.02080
1.0	0.58200	1.58200	1.08200
5.0	0.03390	5.03390	2.53390
10.0	0.00045	10.00045	5.00045

Pruppacher 和 Klett(1978)认为在气溶胶质粒上不计符号的荷电量为

$$\bar{Z} = \frac{1}{e} \left(\frac{d_p kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.52)$$

说明平均荷电量随质粒尺度而变化, 尺度小于 $0.01\mu\text{m}$ 的质粒基本上不荷电, 当然也就不考虑其电效应。即使大一些的质粒带有电荷, 它们所相应的 κ 值很小, 约 10^{-11} 量级, 如表 4.6 所列, 故此时可取 $\beta^{-1} = 1$, 即一般可不考虑电荷对质粒聚合的影响。只有当质粒的荷电量远超过其平衡荷电量时, 才需要考虑它对质粒聚合的影响。

表 4.6 质粒平均荷电量、最大荷电量及相应订正因子随质粒尺度的变化

$d_p (\mu\text{m})$	\bar{Z} [(4.52)式]	$\kappa (\times 10^{11})$	$Z_{Rr} (\sigma = 21 \text{ dy cm}^{-1})$	β_c^{-1} (同性)	β_c^{-1} (异性)
0.1	0.7	1.395	1×10^3	1.0	1.000
1.0	2.1	1.255	2×10^4	0.999	1.001
10.0	6.7	1.277	8×10^5	0.81	1.220

气溶胶质粒存在一最大荷电量, 处于这种状态时固态质粒将发射一离子或一电子, 液态质粒将因荷电力作用超过其表面张力

而分裂。此最大电荷数称为 Rayleigh 限, 以 Z_{RL} 表示, 它随质粒尺度而变化。由 Z_{RL} 可计算其相应的订正因子 β_c^{-1} , 如表 4.6 中最后两列所示。说明对处于最大荷电量的超微米质粒, 可使质粒间的布朗扩散聚合率增强。有关电效应对气溶胶聚合的具体作用, 在第九章中进一步讨论。

在声场中出现的有序气流也可促使质粒聚合, 此时不同惯性的质粒由于质粒之间空气动力引力作用和辐射压力使质粒移向振动反交点, 造成质粒间具有不同速度。声聚合原则上可应用于生产过程, 有效的声聚合只能在很强的声场中发生, 如大于 0.1 W cm^{-2} , 相应于 150dB, 而且针对质粒数密度很大的场合, 即质粒平均间距很小。目前还未发展完善的、适用性强的声聚合理论和实验。

§ 5 气溶胶质粒一般动力学方程及其求解

1. 离散型聚合方程及其求解

同一化学组成的空间均匀的气溶胶, 可采用不同尺度质粒的数浓度随时间变化的特征进行充分的描述。以 $N_k(t)$ 表示含有 k 个单体的质粒的数浓度 (cm^{-3}), 这里单体的含意可视作组成该质粒的物质的单个分子。造成 $N_k(t)$ 变化的基本过程就是聚合和蒸发(或升华, 即从 k 个分子的质粒中丧失单个分子)。

为了推导 $N_k(t)$ ($k \geq 2$) 的动力学方程, 可从最简单的两个不同尺度质粒的聚合率出发, $\Phi_{12} = K_{12}N_1N_2$, 考虑两质粒分别含有 i 和 j 个单体, 此时收集核函数为 K_{ij} , 把聚合率改写成 $K_{ij}N_iN_j$, 其中通过两个较小质粒的聚合过程, 它们所含单体数之和等于 k , 故 k 个单体质粒的形成率为

$$\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} K_{k-j,j} N_{k-j}(t) N_j(t)$$

其中因子1/2是考虑因 $K_{k-j,j} = K_{j,k-j}$, 它们之间不能区分, 意即参与聚合的质粒不可辨, 在求和时计算了两次, 故必须乘以因子1/2。

同时一含 k 个单体的质粒与其它质粒的聚合, 可引起该 k 个单体质粒丧失, 故聚合引起 N_k 的衰减率为

$$N_k(t) \sum_{j=1}^{\infty} K_{k,j} N_j(t)$$

若同时考虑蒸发(升华)作用, 则 N_k 的衰减率为 $e_k N_k(t)$ ($k \geq 2$), 其中 e_k 表示单体从含 k 个单体的质粒的逃逸率。类似地通过蒸发(升华)作用, N_k 的形成率为 $e_{k+1} N_{k+1}(t)$ ($k \geq 1$), 这样可建立含 k 个单体质粒的一般平衡方程 ($k \geq 2$)

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} K_{j,k-j} N_j N_{k-j} - N_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{k,j} N_j - e_k N_k + e_{k+1} N_{k+1} \quad (4.53)$$

常把(4.53)式称为离散型一般动力学方程。若考虑蒸发(升华)过程, 即得离散型聚合方程

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} K_{j,k-j} N_j N_{k-j} - N_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{k,j} N_j \quad (4.54)$$

为了对离散型聚合方程求解, 考虑最简单的情况, 假设收集核函数为常数, 即 $K_{k,j} = K$, 对于尺度位于 $0.1 \mu\text{m} < r_p < 1.0 \mu\text{m}$ 的次微米质粒的聚合, 此假设仍不失为一个很好的近似。此时方程(4.54)变成

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} K \sum_{j=1}^{k-1} N_{k-j}(t) N_j(t) - K N_k(t) \sum_{j=1}^{\infty} N_j(t)$$

质粒的总数浓度为 $N(t) = \sum_{j=1}^{\infty} N_j(t)$, 故上式写成

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} K \sum_{j=1}^{k-1} N_{k-j}(t) N_j(t) - K N(t) N_k(t) \quad (4.55)$$

为了求解(4.55)式, 要求已知 $N(t)$, 对(4.55)式中的 k 求和, 从 $k = 1$ 至 $k \rightarrow \infty$, 则

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2}K \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{k-1} N_{k-j} N_j - KN^2(t) = -\frac{1}{2}KN^2(t)$$

若 $N(0) = N_0$, 则可得

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + \frac{t}{\tau_c}}$$

说明在收集核为常数和均匀气溶胶情况下, 方程(4.55)简化成(4.8)式。

下面按归纳法求解方程(4.55)。考虑 $k = 1$

$$\frac{dN_1}{dt} = -KN_1N$$

则

$$N_1 = \frac{N_1(0)}{\left(1 + \frac{t}{\tau_c}\right)^2}$$

类似地

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{1}{2}KN^2 - KN_2N$$

可得

$$N_2(t) = \frac{N_2(0) \frac{t}{\tau_c}}{\left(1 + \frac{t}{\tau_c}\right)^3}$$

持续演化, 可得

$$N_k(t) = \frac{N_k(0) \left(\frac{t}{\tau_c}\right)^{k-1}}{\left(1 + \frac{t}{\tau_c}\right)^{k+1}} \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.56)$$

当 $t/\tau_c \gg 1$, $N(t) \cong N_0/(t/\tau_c) = 2/kT$, 说明总质粒数浓度按 t^{-1} 减少, 与初始数浓度 N_0 无关。即存在着渐近解, 它随时间的进展将愈来愈同质粒的初始分布形式无关, 而且只有尺度随时间变化, 其分布形式呈定常化。由此说明该渐近解是“自身守恒”的, 其相应的分布称为“自身守恒尺度分布”, 当达到此状态时, 给定尺度质粒的聚合增长率, 将与聚合沉降流失相等。对很小的质粒, 其沉降流失不重要, 而对很大质粒, 其聚合流失可忽略。这就意味着在整个质

粒尺度谱中,存在着三种不同的分布功能。由于不考虑源的作用,故这种分布功能实际上只能是准稳态,因为最终整个系统将完全消失,构成零分布。

Hidy (1965)曾利用类似于(4.54)式的方程组,以检验自身守恒的现实性,发现谱分布曲线确实随时间趋向于一渐近值。后来Hidy和Brock(1970)认为此值本身就是时间的函数,而且最终消失。并指出在 $t = 9\eta/(kTN_0)$ 的时间内,准稳定谱特征获得充分发展。

而在充分长的时限内, $N_k(t) \cong N_k(0)(t/\tau_c)^{-2}$,则每一 k 个单体的质粒的数浓度按 t^{-2} 减少。

当 $t/\tau_c \ll 1$ 的短时段内, $N_k(t) = N_k(0)(t/\tau_c)^{k-1}$,即 N_k 按 t^{k-1} 增长。

2. 连续型聚合方程及其求解

离散型聚合方程(4.54)虽为非线性常微分方程组,但在具体涉及气溶胶质粒的聚合问题中,因 k 的范围太大,要求处理众多的离散型方程是不现实的,故通常把离散的数浓度 N_k (cm^{-3})代之以连续尺度分布密度函数 $n(v, t)$ ($\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}$), $n(v, t)dv$ 表示质粒的体积在 v 到 $v + dv$ 范围内每立方厘米的质粒数,用质粒的体积而不用直径,因质粒体积具有可加性,而其直径不具可加性。此时方程(4.54)变成

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v K(v - \tilde{v}, \tilde{v}) n(v - \tilde{v}, t) n(\tilde{v}, t) d\tilde{v} \\ & - n(v, t) \int_0^\infty K(v, \tilde{v}) n(\tilde{v}, t) d\tilde{v} \end{aligned} \quad (4.57)$$

此为一非线性积分-微分方程,常称为连续聚合方程,其初始条件和边界条件为

$$\left. \begin{aligned} n(v, 0) &= m_0(v) \\ n(0, t) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.58)$$

通过转换关系(1.9)式,方程(4.57)也可转化成以 $n(d_p, t)$ 表示的形式,即

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(d_p, t)}{\partial t} = & d_p^2 \int_0^{\left(\frac{d_p}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} (d_p^3 - \tilde{d}_p^3)^{-\frac{1}{2}} K \left[(d_p^3 - \tilde{d}_p^3)^{\frac{1}{3}}, \tilde{d}_p \right] \\ & n \left[(d_p^3 - \tilde{d}_p^3)^{\frac{1}{3}}, t \right] n(\tilde{d}_p, t) d\tilde{d}_p \\ & - n(d_p, t) \int_0^\infty K(d_p, \tilde{d}_p) n(\tilde{d}_p, t) d\tilde{d}_p \quad (4.59) \end{aligned}$$

若取 $K(v, \tilde{v}) = K$, 可对方程(4.57)求解, 此时

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} K \int_0^v n(v - \tilde{v}, t) n(\tilde{v}, t) d\tilde{v} - K n(v, t) N(t)$$

考虑到 $N(t) = N_0 / [1 + t/\tau_c]$, 则上式变成

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} + \frac{KN_0}{1 + \frac{t}{\tau_c}} n(v, t) = \frac{1}{2} K \int_0^v n(v - \tilde{v}, t) n(\tilde{v}, t) d\tilde{v} \quad (4.60)$$

为了解出此方程, 可采用积分因子并认为解具有假设的函数形式或直接进行拉普拉斯变换。现对前一方法概要介绍如下:

采用积分因子

$$\exp \left[\int_0^t \frac{KN_0}{1 + \frac{t'}{\tau_c}} dt' \right] = \left(1 + \frac{t}{\tau_c} \right)^2 \quad (4.61)$$

方程(4.60)变成

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\left(1 + \frac{t}{\tau_c} \right)^2 n(v, t) \right] = \frac{1}{2} K \left(1 + \frac{t}{\tau_c} \right)^2 \int_0^v n(v - \tilde{v}, t) n(\tilde{v}, t) d\tilde{v}$$

令 $y = N_0^{-1} \left(1 + \frac{t}{\tau_c} \right)^{-2}$, $w = \left(1 + \frac{t}{\tau_c} \right)^2 n(v, t)$

则上式变成

$$\frac{\partial w(v, y)}{\partial y} = - \int_0^v w(v - \tilde{v}, y) w(\tilde{v}, y) d\tilde{v}$$

若解具有形式 $w(v, y) = A \exp(-bv)$, 其中 A, b 为待定, 此时发现特解为 $w(v, y) = A \exp(Ay)$, 即 $b = Ay = A / [N_0(1 + t/\tau_c)]$,

故

$$\left(1 + \frac{t}{\tau_c}\right)^2 n(v, t) = A \exp\left[-\frac{Av}{N_0\left(1 + \frac{t}{\tau_c}\right)}\right]$$

在 $t = 0$

$$n(v, 0) = A \exp\left(-\frac{Av}{N_0}\right)$$

总的初始质粒数和体积分别为

$$\int_0^\infty n(v, 0)dv = N_0, \quad \int_0^\infty vn(v, 0)dv = V_0$$

由此可决定 $A = N_0/V_0$, 此时所求的解为

$$n(v, t) = \frac{N_0}{V_0\left(1 + \frac{t}{\tau_c}\right)^2} \exp\left[-\frac{v}{V_0\left(1 + \frac{t}{\tau_c}\right)}\right] \quad (4.62)$$

这也是一“自身守恒”解, 若体积采用与时间有关的单位 $(1 + t/\tau_c)V_0/N_0$ 表征, 则解的形式将不随时间变化。(4.62)式中指数前的乘子表示总质粒体积守恒。虽然方程的解(4.62)所作的假定具有很强限定性, 但却显示了复杂解中的一些基本特征, 如解的尾部普遍为指数形式, 且都存在标度体积随时间线性增长的关系。

考虑各种收集核函数的叠加综合作用, 对方程(4.57)进行数值积分求解, 也发现数值解的形式随时间变化愈来愈同初始分布产生偏离, 甚至没有相关性, 而只受收集核函数 $K(v, \tilde{v})$, 即聚合过程本身的支配。从直观上考虑这是可以理解的, 因若经过许多中间阶段, 当几乎所有的质粒都变成聚合过程的产物时, 质粒的最终分布形式将很少受初始分布的影响而变得面目全非。

从分离变数法获得启示, 在很多物理问题中每一独立变量各自的简单函数的乘积常能满足支配该物理过程的方程。在气溶胶质粒的聚合方程中, 最简单的变换是 $n(v, t) = V(v)T(t)$, 但是这种变换不能保持气溶胶质粒总体积的守恒性, 因体积 $\int vV(v)T(t)dv$ 为时间的函数。为此最简单而可行的解必须在体积

中包含一与时间有关的标量因子,如采用 $y(t)w(av)$,若 $\int v y(t)w(av)dv$ 与时间无关,则体积守恒,这说明 a 必定是时间的函数,事实上 $a^2 \sim y(t)$,因此若 w 采用适当的形式能满足微分-积分方程(4.57),则 $n(v,t) = y(t)w[vy^2(t)]$ 必为聚合方程的一个解,这种解就称为“自身守恒”解。

自身守恒解是对普遍的两变量(尺度和时间)函数的一种相当强的简化,由 Friedlander 等首先引入气溶胶物理,具有重要的理论意义。但想应用自身守恒谱理论来解释大气气溶胶实测谱特征的一般形态却很困难。因为大气中存在着气溶胶质粒源和污染气体源,后者又不断通过气粒转化产生新的气溶胶质粒。同时自身守恒谱形成很慢,可能仅对某些全球性的气溶胶分布才具有意义,如某些背景谱或广大海洋上空或大城市及成片工业区受严重污染的空气容积内。

3. 质粒特性变化的一般动力学方程

气溶胶质粒的特征决定于质粒的半径、数浓度、化学组分、形态、密度等有关质粒的物理、化学性质,也决定于空气介质的温度、湿度、气压、密度、粘性和各种气体成分,当然与大气气溶胶质粒系统的边界条件也有关系,其中最重要的是气溶胶的粒径、浓度和化学组分。

人们通过对气溶胶质粒系统建立概念性的动态模型,以便对特定条件求其动力学方程的分析解,或在限定条件下求其数值解。随着计算机和数值计算方法的迅速发展,目前已可对相当复杂条件下的气溶胶特征进行数值计算和模拟。

在大气环境中,气溶胶质粒由发生到消失,受各种条件的影响,主要机制包括质粒核化产生,凝结增长或蒸发缩减,扩散、平流和对流输送,聚合、粘附、沉降、云内清除和云下清除等,常把气溶胶的浓度 n 表示成位置矢量 $\vec{r}(x,y,z)$ 、时间 t 、粒径和化学组分矢

量的函数

$$dN = n(\vec{r}, t, m, \vec{C}) dC_1 dC_2 \cdots dC_k dm$$

m 为质粒的质量可用以表征粒径, $\vec{C}(C_1, C_2, \dots, C_k)$ 为 k 种化学组分的矢量, $\sum_{j=1}^k C_j = m$ 。

若直接用半径 a 作为参数, 则 $m = 4\pi a^3 \rho_p / 3$, 此时

$$dN = n'(\vec{r}, t, m, \vec{C}) d\vec{C} da = 4\pi a^2 \rho_p n(\vec{r}, t, m, \vec{C}) d\vec{C} da$$

考虑前述有关决定气溶胶浓度 n 随时间的变化的主要过程, 因而

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\vec{u} \cdot \Delta n + D \cdot \Delta n \quad (\text{I}) \quad (\text{水平和垂直输送、扩散})$$

$$+ F(\vec{r}, t, m, \vec{C}) \quad (\text{II}) \quad (\text{质粒新生})$$

$$+ \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{漂移}} \quad (\text{III}) \quad (\text{化学反应, 凝结, 蒸发})$$

$$+ \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{聚合}} \quad (\text{IV}) \quad (\text{聚合})$$

$$- \nabla v \cdot n(\vec{r}, t, m, \vec{C}) \quad (\text{V}) \quad (\text{清除})$$

$$+ S(\vec{r}, t, m, \vec{C}) \quad (\text{VI}) \quad (\text{源})$$

(4.63)

\vec{u}, D, v 分别表示空气的运动速度、扩散系数和质粒的沉降速率。

机制(III)由质粒内的化学反应或向质粒凝结或由质粒蒸发表征, 属于质粒数浓度守恒过程, 可表示成

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{漂移}} = - \sum_{i=1}^k \frac{\partial}{\partial C_i} \left(\frac{C_i}{\alpha} n \right) - \frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{\partial m}{\alpha} n \right)$$

若质粒中的化学组分 i 因化学反应导致其实际变化率为 R_i ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$), 凝结-蒸发率为 I_i ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$), 即

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = I_i + R_i$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \sum_{i=1}^k (I_i + R_i)$$

故
$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{漂移}} = - \sum_{i=1}^k \frac{\partial}{\partial C_i} (I_i n + R_i n)$$

$$- \frac{\partial}{\partial n} \left[\sum_{i=1}^k (I_i n + R_i n) \right] \quad (4.64)$$

机制(N)可采用类似(4.57)式的形式,但必须考虑各化学组分之间的聚合变化,它属于质粒总质量守恒过程。

机制(V)包括干沉降和湿沉降,后者还可分为云内清除和云下清除两种过程。(4.63)式称为一般动力学方程(GDE)。

对单一成分气溶胶系统,常用质粒的半径 a 或体积 v 取代方程中的 m ,此时(4.63)式改写成

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t, v)}{\partial t} = - \nabla \vec{u} \cdot n(\vec{r}, t, v) + D \nabla^2 \cdot n(\vec{r}, t, v) \quad (I)$$

$$+ F(\vec{r}, t, v) \quad (II)$$

$$+ \frac{\partial L}{\partial v} \quad (III)$$

$$+ \frac{1}{2} \int_0^v K(v', v - v') n(\vec{r}, t, v') n(\vec{r}, t, v - v') dv' \quad (IV)$$

$$- n(\vec{r}, t, v) \int K(v, v') n(\vec{r}, t, v') dv' \quad (V)$$

$$- \nabla v \cdot n(\vec{r}, t, v) \quad (VI)$$

$$+ S(\vec{r}, t, v) \quad (VII)$$

$$(4.65)$$

其中机制(III)因单一成分,只计质粒的凝结-蒸发作用, L 为向质粒的输送转移率($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)。

若把质粒的特征函数以总数浓度 N 和总体积 V 的平衡关系表示,若质粒的临界体积(或测定器的检出下限)为 v^* 时,则

$$N(\vec{r}, t) = \int_{v^*}^{\infty} n(\vec{r}, t, v) dv$$

$$V(\vec{r}, t) = \int_{v^*}^{\infty} v n(\vec{r}, t, v) dv$$

此时 N, V 可分别表示成

$$\frac{\partial N}{\partial t} = - \vec{u} \cdot \nabla N + \nabla^2 \int_{v^*}^{\infty} D \nabla^2 n dv \quad (I)$$

$$\begin{aligned}
& + L_{v^*} & (I) \\
& + \frac{1}{2} \int_{v^*}^{\infty} \int_0^v K(v', v - v') n(v') n(v - v') dv' dv \\
& - \int_{v^*}^{\infty} \int_0^{\infty} K(v, v') n(v) n(v') dv' dv & (IV) \\
& - \nabla \int_{v^*}^{\infty} v n dv & (V) \\
& + S(N) & (VI)
\end{aligned}
\tag{4.66}$$

其中机制(I)的新质粒生成项 F 为临界点的凝结所产生的质粒转移率 L_{v^*} 。机制(III)与质粒总数浓度变化无关,故不考虑。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial N}{\partial t} & = -u \nabla V + \nabla^2 \int_0^{\infty} D v n dv & (I) \\
& + L_{v^*} & (I) \\
& + \int_{v^*}^{\infty} L dv & (II) \\
& - \nabla \int_0^{\infty} v n dv & (V) \\
& + S(v) & (VI)
\end{aligned}
\tag{4.67}$$

其中机制(IV)聚合项与总体积变化无关,故不考虑。

方程(4.63), (4.65), (4.66)和(4.67)均为微分-积分方程,一般不存在分析解,其数值解依数值计算过程中对质粒半径的分割方法不同可分为离散分解法、变换法和区间分割法三种。

离散分解法以最小质粒体积 v_0 为基本单位,并以其整数倍为质粒的半径值。对粒径范围广的气溶胶系统,因分割数过多而不大实用。

变换法以最小质粒体积 v_0 为基本质粒单位,把 i 质粒的体积 $v(i)$ 表示成 $v_0 a^{b(i-1)}$, a, b 为常数,即把 $n(v, t)$ 变换成 $n(i, t)$ 的计算方法。

区间分割法把气溶胶的粒径范围分为 l 个区间, 对各区间把方程(4.63) 或(4.65) 进行离散化后计算。对含有 k 种化学成分的多组分系统, 合计将求解 $l \times k$ 个联立常微分方程式。该法一直是模拟多重组分气溶胶动力学的适用方法。假设在每一区间, 它的尺度分布是均一的, 而且其中所有质粒的平均质量组分也是一致的。这就带来了很强的约束, 即具有同样尺度的质粒不允许出现不同的化学组分, 从而导致数值解在区间内自动地构成内在性的均匀混合气溶胶。

通过数值解析计算, 可用于模拟环境大气系统的气溶胶质粒特征变化, 包括伴有物理、化学变化的污染扩散、光化学烟雾和酸雨等问题。

Buckholty(1982)发展了一个三维数值计算模式, 模拟从一种燃煤发电厂排放的气溶胶的扩散特征, 作为一个比较简单的数值求解 GDE 的实例予以介绍, 由此可了解数值求解 GDE 之端倪。

模式中采用有限差分处理湍流扩散和平流输送引起的气溶胶的弥散, 考虑了分子聚合引起的质粒尺度谱的漂移并以形如(4.57)式的 Туницкий 方程描述质粒间的聚合, 收集核常数采用 Смирнов 的半经验关系。为了突出气溶胶质粒在输运过程中的动力学基本特征, 把质粒假设为化学惰性的光滑球体。模式输入为一双峰质粒谱分布, 在 $d_p: 0.01 \sim 100\mu\text{m}$ 范围内峰值分别在 $0.058\mu\text{m}$ 和 $0.74\mu\text{m}$ 。

方程中考虑了湍流扩散、聚合、浮力上升、重力沉降和地面沉积诸项, 如(4.68)式所示

$$\begin{aligned} - \frac{\partial n(\vec{x}, t, m)}{\partial t} = & \vec{u}n(\vec{x}, t, m) + D\nabla n(\vec{x}, t, m) \\ & + \vec{V}(m)n(\vec{x}, t, m) + \frac{1}{2} \int_0^m K(m', m - m') \\ & n(\vec{x}, t, m') n(\vec{x}, t, m - m') dm' \\ & - \int_0^\infty K(m', m) n(\vec{x}, t, m) C(\vec{x}, t, m') dm' \end{aligned} \quad (4.68)$$

其中 n 表示质粒浓度(在空间位置 \vec{x} , 无限小体积元 $d\vec{x}$ 中, 第 m 尺度区间内), \vec{u} 为平均风速, D 为扩散系数, \vec{v} 为第 m 尺度区间质粒的沉降速度, $K(m, m')$ 为聚合过程中的收集核, 仅考虑质粒间的双体碰撞, 且不产生破碎效应。

当计算时步取得较短时, 质粒浓度基本不变, 上述非线性方程可从数值上简化为线性方程组, 并把质粒的聚合从输运过程中分离出来。用有限差分法数值求解输运过程, 对聚合方程中的两个积分, 用梯形法则计算。每一时步间由于聚合作用, 质粒浓度将随之变化, 同时弥散作用又使质粒浓度稀释, 通过输运方程不断获得新的质粒分布值, 如此不断循环计算。

模拟结果表明, 质粒受弥散和聚合两机制的竞争, 使双峰分布在下风方向维持长达 32km, 湍流和沉降均使聚合作用增强。模式成功地模拟了燃煤电厂排放的气溶胶在输运过程中的动力学特征, 总质粒尺度分布如图 4.4 所示。图中表示 $y = 0, z$ 表示烟羽上升高度各时刻在不同下风距离处的质粒尺度分布。因扩散作用, 总浓度均不断衰减, 同时随着质粒聚合, 小质粒峰值逐渐移向较大尺度, 双峰分布的特征仍维持, 其中尺度偏大的第二峰的位置基本维持不变, 说明此处聚合不明显, 原因在于其相应浓度较低, 且它同更小尺度质粒的聚合并不明显改变其尺度范围。各高度较大质粒的浓度因沉降而减小。

气溶胶的动力学在环境科学和工程技术应用中具有重要的广

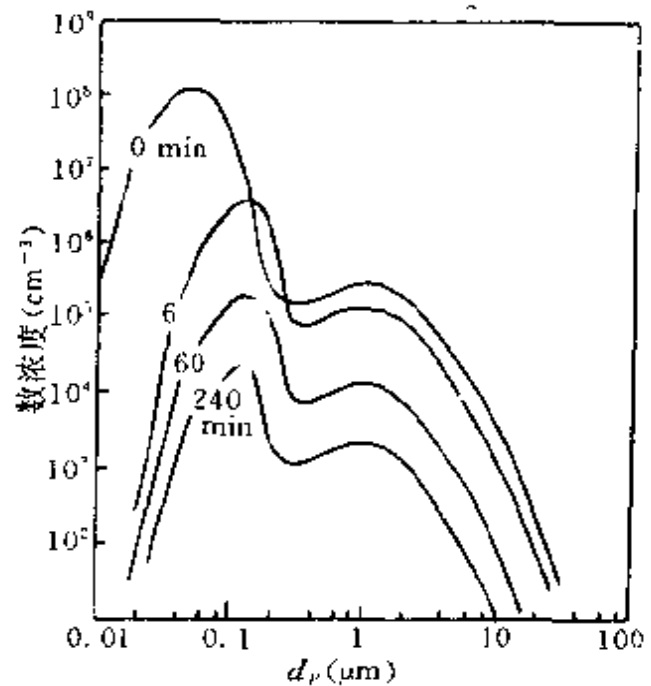


图 4.4 在烟羽中心线总质粒尺度分布随时间的变化

泛应用,包括大气气溶胶质粒的增长和演变,在核反应堆事故中产生的质粒的性状,工业应用中对细质粒产生的控制,燃烧系统中质粒的形成等。空间均匀的多组分 GDE 的最一般形式常以气溶胶的尺度-组分分布函数 $n(m, t)$ 表示。 m 是组分 (m_1, m_2, \dots) 矢量, s 是总组分数。

70 年代以来发展了一系列的数值求解 GDE 的许多模拟方法,针对纯聚合过程,纯凝结/蒸发过程以及凝结/蒸发过程和聚合过程同时存在等不同情况,当然后者比前两者要困难些。最使人困惑的是求解多重化学组分气溶胶的一般动力学方程。常用的最一般的 GDE 为

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(m, t)}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial C_i} [I_i(m, t)n(m, t)] \\ = \frac{1}{2} \int_0^{c_1} \int_0^{c_2} \dots \int_0^{c_s} K(u, c-u)n(c-u, t)n(u, t)du \\ - n(m, t) \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} K(u, c)n(u, t)du \\ - R[n(m, t), m, t] + S[n(m, t), m, t] \end{aligned} \quad (4.69)$$

其中 m_i 是在一气溶胶质粒中第 i 组分的质量, $n(m, t)dm$ 是在时间 t 在 $(m, m + dm)$ 范围内具有组分 i 的质量 m_i 的质粒数。 I_i 是第 i 组分因凝结/蒸发过程引起的质量浓度变化率。 $K(u, m) = K(m, u)$ 是双体聚合系数, $R[n(m, t), m, t]$ 和 $S[n(m, t), m, t]$ 分别为质粒的移出项和源项。后两项在许多场合不考虑。

最近针对区间分割法数值求解的限制,发展了多重组分气溶胶一般动力学方程的直接数值求解法(Kim 和 Seinfeld, 1990)。该方法对质粒的尺度-组分分布不作任何物理假设,采用 Smolarkiewicz(1983)的重复迎风差分法模拟凝结/蒸发过程,采用乘积型高斯求积分线性内插法模拟聚合过程。采用时间样条法(Orran 和 Boris, 1987),也称为小段步长法模拟凝结/蒸发和聚合同时兼备过程。与假设线性凝结/蒸发率和定常收集核系数的分析解

比较,两者非常一致(见图 4.5)。

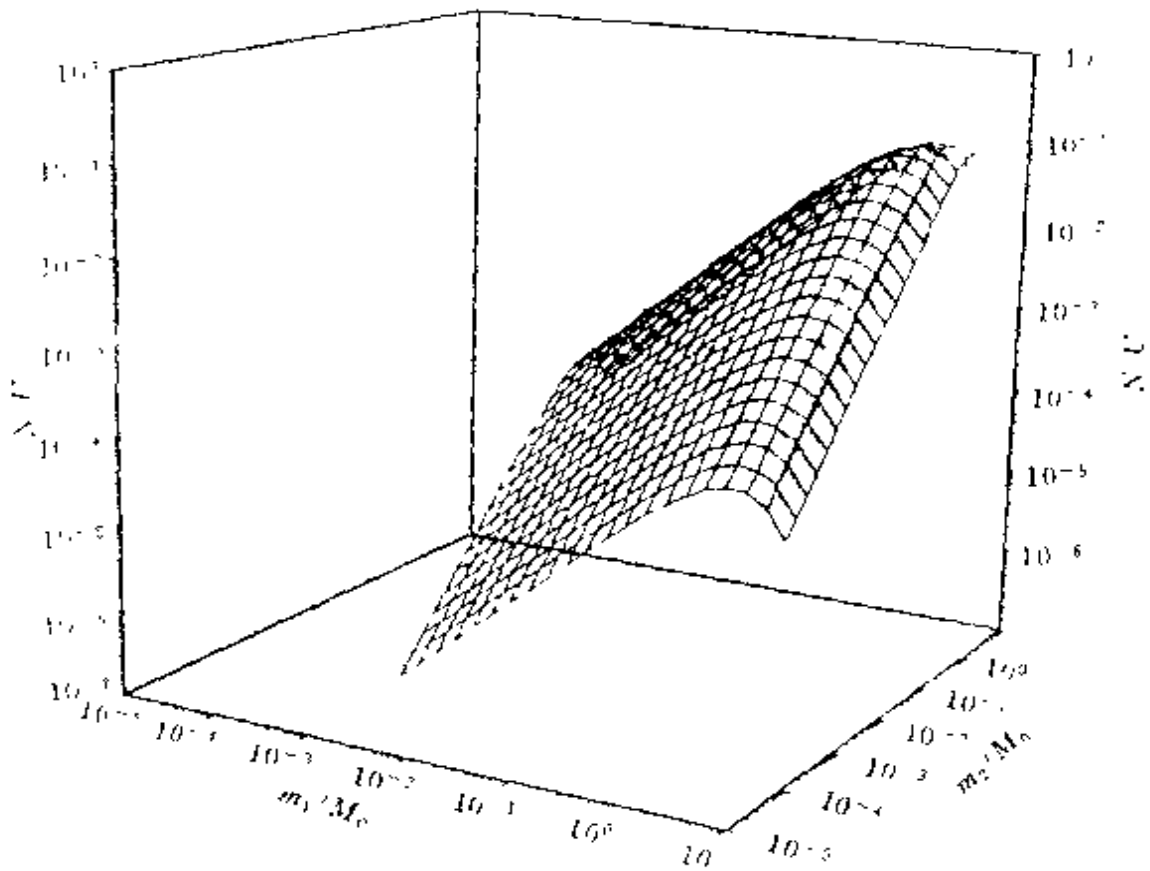


图 4.5 二组分气溶胶系统在凝结核和聚合共同作用下,无量纲数尺度分布的分析解(实线)和 100 时步后的数值解(虚线)的比较

第五章 气溶胶热力学 和核化理论

本章将讨论有关气溶胶的两个重要问题：一是在大气中，小质粒的平衡性质是什么？二是新的质粒如何从气相形成，以什么速率形成？对大气中的质粒的组成来说，水是最重要的溶剂，故我们将特别关注水溶液滴的热力学性质。同时也将简要讨论气粒转化中不同机制对气溶胶尺度分布的演变的影响。

溶胶作为一种物质存在的状态，为什么能稳定存在？溶胶分散代表一种自由能状态，分散愈高，自由能状态较高。若出现自由能障，则表示存在准稳态，可维持相当长的时间。若溶胶分散保持在准稳态下，即称为溶胶稳定。若自由能障变得可被忽略或消失，则溶胶将变得不稳定。因此溶胶的稳定性就决定于适当大小的能障，它可阻止溶胶状态不被破坏，相反破坏溶胶状态就是减小或消除能障。

自由能障决定于介质的组成、温度和压强，通过改变这些因子以期减小自由能障，即可引起溶胶的不稳定性，从而产生核化和聚合现象。从一连续相形成新相质粒常称为核化。一般可分为两种核化：匀质核化和异质核化。前者指不出现外来物质条件下，蒸汽在由同类蒸汽分子组成的胚胎上的核化。后者指蒸汽在外在物质（如离子或盐粒）或表面上的核化。同时相应的核化过程还可区分为同分子（仅含单一分子物质）或异分子（其中溶液滴由两种或两种以上蒸汽物质组成）。这样可综合区分为四种核化过程：

(1) 匀质同分子 单一蒸汽物质的自身核化，不包含外在核或表面；

(2) 匀质异分子 两种或两种以上蒸汽物质的自身核化，不包含外在核或表面；

(3) 异质同分子 单一蒸汽物质在外在物质上的核化；

(4) 异质异分子 两种或两种以上蒸汽物质在外在物质上的核化。

分子杂乱运动和碰撞是产生核化的基础。从微观考虑蒸汽的密度是不均匀的,正是由于分子间碰撞,表现为一种脉动,同时由于分子间的范德伐尔力的作用,促使系统中产生分子聚合,形成分子团、胚胎和核。这些术语的基本特征,可概括如表 5.1 所列。

表 5.1 聚合、胚胎和核的特征

过 程	初始状态	核 化			凝 结
尺度范围 (分子数 g)	$g = 1$	$2 \leq g \leq g_0$	$g_0 \leq g \leq g^*$	$g = g^*$	$g^* < g < \bar{g}$
术 语 相 态	单分子 蒸 汽	聚合类 气 体	胚 胎	临界胚胎或 核液滴	超临界核 液 态

- 注: 1. g_0 相当小的分子数,聚合后仍可分离成 g_0 个单分子;
 2. 胚胎可视作连续介质,具有液态属性;
 3. g^* 为临界胚胎或核,其值决定于蒸汽物质和热力学条件;
 4. \bar{g} 为预定的超临界核,一旦形成即移出系统。

§ 1 大气中小质粒的平衡性质

1. 弯曲表面的平衡蒸汽压——开尔文(Kelvin)效应

大气中的气溶胶质粒,在较小尺度范围内,必须考虑弯曲界面的热力学性质。当在空气介质中形成一由纯物质 A 的 g 个分子组成的半径为 r_p 的单个液滴时,其所产生的吉布斯(Gibbs)自由能变化为 ΔG

$$\Delta G = G_{\text{胚胎-蒸气系统}} - G_{\text{纯蒸气}}$$

设系统开始时纯物质 A 蒸汽的总分子数为 N_T ,在胚胎形成后,蒸汽分子数变为 $N_1 = N_T - g$,若以 μ_v 和 μ_L 分别表示气相和液相一个分子的吉布期自由能(化学势),此时

$$\begin{aligned} \Delta G &= N_1 \mu_v + g \mu_L + 4\pi r_p^2 \sigma - N_T \mu_v \\ &= g(\mu_L - \mu_v) + 4\pi r_p^2 \sigma \end{aligned} \quad (5.1)$$

其中 $4\pi r_p^2 \sigma$ 表示液滴与蒸汽的界面自由能, σ 为表面张力。考虑到 $g = 4/3\pi r_p^3/v_L$, v_L 为液相分子体积, 则

$$\Delta G = \left\{ \frac{4}{3}\pi \frac{r_p^3}{v_L} \right\} (\mu_L - \mu_v) - 4\pi r_p^2 \sigma \quad (5.2)$$

在定常温度下 $d\mu = v dp$, 故 $d\mu = (v_L - v_v) dP$, v_v 为气相分子体积。一般 $v_v \gg v_L$, 故相对于 v_v 可略去 v_L , 即 $d\mu = -v_v dP$, 同时假定蒸汽为理想气体, 则 $v_v = kT/p$, 因此

$$\mu_L - \mu_v = -kT \int_{P_{A0}}^{P_A} \frac{dP}{P}$$

其中 P_{A0} 为纯 A 物质在平液面上的蒸汽压, P_A 为液面的实际蒸汽压, 于是

$$\mu_L - \mu_v = -kT \ln \frac{P_A}{P_{A0}} \quad (5.3)$$

可把 P_A/P_{A0} 定义成饱和比 S 。把 (5.3) 式代入 (5.2) 式可得

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r_p^3 \frac{kT}{v_L} \ln S + 4\pi r_p^2 \sigma \quad (5.4)$$

由此可见 ΔG 由两项组成, 右端第一项为胚胎的体积自由能, 表示因胚胎的形成使自由能减小 ($S > 1$) 或增加 ($S < 1$), 第二项为胚胎的表面自由能, 表示自由能的增加。若考虑胚胎并非处于静止状态, 则必须添加附加项, 这将在下一节的匀质核化中提及。

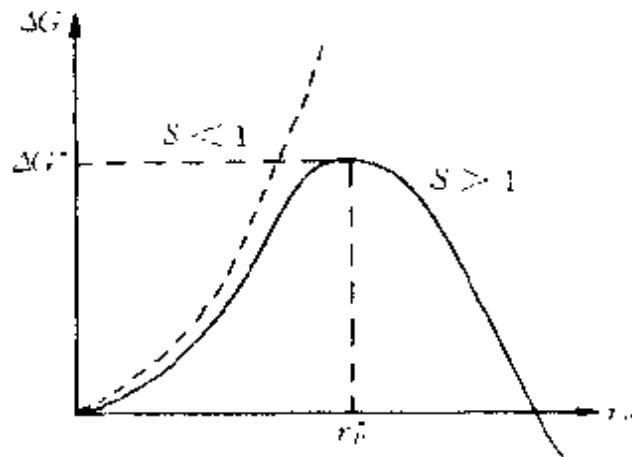


图 5.1 ΔG 随 r_p 的变化

在给定的饱和比 S 和温度 T 条件下, 吉布斯自由能 ΔG 随液滴半径的变化如图 5.1 所示。若 $S < 1$, ΔG 随 r 单调增长 (虚线), 此时蒸汽相处于热力学稳定平衡。而当 $S > 1$ 时, ΔG 由正、负两项组

成。当 r_p 较小时,以表面张力为主,当 r_p 增大,体积项愈来愈重要,在 $r_p = r_p^*$ 称为临界胚胎尺度,使 ΔG 达最大值 ΔG^* ,可由 $(\partial \Delta G / \partial r_p)_{T,P} = 0$ 决定,即

$$r_p^* = \frac{2\sigma v_L}{kT \ln S} \quad (5.5)$$

相应的临界胚胎吉布斯自由能

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi r_p^{*2} \sigma = \frac{4}{3} \pi \sigma \left(\frac{2\sigma v_L}{kT \ln S} \right)^2 \quad (5.6)$$

以及临界胚胎分子数

$$g^* = \frac{32\pi\sigma^3 v_L^2}{3(kT \ln S)^3} \quad (5.7)$$

由于在 r_p^* , ΔG 达最大值 ΔG^* , 则此点为亚稳态。(5.6)式可改写成

$$\ln S = \frac{2\sigma v_L}{kT r_p^*} = \frac{4\sigma v_L}{kT d_p} \quad (5.8)$$

此即开尔文(Kelvin)方程,由此可见弯曲液面的饱和蒸汽压常超过平液面,其物理解释可表述如下:液面的蒸汽压决定于克服相邻分子的引力,使一分子从液面分离进入气相所必须的能量。对一小液滴的弯曲界面来说,与平液面相比,紧贴该分子的液面分子数较小,分子易于逸出液面进入气相,故弯曲液面上方的蒸汽压大于平液面。

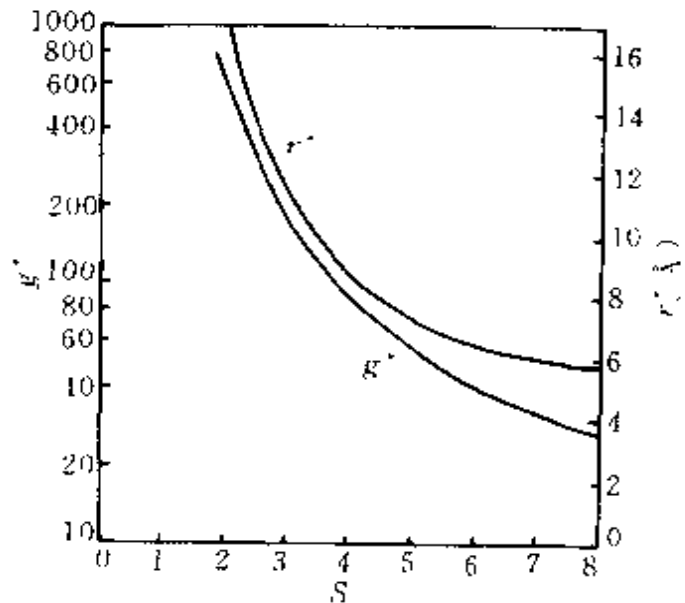


图 5.2 水汽($T = 273K$)临界胚胎尺度随饱和比的变化

水汽中临界水滴胚胎尺度和分子数随饱和比的变化如图 5.2 所示。随着 S 增加, g^* 迅速减少,相应的 r_p^* 也明显减小。

表 5.2 给出纯水滴与平水面饱和水汽压相对差随水滴直径的变化,对 $0.1\mu\text{m}$ 和 $0.01\mu\text{m}$ 的水滴,水汽压相对增大 2.1% 和 23%。大致可认为当 $d_p \leq 0.05\mu\text{m}$ 时,开尔文效应将显得比较重要。

表 5.2 纯水滴平衡水汽压相对增长随水滴直径的变化 ($T = 298\text{K}$)

d_p (μm)	1.0	0.5	0.1	0.05	0.01	0.005
$\frac{P_w - P_{w0}}{P_{w0}}$	0.0021	0.0042	0.021	0.043	0.23	0.52

2. 溶液滴的平衡

大气中的水滴常含有可溶性盐从而形成溶液滴,此时应考虑溶液对平衡蒸汽压的效应。现考虑在溶剂 A 中含有溶质 B 的溶液滴。当然在大气中,溶剂主要是水。

设直径 d_p 溶液滴中含有 n_A 摩尔溶剂如水和 n_B 摩尔溶质(非挥发性盐),溶液中相应的分摩尔体积为 \bar{v}_A 和 \bar{v}_B ,此时溶剂的摩尔分数为 $x_A = n_A / (n_A + n_B)$,溶液滴总体积为

$$\frac{\pi}{6}d_p^3 = n_A\bar{v}_A + n_B\bar{v}_B$$

按拉乌尔(Raoult)定律,平溶液面溶剂的蒸汽压为 $P_{A,S,0} = \nu_A x_A p_{A0}$, ν_A 为溶液的活性系数,表征溶质分子与溶剂分子之间的相互作用特征。考虑弯曲液面效应,把此关系代入开尔文方程 (5.8)

$$\ln \frac{P_A}{\rho_{A0} \nu_A x_A} = \frac{4\sigma v_l}{kT d_p} = \frac{4\sigma \bar{v}_A}{RT d_p}$$

R 为通用气体常数,上式还可写成

$$\ln \frac{P_A}{\rho_{A0}} = \frac{4\sigma \bar{v}_A}{RT d_p} + \ln \nu_A + \ln x_A$$

由于

$$\frac{1}{x_A} = 1 + \frac{n_B}{n_A} = 1 + \frac{n_B \bar{v}_A}{\frac{\pi}{6}d_p^3 - n_B \bar{v}_B}$$

$$\text{故} \quad \ln \frac{P_A}{P_{A0}} = \frac{4\sigma\bar{v}_A}{RTd_p} + \ln\nu_A - \ln \left[1 + \frac{n_B\bar{v}_A}{\frac{\pi}{6}d_p^3 - n_B\bar{v}_B} \right]$$

若属稀溶液滴,相对于溶液滴的总体积,溶质所占的体积可忽略,即 $n_B\bar{v}_B \ll \pi/6d_p^3$,同时活性系数也可假设接近于无限稀释时的极限值 $\nu_A = 1$,此时上式右端最后一项按幂级数展开,只保留其中首项,即简化成

$$\ln \frac{P_A}{P_{A0}} = \frac{4\sigma\bar{v}_w}{RTd_p} - \frac{6n_B\bar{v}_w}{\pi d_p^3} \quad (5.9)$$

其中 \bar{v}_A 作为纯溶剂的摩尔体积 \bar{v}_w (例如纯水),常可写成

$$\ln \frac{P_A}{P_{A0}} = \frac{A}{d_p} - \frac{B}{d_p^3} \quad (5.10)$$

其中 $A = 4\sigma\bar{v}_w/(RT), B = 6n_B\bar{v}_w/\pi$

由此可以看出,对于溶液滴的蒸汽压 P_A ,既可以大于也可以小于纯溶剂平液面的蒸汽压,它取决于(5.10)式中右端两项的相对大小。第一项为曲率效应项,第二项为溶质效应项。若 $d_p^2 A < B$ 时,则 $P_A < P_{A0}$,溶液滴将在欠饱和环境中维持平衡。 P_A/P_{A0} 随 d_p 的变化如图 5.3 中的曲线所示,称为寇拉曲线(Köhler)。为了便于比较,同时画出纯溶剂的开尔文曲线(虚线)。在 $P_A = P_{A0}$ 处的 d_p 值以 d_{pp} 表示,称为潜在直径, $d_{pp} = (B/A)^{1/2}$, $\ln(P_A/P_{A0})$ 曲线在 d_{pc} 达最大值,以 $\ln(P_A/P_{A0})_c$ 表示。它所对应的 d_{pc} 称为临界直径, $d_{pc} = (3B/A)^{1/2}$ 。由此发现 $d_{pc} = \sqrt{3} d_{pp}$,说明此关系与溶质及其性质无关,而且

$$\left(\frac{P_A}{P_{A0}} \right)_c = 1 + \left(\frac{4A^3}{27B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

图中寇拉曲线急速上升段代表溶质效应占优势的范围。当 d_p 增加时, $-B/d_p^3$ 项促使 P_A/P_{A0} 迅速增至 1,此时曲率项与溶质项相等。当溶液滴超过 d_{pp} 后, $S > 1$, 渐以开尔文效应为主。在临界点,开尔文效应的贡献是溶质效应项的 3 倍,随后寇拉曲线逐渐趋向于开尔文曲线。

在给定环境饱和比或相对湿度下,对一定的可溶解的溶质含量,寇拉曲线规定了平衡的溶液滴尺度,此时若质粒位于 $d_p < d_{pc}$ 的曲线段,当液滴经历小的脉动,吸收或流失少量溶剂分子时,相应的平衡蒸汽压高于或低于固定的环境值,从而通过蒸发或凝结作用再回复原先的平衡尺度,这种平衡属于稳定平衡状态,相应的溶液滴称为霾滴。凡是位于 d_{pc} 左端的溶液滴,均处于霾态。若质粒位于 $d_p > d_{pc}$,当液滴经历小的脉动,因吸附溶剂蒸汽分子增长时,因较大尺度的溶液滴的平衡蒸汽压低于环境值,故溶液滴将进一步长大,它属于一种灾变性的凝结过程。我们把通过寇拉曲线峰值点的溶液滴迅速增长过程称为核被激活。它可以形成云或雾滴。在云物理学中,只有那些超过临界直径的水滴才被称为云滴。考虑水滴是否进一步获得增长,水滴的临界饱和比要比其初始尺度更重要。

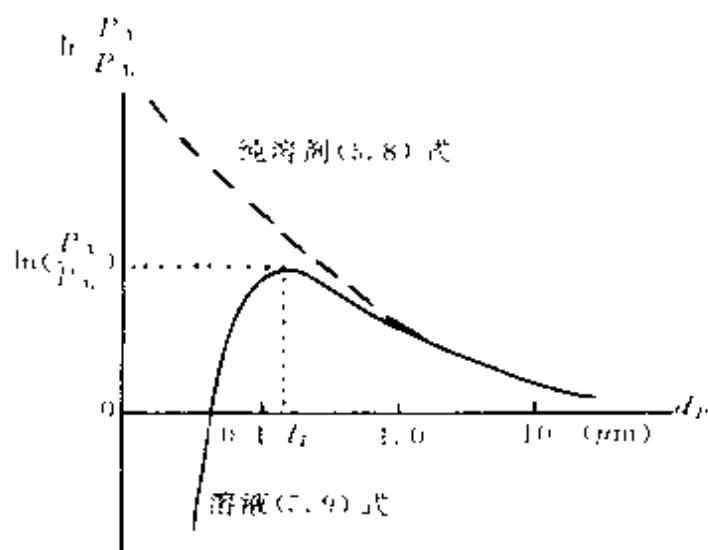


图 5.3 纯溶剂微滴开尔文公式和给定溶质的溶液滴的平衡蒸汽压曲线 (Köhler 曲线)

一般溶质的离解总是不完全的,因而在有限稀释情况下,一些未离解的溶质将同离子一起出现于溶液中。在计算克分子数时,一离解成 i 个离子的分子可作 i 个分子来计数,而未离解的分子则只计数一次。对整个溶液可使用有效因子 i ,此即范托夫(Vant Hoffo)因子。由于不完全离解, i 可小于一溶质分子离解时产生的离子数,[例如 NaCl , $i = 2$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $i = 3$];因此范托夫因子 i 是溶液浓度的函数。尽管超过一个电子的离子,可明显降低离子的活性系数,但在大多数云物理应用中,把范托夫因子作为常数处

理所引起的误差很小,故 i 也可视作与 d_p 无关。若给定的溶质初始质量为 m_B ,则在溶液中产生的摩尔数为 $n_B = im_B/M_B$, M_B 为溶质 B 的分子量。

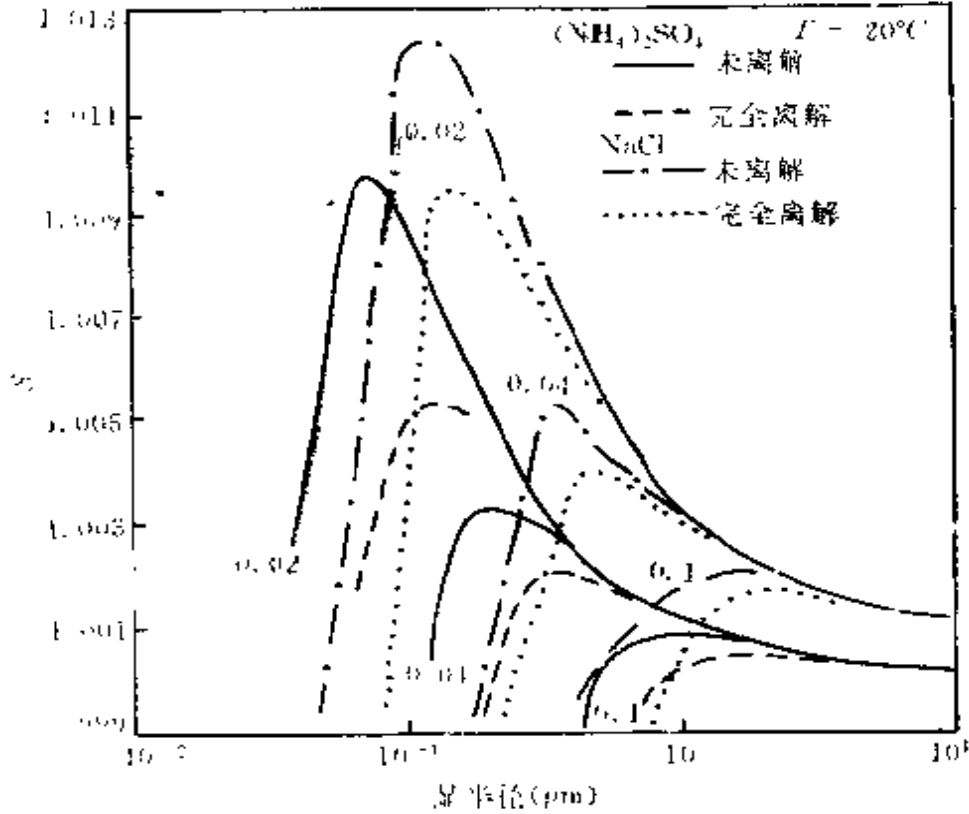


图 5.4 20°C 时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaCl 水溶液滴相应于未离解和完全离解的寇拉曲线

图 5.4 表示 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaCl 在 $T = 20^\circ\text{C}$, 初始干核半径为 $0.02, 0.04$ 和 $0.01\mu\text{m}$ 的寇拉曲线, 包括未离解和完全离解的两种情况。说明完全离解其相应的饱和比较低, 亦即在某一饱和比下, 起始为干核, 在完全离解条件下其湿半径大于未离解的。当湿质粒的半径增长时, 对同一种盐其未离解和完全离解的寇拉曲线均向相同的极限值收敛。不同盐收敛的极限值不同, 这是因为当湿质粒半径增长时, (5.10) 式中的第一项将占主导地位, 而且该项并非组分的函数, 但仍受溶质表面张力的影响。

§ 2 匀质同分子核化理论

虽然质粒的聚合(见第四章)可改变气溶胶的尺度谱,但却并不引起质量浓度的变化,而系统内部的气体向质粒的转化过程,既改变尺度谱特征,又使质量浓度增加。研究气粒转化过程,主要在于掌握其机制和了解其转化速率。气粒转化一般包括匀质气相核化过程和质粒表面或液滴内的物理、化学作用。

方程(5.4)表述了蒸汽—胚胎系统的热力稳定平衡状态,明确了只有在过饱和($S > 1$)条件下,新相胚胎才能活化。考虑推广至含有大量胚胎的蒸汽系统中,相对于较小的胚胎,蒸汽为欠饱和($S < 1$),而相对于较大的胚胎,蒸汽为过饱和($S > 1$),从而使得系统中的较小胚胎蒸发而较大胚胎增长。一旦达到临界自由能障 ΔG^* ,胚胎可增长至临界尺度 r_p^* ,从而形成新相的核。这样就规定了新相核形成的条件及核的尺度 r_p^* (或 g^*)。

1. 平衡分子团分布

在空气中混有少量蒸汽A时,几乎所有的A分子总是单独出现,最多有一些含几个分子群体组成的分子团,大一些分子团罕见。此时分子单体的浓度远大于分子团的浓度,因而分子团的增长只能通过吸收单个分子这唯一途径。

在平衡条件下,所有分子团的浓度是常定的。此时以 $N_{g..,g} = 2, 3, \dots$ 表示包含 g 个分子的分子团的平衡浓度。方程(5.4)表示一纯蒸汽和一个含 g 个分子的液滴系统的吉布斯自由能,若用 g 表示时,可写成

$$\Delta G = bg^{\frac{2}{3}} - gkT \ln S \quad (5.11)$$

其中

$$b = 3\sigma v_L \left(\frac{4\pi}{3} v_L \right)^{\frac{1}{2}}$$

对平衡状态下的液滴(包括相平衡和热力平衡),其分子团的浓度

服从波尔兹曼分布

$$N_{g,e} = N_1 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (5.12)$$

N 为系统中溶质 B 的分子总数(因束缚于分子团中的分子与 B 的总分子数相比很小,故 N_1 可直接取作 B 的总分子数)。把(5.11)式代入(5.12)式,可得

$$N_{g,e} = N_1 \exp\left(g \ln S - \frac{bg^{\frac{2}{3}}}{kT}\right) = N_1 S^g \exp\left(-\frac{bg^{\frac{2}{3}}}{kT}\right) \quad (5.13)$$

由于采用的 ΔG [(5.4) 式] 为一近似关系,对小的 g 值和很大的 g 值,(5.13) 式与真实情况有偏离。在 T, N_1 和 ($S > 1$) 定常条件下,取(5.13) 式对 g 的微商,可以看出在 $g = g^*$ 时, $N_{g,e}$ 为最小值,其中

$$kT \ln S = \frac{2}{3} b g^{*\frac{1}{3}}$$

考虑到 $4\pi r_p^2 \sigma = b g^{2/3}$, 上式变成

$$kT \ln S = \frac{8\pi \sigma r_p^2}{3g^*}$$

或等价于

$$\ln S = \frac{2\sigma v_L}{kT d_p^*} = \frac{2\sigma M_B}{RT \rho_L r_p^*}$$

因此 $N_{g,e}$ 的最小值为 g 的函数,按开尔文方程出现于 g^* (或 r_p^*) 条件下, S 愈大, g^* 愈小,处于最小值的 $N_{g,e}$ 也愈大。

$$N_{g^*,e} = N_1 S^{g^*} \exp\left(-\frac{b g^{*\frac{2}{3}}}{kT}\right)$$

由于 g^* 出现于 ΔG 的极大值中,故 $N_{g,e}$ 分布在 g^* 必为最小值。从物理学考虑,对 $g > g^*$ 不能认为分子团浓度必须随 g 增大而增加。因此由(5.13) 式确定的平衡分布仅当 g 增至 g^* 时才有意义。按(5.6)式,

$$g^* = \left(\frac{\frac{2}{3}b}{kT \ln S}\right)^3 = \frac{32\pi \sigma^3 v_L^2}{3(kT \ln S)^3}$$

或等价于 $r_p^* = 2\sigma v_L / (kT \ln S)$, 利用(5.6)式, 可得

$$N_{g,c} = N_1 \exp \left[- \frac{16\pi\sigma^3 v_L^3}{3(kT)^3 (\ln S)^2} \right] \quad (5.14)$$

尽管由(5.13)式所预示的 $N_{g,c}$ 对很小的 g 值和很大的 g 值并不准确, 但在 g^* 附近却很合适, 而这正是我们考虑核化感兴趣的范围。

分子团 $N_{g,c}$ 的平衡分布可从动力学意义上来理解, 在平衡状态, 由单个分子附着于 $(g-1)$ 分子团上的 g 分子团形成率等于从 g 分子团蒸发单个分子的 g 分子团流失率。因此

$$\beta a_{g-1} N_{g-1,c} = e_g a_g N_{g,c} \quad (5.15)$$

其中 β 为指向单位表面积的单个分子通量, a_{g-1} 和 a_g 分别为 $(g-1)$ 分子和 g 分子团的表面积, e_g 为离开 g 分子团每单位面积的单分子通量。为了求得 β 的表达式, 参考气体中单位时间单位面积撞击的分子数为 $N\bar{c}/4$, 由(3.3)式 $\bar{c} = (8kT/\pi m)^{1/2}$ 。由于单个分子的分压为 $P_1 = N_1 kT$,

$$\beta = \frac{1}{4} \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} \frac{P_1}{kT} = \frac{P_1}{(2\pi m_1 kT)^{1/2}} \quad (5.16)$$

对充分大的 g 值, a_{g-1} 近似等于 a_g , 故

$$\beta N_{g-1,c} = e'_g N_{g,c} \quad (5.17)$$

即使对稀溶液浓度, 蒸发率 e'_g 仍可假设为仅决定于分子团的尺度和温度, 实际上它是一未知的分子数和温度的复杂的函数 $e'_g(g, T)$ 。幸而我们已假设 $N_{g,c}$ 具有形如(5.13)式的分布形式, 故并无必要获知 e'_g 的具体函数形式。

2. 匀质核化动力学

即使在热力学稳定系统, 因分子间的范德伐耳引力作用可产生分子团。当该系统变成过饱和时 ($S > 1$), 这类分子团的大小和浓度将增加, 当 $\Delta G > \Delta G^*$ 时, 因单个分子的附着而使核超过临界尺度 r_p^* , 被激活的核迅速增长, 遂使蒸汽过饱和降低, 此即匀质核化过程。

对核化作用,平衡关系 $A_{g-1} + A_1 \rightleftharpoons A_g$ 不再成立,以 N_g 表示不平衡分子团的分布函数,此时由凝结产生的使核从尺度为 $(g-1)$ 变为 g ,与由蒸发引起的使核从 g 变为 $(g-1)$ 的净速率是

$$J_g = \beta a_{g-1} N_{g-1} - e_g' a_g N_g$$

J_g 称为胚胎流,采用 $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ 为单位。以平衡分布中的(5.15)式来消除 $e_g' a_g$, 此时上式变成

$$J_g = \beta a_{g-1} N_{g-1,e} \left(\frac{N_{g-1}}{N_{g-1,e}} - \frac{N_g}{N_{g,e}} \right) \quad (5.18)$$

g 分子团个数随时间的变化,可表示成从 $(g-1)$ 分子团形成的 g 分子团的净速率与 $(g+1)$ 分子团由 g 分子团形成的净速率之差,前者为生成项,后者为消失项,即

$$\frac{dN_g}{dt} = J_g - J_{g+1} \quad (5.19)$$

方程(5.19)在不稳定状态和稳定状态均成立。在稳定状态,任何给定尺度范围的胚胎群将维持常数,即 $dN_g/dt = 0$ 。此处我们援引有关匀质核化理论的关键假设,即迅速达到假稳定状态,因而在任何瞬间 g 分子团的净形成速率等于 $(g+1)$ 分子团净形成速率,使得 J 成为一与 g 无关的常量,即 $J_g = J_{g+1} = \dots = J$ (平衡状态为 $J_g = 0$), 故(5.18)式变成

$$J = \beta a_{g-1} N_{g-1,e} \left[\frac{N_{g-1}}{N_{g-1,e}} - \frac{N_g}{N_{g,e}} \right] \quad (5.20)$$

即同(5.17)式的差异仅在左端无下标 g 。对(5.17)式求和,从 $g=2$ 至充分大的 $g = (\bar{g}-1)$, 中间的相邻项互相抵消,可得

$$\sum_{g=2}^{\bar{g}-1} \frac{J}{\beta a_{g-1} N_{g-1,e}} = \frac{N_1}{N_{1,e}} - \frac{N_{\bar{g}}}{N_{\bar{g},e}}$$

为了求解(5.20)式,必须考虑两个边界条件:①对超临界尺度的核 $g \geq \bar{g}$, 立即从系统中移出,故此时 $N_g = 0$; ②对小的胚胎实际的尺度分布可采用平衡尺度分布来表述,即 $\lim_{g \rightarrow 1} (N_g/N_{g,e}) = 1$ 。按此

边界条件,上式中的 J 可提出 $\sum_{g=2}^{\bar{g}-1}$, 即

$$J = \frac{1}{\sum_{g=1}^{\bar{g}-1} \beta a_g N_{g,c}}$$

为了对上式的求和进行精确的分析计算,可采取两个精确的数学近似处理,首先把求和转化为积分

$$J = \int_1^{\bar{g}-1} \frac{dg}{\beta a_g N_{g,c}} \quad (5.21)$$

其次由于 $N_{g,c}$ 在 $g = g^*$ 为极小值,而 $1/N_{g,c}$ 达极大值,因我们主要对核的形成率感兴趣,故仅考虑在 $g = g^*$ 附近区域的积分贡献,即把 $N_{g,c}$ 在 $g = g^*$ 展开成泰勒级数

$$\begin{aligned} N_{g,c} &= N_1 \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{kT} - \frac{1}{kT} \left(\frac{d\Delta G}{dg} \right)_{g^*} (g - g^*) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2kT} \left(\frac{d^2\Delta G}{dg^2} \right)_{g^*} (g - g^*)^2 \right] \\ &= N_1 \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{kT} - \frac{1}{2kT} \left(\frac{d^2\Delta G}{dg^2} \right)_{g^*} (g - g^*)^2 \right] \end{aligned}$$

因按定义 $(d\Delta G/dg)_{g^*} = 0$ 。由(5.11)式

$$\frac{d^2\Delta G}{dg^2} = -\frac{2}{9}bg^{-\frac{4}{3}}$$

$$\text{故 } N_{g,c} = N_1 \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{kT} - \frac{1}{2kT} \left(\frac{2}{9}b \right) g^{*-\frac{4}{3}} (g - g^*)^2 \right]$$

把上式代入(5.21)式的积分中

$$\int_1^{\bar{g}-1} \frac{dg}{\beta a_g N_{g,c}} = \frac{1}{\beta a_{g^*} N_{g^*,c}} \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{\nu}{2} (g - g^*)^2 \right] dg$$

其中 $\nu = 2bg^{*-\frac{4}{3}}/9kT$,最后把积分限代之以从0至 ∞ ,对 $g \gg 1$ 来说,误差很小。可以看出上述积分为一误差函数,从而(5.21)式变成

$$J = \beta a_{g^*} N_{g^*,c} \left(\frac{\nu}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

由(5.16)式

$$a_{g^*} = 4\pi\gamma_p^{*2}$$

$$N_{g^*} = N_1 \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 v_L^2}{3(kT)^3(\ln S)^2}\right]$$

和

$$\left(\frac{\nu}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{bg^* \cdot \frac{4}{3}}{9\pi kT}\right]^{\frac{1}{2}}$$

上式写为

$$J = \left[\frac{P_1}{(2\pi m_1 kT)^{\frac{1}{2}}}\right] \left[\frac{2\sigma^{\frac{1}{2}} v_L}{(kT)^{\frac{1}{2}}}\right] N_1 \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 v_L^2}{3(kT)^3(\ln S)^2}\right] \quad (5.22)$$

式中右端第一个括号即为 β , 表示指向单位面积的单个分子团通量, 第三个括号就是临界尺度 g^* 分子团的平衡浓度 N_{g^*} 。我们知道假稳定分子团浓度(平衡核浓度), 不同于平衡分子团浓度。中间第二个括号表示对这种差异的订正因子。方程(5.22)有时写成

$$J = C^* 2N_{g^*} \quad (5.23)$$

其中

$$C^* = \frac{4\pi\gamma_p^{*2} P_1}{(2\pi m_1 kT)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.24)$$

表示到达临界分子团的单个分子通量(分子数 S^{-1}) 和

$$Z = \frac{\sigma^{\frac{1}{2}} v_L}{2\pi\gamma_p^{*2} (kT)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.25)$$

称为 Zeldovich 非平衡因子。

通过上述对匀质核化理论的讨论, 我们了解到, 为了使匀质核化产生, 必须克服自由能障, 即越过峰值 $g = g^*$ 。饱和比 S 愈低, 临界尺度 g^* 愈大。在平衡状态下, 分子团浓度由 Boltzmann 分布确定, 此时很少出现含几个分子的分子团。为了达到核化, 必须对分子团的平衡分布 N_{g^*} 进行干扰, 使之产生非平衡分布 N_g 和胚胎流 J 。只有当饱和比的值达充分大并能维持时, 才能出现蒸汽分子轰击分子团的干扰状态, 在分子团分布中引发净的胚胎流。只有出

现这种净的胚胎流,而且分子团浓度随 S 的变化的反应特征时间短于 S 变化的特征时间时,才可把非平衡分子团浓度 N_g 假定处于假稳定状态,就像在化学反应中常把自由基浓度假设成处于假平衡状态一样。实际上近似地把假稳态应用于非平衡分子团浓度,将导致在整个分子团系统中出现一通量或胚胎流 J 。在定常的胚胎流 J 条件下,为维持一核化率必须使蒸汽饱和比维持不变。很清楚若不从外界不断补充蒸汽浓度,由于形成稳定的核消耗蒸汽分子,饱和比最终必将下降。连续补充蒸汽的核化过程就是指通过新的蒸汽源促使蒸汽浓度增强的这种情况。

方程(5.22)表示的核化率,由 Frenkel(1955)导出,还有其它形式的经典核化率方程。在数值上相互之间无明显差异。只有 Sundquist 和 Oriani(1962)在 Frenkel 工作基础上,推广至无需假设 $N_1 \gg g \cdot N_g$ 条件下,其结果为

$$\frac{J_F}{J_{S-O}} = 2^{\kappa}$$

J_F 和 J_{S-O} 分别为(5.22)式和 Sundquist-Oriani 导出的核化率。究竟何种经典理论更精确,只有通过同实验资料比较后才能评判。

经典理论所作的两个基本假设比较牵强附会:①用实验测定的半膜表面张力描述形成一个胚胎的自由能,称此为表面张力近似;②胚胎处于静止状态,既无平动也无转动。另外还假设蒸汽是理想气体,忽略胚胎-蒸汽界面释放的潜热,核化发生于等温状态下。

为了消除经典理论的一些限制性假设,近年来取得了一些研究进展,其中有关两个基本假设,最好采用统计力学方法来回避。许多学者都对此作出了贡献,但统计力学方法难于得出数值结果,而且不易建立统计力学同实测可测参量之间的相关。妥协的处理只能是通过统计力学方法求得对经典理论(主要是宏观热力学观点)的订正。尽管这种把宏观和微观相混合的观念并非解决此问题的理想方法,但仍对经典理论作了有意义的开拓。

Lothe 和 Pound(1962)采用统计力学方法确定胚胎的平动自由能 ΔG_T 、转动自由能 ΔG_R 和考虑在液相中胚胎的某些运动方式在汽相中并不出现所引起的自由能变化,称为替代项 ΔG_S ,后者可由胚胎的自由度在形成过程中具有保守性而确定。将上述三项自由能叠加到经典理论所包括的蒸汽凝结成液相的体积自由能 ΔG_B 和面积等于胚胎表面积的液相表面自由能 ΔG_A 中,如(5.4)式所示,即

$$\Delta G = \Delta G_B + \Delta G_A + \Delta G_T + \Delta G_R + \Delta G_S$$

对 $T = 300\text{K}$ 的水汽,设 $g^* = 100$,计算表明 Lothe-Pound 的订正仅使经典理论值 r_p^* 减小 10%, g^* 值减小 3%,但核化率却比经典理论值高达 $10^{12} \sim 10^{18}$ 倍。

经典理论和 Lothe-Pound 理论均未考虑胚胎与蒸汽界面释放的凝结潜热所引起的温度变化。一个水汽分子凝结释放的潜热约 $20kT$ 量级,足以使胚胎增温达几度。Feder(1966)研究了潜热对核化的效应,并得出非等温稳态核化率近似订正关系,潜热延迟了核化,订正系数从纯蒸汽的 0.01 至很大超量携带气流的 1,致使核化率相差 5~10 倍。

Abraham(1968)基于非理想气体理论,用半经验方法回避使用平液膜表面张力,建立了新的核表面自由能方程,在扩散云室中载气为氢气或氦气,对乙烷、甲醇、乙醇和水等四种物质的实验资料,与他所确立的核化率方程的计算结果相当一致。

根据大量实验资料仅能估计蒸汽中形成的核数,至今尚不能确切判断不同核化理论何者最为适用。对所研究的大量蒸汽可大致分为三类:第一类与经典核化理论相符,包括水、乙醇、甲醇、四氯化碳、乙烷、庚烷、辛烷、壬烷等物质;第二类遵从 Lothe-Pound 理论,如氨和铁;第三类属于对不同实验设备的资料互相矛盾,如甲苯、四氯乙烷、氟里昂-11 等。

目前我们对胚胎和核的具体物理特征的了解仍有局限性,70 年代开展的数值试验,对进一步了解核化过程具有重要意义,需进

一步发挥其潜在的功效。

3. 水的匀质核化率计算

应用方程(5.22)和(5.6)式,根据水的有关参数,即可计算水汽中水滴的核化率 J 和临界分子团尺度 g^* 随饱和比 S 的变化,如表 5.3 和图 5.5 所示。由此可以看出,核化率随饱和比的变化非常陡峭,从 $S = 2$ 至 $S = 10$,核化率 J 增加了 73 个量级,临界分子团的分子数也减小了 37 倍多。说明空气愈饱和,所需克服自由能障的分子团愈小。

针对一特定条件比较一下在平衡条件下和

假稳态下的分子团分布很有意义。此时平衡分子团分布 $N_{g,e}$ 可用作起始点,以计算假稳态分布 N_g ,因

$$J = \beta a_g N_g - e_{g+1} a_{g+1} N_{g+1}$$

令 $U_g = N_g / N_{g,e}$,由(5.20)式,上式可写成

$$J = \beta a_g N_{g,e} (U_g - U_{g+1})$$

假设对 $\bar{g} \gg g^*$, $N_{\bar{g}} \ll N_{g^*}, e$,此即给出 $U_{\bar{g}} = 0$ 的条件,按前述导出的关系式

$$J = \frac{1}{\sum_{g=1}^{\bar{g}-1} \frac{1}{\beta a_g N_{g,e}}}$$

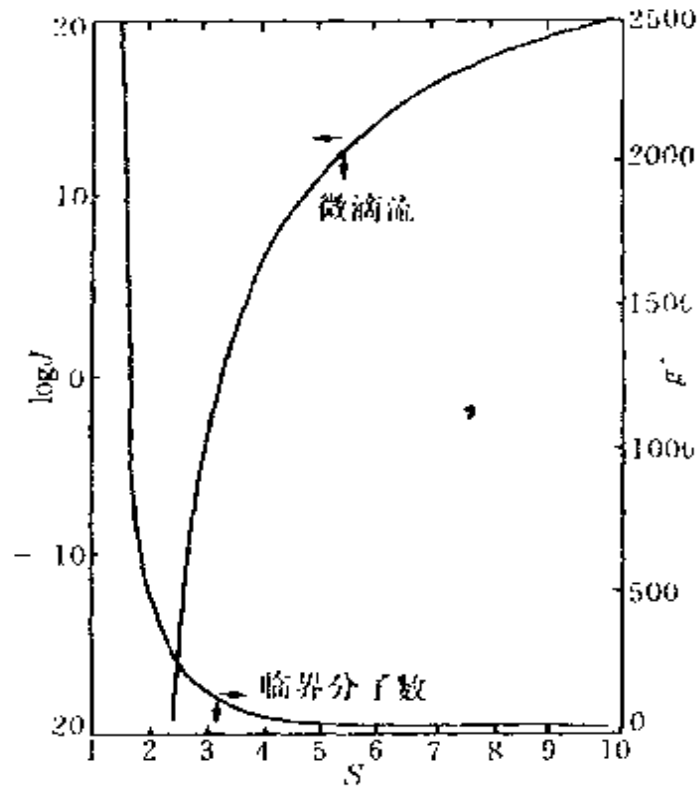


图 5.5 在 $T = 293\text{K}$ 的水的匀质核化临界分子团尺度 g^* 和水滴流随饱和比 S 的变化

一旦 J 可由计算获得, 则 U_g 由下式求出

$$U_g = J \sum_{g'=g}^{\bar{g}-1} \frac{1}{\beta a_{g'} N_{g',e}}$$

表 5.3 水在 $T = 293\text{K}$ 相应的核化率和临界分子团尺度
($\sigma = 72.75 \text{ dy} \cdot \text{cm}^{-1}$, $v_L = 2.99 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$, $m_1 = 2.99 \times 10^{-23} \text{ g}$,
 $P_{\text{H}_2\text{O},0} = 23.37 \text{ hPa}$, $N_1 = P_{\text{H}_2\text{O},0} S / kT$)

S	$J (\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1})$	g^*
2.0	4.04×10^{-54}	525
2.5	4.28×10^{-20}	227
3.0	3.68×10^{-6}	132
3.5	94	89
4.0	5.36×10^6	66
4.5	4.02×10^9	51
5.0	6.66×10^{11}	42
6.0	6.53×10^{14}	30
7.0	5.63×10^{16}	24
8.0	1.30×10^{18}	19
9.0	1.36×10^{16}	16
10.0	8.47×10^{13}	14

表 5.4 在 $T = 293\text{K}$ 和 $S = 3.5$ 时水的平衡分子团浓度 ($N_{g,e}$)
和假稳态分子团浓度 (N_g)

g	U_g	$N_{g,e}$	N_g
1	1.0	2.022576×10^{18}	2.022576×10^{18}
10	1.0	6.8197×10^6	6.8197×10^6
20	1.0	218.696	218.696
30	1.0	0.280456	0.280456
40	0.99996	2.8248×10^{-3}	2.82447×10^{-3}
50	0.99868	1.1374×10^{-4}	1.1359×10^{-4}
60	0.9845	1.2738×10^{-5}	1.2541×10^{-5}
70	0.9146	3.1732×10^{-6}	2.9022×10^{-6}
80	0.7354	1.5138×10^{-6}	1.1134×10^{-6}
89*	0.4991	1.2402×10^{-6}	6.1908×10^{-7}
100	0.2307	1.6231×10^{-6}	3.7440×10^{-7}
110	0.0848	3.170×10^{-6}	2.588×10^{-7}
120	0.0236	8.827×10^{-6}	2.080×10^{-7}
130	5.08×10^{-3}	3.370×10^{-5}	1.693×10^{-7}
150	1.09×10^{-4}	1.119×10^{-3}	1.224×10^{-7}
169	2.95×10^{-7}	7.472×10^{-2}	2.205×10^{-8}

* 临界分子团尺度

我们选择合适的 \bar{g} 值, 并对 $g = 1$ 计算上式中的求和号, 若 $U \neq 1$, 即说明所选的 \bar{g} 太小。表 5.4 给出水在 $T = 293\text{K}$, $S = 3.5$ 条件下的平衡分子团浓度和假稳态分子团浓度。由表列可以看出, 正如所期望的那样, 当 $g > g^*$ 时, $N_{g,e}$ 开始增加, 而 N_g 持续衰减。通

过试验和估计误差,发现在上述条件取 $\bar{g} = 170$ 即可充分满足 $U_1 = 1$ 的要求。

§ 3 匀质异分子核化理论

1. 匀质异分子核化理论

匀质同分子核化要求蒸汽必须是过饱和的。当同时出现两种或两种以上的蒸汽时,虽然组成的蒸汽各自均不饱和,但只要对于溶液滴相应组分的蒸汽是饱和的,仍可发生核化。因此当混合蒸汽相对于纯物质虽为欠饱和时,只要它相对于这些物质的溶液是过饱和的,异分子核化即可发生。

匀质异分子核化理论相应于把匀质同分子核化理论推广至包含两种或两种以上产生核化的混合蒸汽物质。我们这里只讨论包含两种物质的二元匀质核化,原则上可直接推广至多元物质系统。

考虑空气中两种蒸汽 A 和 B 的混合物。形成一个半径为 r_p 包含 n_A 个物质 A 的分子和 n_B 个物质 B 的分子的分子团,其自由能 ΔG 根据具有分压 p_A 和 p_B 的混合理想气体应为

$$\Delta G = -n_A kT \ln \frac{p_A}{p_{A,0}} - n_B kT \ln \frac{p_B}{p_{B,0}} + 4\pi r_p^2 \sigma \quad (5.26)$$

其中 $p_{A,0}$ 和 $p_{B,0}$ 为与液滴组成相同的平液面的饱和蒸汽压,而在单一分子情况下, ΔG 为分子数 g 的函数,这里 ΔG 应与 n_A 和 n_B 两者有关。对很小的 r_p , ΔG 主要由表面能决定,而对小的 n_A 和 n_B 值, ΔG 随尺度增加而增大。原先 ΔG 为 g 的函数,当前应把 ΔG 视作 $n_A - n_B$ 平面上的一个表面。Reiss (1955) 指出,三维表面 $\Delta G(n_A, n_B)$ 上有一个表示自由能障最低值的鞍形点,通常仍以 ΔG^* 表示,在此点的 n_A 和 n_B 值可表示成 n_A^* 和 n_B^* 。在鞍形点满足

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_A} \right)_{n_B} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_B} \right)_{n_A} = 0$$

对(5.26)式取微商,并用部分摩尔体积 \bar{v}_A 和 \bar{v}_B 表示 n_A 和 n_B ,可得

$$RT \ln \frac{p_A}{p_{A,0}} = \frac{2\sigma\bar{v}_A}{r_p} - \frac{3x_B\bar{v}}{r_p} \frac{d\sigma}{dx_B}$$

$$RT \ln \frac{p_B}{p_{B,0}} = \frac{2\sigma\bar{v}_B}{r_p} - \frac{3(1-x_B)\bar{v}}{r_p} \frac{d\sigma}{dx_B}$$
(5.27)

式中 $x_B = n_B/(n_A + n_B)$,溶液的摩尔体积 $\bar{v} = (1 + x_B)\bar{v}_A + x_B\bar{v}_B$ (应指出 \bar{v} 的定义实为一近似关系,因单位体积的A和B混合不会严格地产生两个单位体积的溶液)。上述公式称为普遍的开尔文方程。式中 $p_{A,0}$, $p_{B,0}$, σ , \bar{v}_A 和 \bar{v}_B 均为 x_B 的隐函数。

通过对方程(5.27)求解,可确定半径 r_p 和摩尔分数 x_B 。为了确定鞍形点的位置,可以先构造 ΔG 随 n_A 和 n_B 变化的表,然后扫视 ΔG 表面以寻找一条通道。例如表5.5代表在 $T = 218\text{K}$,对 n_A ($A = \text{H}_2\text{O}$)和 n_B ($B = \text{H}_2\text{SO}_4$)在 $P_A = 2.67 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 和 $P_B = 1.53 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 时的 ΔG 值。表中有单底线的数表示最小自由能通道,有双底线的数就是鞍形点 n_A^* 、 n_B^* 。(由于外推至218K,并进行线性内插,在 $P_{A,0}$ 和 $P_{B,0}$ 的数值中具有一定误差,反映在某一系列中无单个的最小值,看来有些不合逻辑)。

通常我们感兴趣的系统总是其中一种物质的浓度远高于另一种物质,如 $N_A \gg N_B$, N_A 和 N_B 分别表示蒸汽相的分子浓度。

在临界点的分子团浓度当为 $(N_A + N_B)\exp(-\Delta G^*/kT)$ 时,此时可近似地取成 $N_A\exp(-\Delta G^*/kT)$ 。进入临界尺度分子团的新分子速率受B分子的到达率的控制,分子B进入临界尺度分子团的速率为

$$(4\pi r_p^{*2}) \frac{P_B}{\sqrt{2\pi m_B kT}}$$

于是核化率可直接表示成此速率乘以平衡临界分子团浓度

$$J = 4\pi r_p^{*2} \frac{N_B kT}{\sqrt{2\pi m_B kT}} N_A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$
(5.28)

表 5.5 对不同的 n_A (H_2O) 和 n_B (H_2SO_4) 相应的 ΔG 值 ($\times 10^5 J$)
 ($T = 218K, P_A = 2.67 \times 10Pa, P_B = 1.53 \times 10Pa$)

n_A/n_B	75	76	77	78	78	80	81	82
128	5.64	5.82	5.94	6.00	6.02	5.99	5.94	5.86
129	5.51	5.73	5.88	5.97	6.01	6.02	5.98	5.91
130	5.63	5.61	5.80	5.93	6.00	6.02	6.01	5.96
131	5.73	5.54	5.70	5.86	5.96	6.01	6.02	6.00
132	5.91	5.65	5.56	5.77	5.91	5.99	6.02	6.02
133	5.89	5.75	5.57	5.66	5.84	5.95	6.01	6.08
134	5.95	5.83	5.68	5.51	5.74	5.89	5.98	6.02
135	6.00	5.91	5.77	5.60	5.62	5.81	5.93	6.00
136	6.04	5.97	5.85	5.70	5.51	5.71	5.87	5.97
137	6.06	6.01	5.92	5.79	5.63	5.57	5.78	5.91
138	6.08	6.05	5.98	5.87	5.72	5.54	5.67	5.84
139	6.07	6.07	6.02	5.94	5.81	5.64	5.52	5.74

注: 画单底线表示最低自由能通道, 画双底线的值就是鞍形点。

必须注意在二元匀质异分子核化的最简单的核化率表达式中, 并不含有像匀质同分子核化中所出现的 Zeldovich 因子。

当 $N_A > N_B$ 时, 一般质粒的增长决定于 B 分子的碰撞率, 当一 B 分子撞击一分子团后直到另一 B 分子到达前, 有许多 A 分子与分子团产生碰撞和蒸发并达到一个平衡, 这种过程不断地重复。

临界分子团的尺度和组成, 实际上相应于 $\Delta G(n_A, n_B)$ 表面的鞍形点。从物理上考虑, 核化率就相当于迁移通过相应于临界尺度的边界的分子团总通量, 亦即 $\Delta G(n_A, n_B)$ 表面的鞍形点上穿越通道的总分子团流。

Doyle (1961) 最早把 Reiss 的双元匀质核化理论应用于 H_2O 和 H_2SO_4 的混合蒸汽, 并发现当 $T = 298K$, 相对湿度 = 50% 时, 只要 H_2SO_4 的分压超过 $1.3 \times 10^{-7} Pa$, 核化迅即发生。这种极端低的分压约相当于 H_2SO_4 蒸汽含量为 $10^{-6} ppm$ 。从而向人们预示即使这么低的 H_2SO_4 蒸汽含量, 却可在相对湿度低到 50% 的大气中触发核化机制, 由此说明这种过程对空气污染具有重要作用, 因为我们知道 H_2SO_4 就是由 SO_2 通过气相氧化和水合反应产生的。

2. $H_2O-H_2SO_4$ 液滴的核化

硫酸质粒在潮湿大气气溶胶的形成中具有重要作用, 而且平

流层中的气溶胶组成主要是 $H_2O-H_2SO_4$ 溶液滴(参见第八章)。因此这里讨论 $H_2O-H_2SO_4$ 溶液滴的核化不仅可作为二元匀质核化理论的应用,也直接与大气气溶胶紧密相关,它是气相化学反应成核的典型过程。

在环境温度下,相对于平液面硫酸蒸汽压随硫酸水合物中的硫酸摩尔分数的变化关系如图 5.6 所示。随着硫酸浓度增加,硫酸蒸汽分压迅速增加,当摩尔分数达 0.6 以上时,变化趋于平缓。在溶液滴中硫酸摩尔分数与质粒尺度和环境相对湿度密切相关,如图 5.7 所示。而且对一定尺度的溶液滴,水的浓度随相对湿度增加而增大。

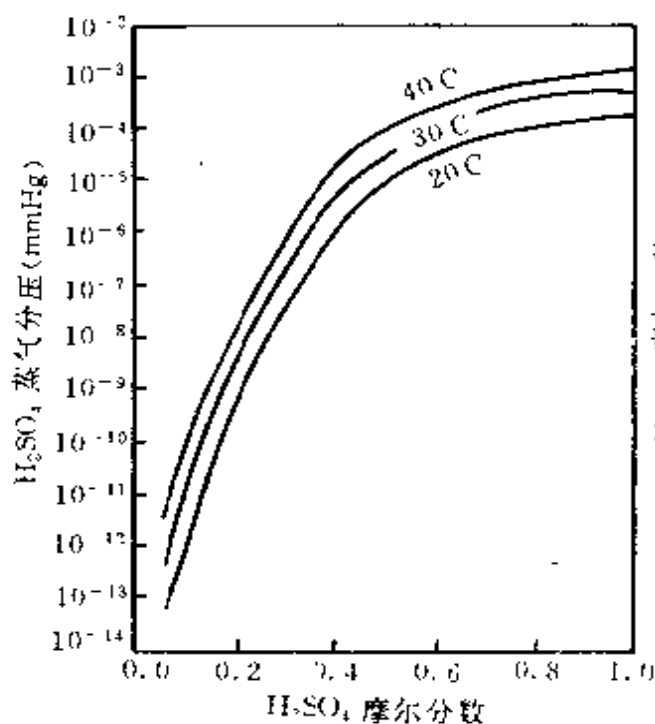


图 5.6 平液面硫酸水合物的平衡蒸汽压随其组成和环境温度的变化

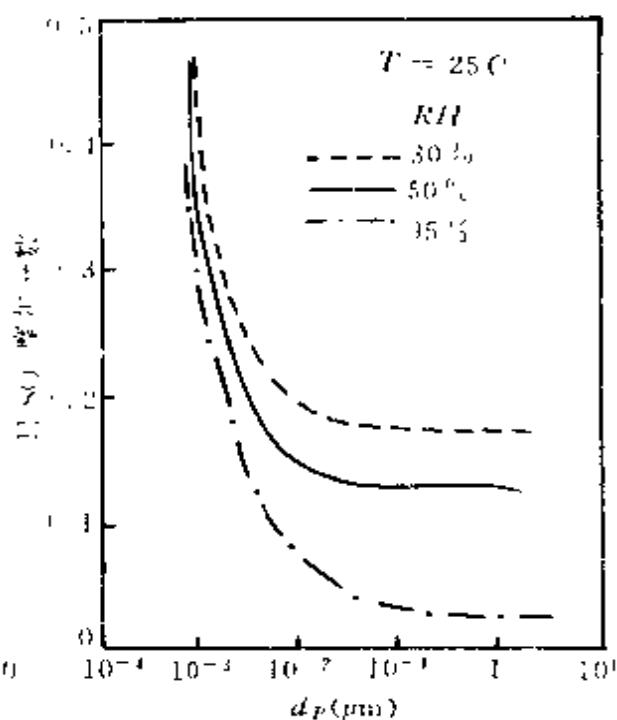


图 5.7 球形硫酸溶液滴的平衡浓度随相对湿度和液滴直径的变化

$H_2SO_4-H_2O$ 和 HNO_3-H_2O 溶液滴的核化率随相对湿度和各种活度 a 的变化,如图 5.8 所示。活度 a 定义成蒸汽的分压对其纯液体上方的平衡蒸汽压之比。由图中可以看出即使 H_2SO_4 的活度低至 0.001,仍可出现核化现象,这就是异分子核化的特殊之处。

它可在远低于纯物质蒸汽核化所需的分压之下产生成核作用。

显然 HNO_3 的核化率远低于 H_2SO_4 。为达到与 H_2SO_4 相同的核化率, 必须使 HNO_3 的蒸汽浓度比硫酸的蒸汽浓度提高约 9 个量级。

因 H_2SO_4 由 SO_2 氧化形成, 而已经形成的 H_2SO_4 可通过与 H_2O 的异分子核化又形成新的 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 质粒或当存在外来质粒时, 也可沉积于预存的质粒上。这是两种不同的核化机制, 在一定条件下究竟以哪一种为主, 可以通过比较两种核化机制所要求的特征时间 τ_N 和 τ_p 来判断。

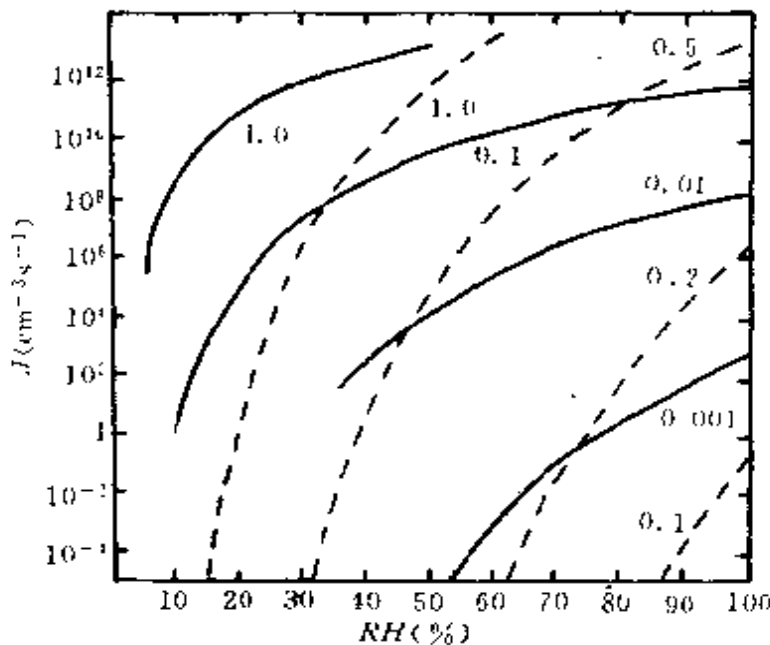


图 5.8 对 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (实线)和 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (虚线)二元混合系统计算的异分子核化率随相对湿度和从 0.001 至 1.0 各种活度的变化

若以 R_g 表示通过 SO_2 气相氧化的 H_2SO_4 产生率, 以 A_p 表示预存质粒的总表面积, 此时有关 H_2SO_4 分子浓度的平衡关系可写成

$$\frac{dN_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{dt} = R_g - \beta' A_p N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (5.29)$$

其中 $\beta' N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为单位面积 H_2SO_4 分子的撞击率

$$\beta' = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}}$$

由方程(5.29)发现通过在预存质粒上凝结而移去的分子的特征时间为

$$\tau_p = \frac{1}{\beta' A_p} = \sqrt{\frac{2\pi m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{kT}} A_p^{-1} \quad (5.30)$$

为了计算异分子核化的特征时间 τ_N , 假设 H_2SO_4 蒸汽的产生率 R_g 为常数, $t = 0$ 时, $N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0$, 核化率也为零。由于 R_g 不变, $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 随时间线性增大, 直至确定的时间 τ_N 后, H_2SO_4 蒸汽浓度达到可产生明显的核化作用, 因而 $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 由于气粒转化而减小。异分子核化率 J 一般为 a 和环境相对湿度的函数。把 J_N 定义成 $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}/R_g$, 其中 $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 确定为其最大值。 H_2SO_4 的数浓度与一特定温度下的 H_2SO_4 活性 a 有关。例如在 $T = 298\text{K}$, H_2SO_4 的蒸汽压为 $1.3 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 此时 $N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = a \times 10^{10.5}$ 。于是对硫酸蒸汽作假稳态近似以决定其核化率 J 。

图 5.9 表示作为相对湿度的函数的两种特征时间的变化。图中硫酸蒸汽产生率分别取为 $10^{4.8}$ 和 $10^{7.3}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, 相应于 0.1ppmSO_2 分别以速率 $0.1\%\text{h}^{-1}$ 和 $3\%\text{h}^{-1}$ 转化成 H_2SO_4 蒸汽。气溶胶表面积取为 10^2 和 $10^5\mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, 分别相应于乡村和城市。由图可以看出, 在较低的 SO_2 转化率下, 核化作用的特征时间大大超过在预存质粒上凝结的特征时间, 故后者是气粒转化的主要机制。在高湿条件下, SO_2 产生率较高时, 核化特征时间变得短于凝结特征时间, 此时异分子核化作用上升为主要机制。

3. 化学反应成核作用

在化学反应成核作用中, 当两种挥发性的非可凝蒸汽物质通过化学反应形成一蒸汽压特别低的产物时, 即可形成质粒。在大气

中最明显的例子是 NH_3 和 HCl 产生 NH_4Cl , 其核化形成率决定于反应物的浓度。 NH_3 - HCl 系统可视为一平衡过程, 即:



对该系统应用开尔文方程, 最后可发现化学反应核化的条件转化为两物质气相分压之积, 必须超过固相存在的温度下平衡分压之积。这就相当于匀质同分子核化所要求的临界分子团存在的条件 $S > 1$ 。

在城市大气中, 氨 (NH_3) 在中和由 SO_2 和 NO_x 经气相氧化形成的硫酸和硝酸中起着重要作用。而且它首先被 H_2SO_4 所获取并形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 若有剩余才同 HNO_3 作用产生 NH_4NO_3 。

大气中的氨是否参与光化学烟雾的形成过程尚不清楚, 对典型的城市污染大气来说, 氨是否产生对人类健康的影响也未证实。但

氨在大气中的化学反应确实比较复杂, 因其化学反应产物 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NH}_4\text{NO}_3]$ 在大气中可按凝结态或质粒的形式出现, 而且决定于 NH_3 的含量、形成硫酸和硝酸的 SO_2 和 NO_x 以及大气中的湿度特征。

硝酸铵是由 NH_3 和 HNO_3 蒸汽化学反应形成的二次气溶胶

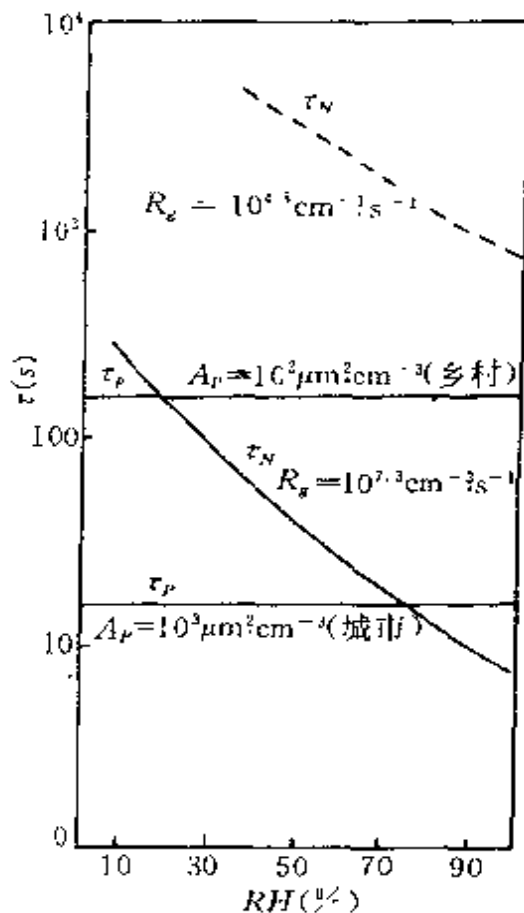


图 5.9 硫酸蒸汽在预存质粒上凝结的特征时间 (τ_p) 和 H_2SO_4 - H_2O 质粒核化的特征时间 (τ_N) 随相对湿度的变化
两种 H_2SO_4 产生率 $R_g = 10^8$ 和 $10^{7.3} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, 两种总质粒表面积, $A_p = 10^2 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ (乡村) 和 $A_p = 10^3 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ (城市)

污染物。从热力学考虑,大气中的 NH_4NO_3 应与 HNO_3 和 NH_3 的浓度相平衡。而且实验已经证实,由热化学资料得出的 NH_4NO_3 的平衡常数,与大气中的观测结果之间是一致的。气相 HNO_3 和 NH_3 的平衡浓度及其产物——固相或液相 NH_4NO_3 的浓度,可根据环境温度和湿度,通过基本的热力学原理进行计算。

§ 4 异质核化概述

在异质核化中,成核作用主要决定于过饱和度。当然也与核的化学组成有关。常考虑两种凝结核——可溶性核和不溶性核。其中可溶性核,凝结蒸汽使核溶解,变成了溶液微滴,其性质不同于纯液滴,它的平衡蒸汽压特征,已在 § 2 中作了论述。

不溶性核一般还可分成两种极端情况,即表面可湿和表面不可湿。可湿性核在过饱和条件下,在核表面可迅速形成类液膜,其后的特征类似于液滴,可直接应用开尔文方程(但存在核化尺度的下限,低于下限不能被激活)。

不可湿核,在其上产生凝结很困难,因可凝结的液体常趋于只能在质粒表面形成小球状,实验发现只有在很高的过饱和条件下,当整个质粒表面覆盖以这类小球液形成的液壳时,才能产生凝结作用。

Fletcher(1958)在处理不可湿凝结核的核化问题时,采用了形成在质粒上的胚胎球与质粒表面之间的接触角,进行了定量讨论,但至今不可湿质粒在凝结过程中的作用仍有疑问。

§ 5 气粒转化机制对气溶胶尺度谱演变的影响

大气气溶胶的尺度分布通过气粒转化和聚合而演变,其中直径位于 $0.01\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$ 的质粒主要通过气粒转化增长,此时蒸汽分子向质粒表面扩散,随之并入质粒中。

气粒转化速率一般可考虑成由三种机制联合形成：蒸汽分子向质粒表面的扩散率；被吸附的蒸汽分子和质粒表面间的表面反应率；在质粒整个体积内均匀发生的被溶解物质的反应率。由这三种机制引起的质粒增长率可分别称为扩散控制增长、表面反应控制增长和体积反应控制增长。

本节的主要目的是从理论上比较气溶胶尺度谱通过上述三种增长机制相对大小，作为具体了解大气气溶胶和实验室气溶胶尺度谱相对于不同控制增长作用的基础。此时可考虑单纯的凝结方程，不考虑聚合作用。由离散型一般动力方程(4.53)，以质粒的质量 m 作为尺度变量，此时用连续质粒分布密度函数 $n(m, t)$ 取代离散的数浓度 $N_i(t)$ ，不考虑源项，相应的凝结方程可写成

$$\frac{\partial n(m, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial m} [I_m(m, t)n(m, t)] = 0 \quad (5.31)$$

$I_m(m, t)$ 表示质量为 m 的质粒因凝结而产生的质量变化率，此时初始分布写成

$$n(m, 0) = n_0(m)$$

相应于气粒转化中不同类型的转化机制，方程(5.31)的解必然具有不同的形式。为了对它们进行比较，把方程(5.31)转化成无量纲形式比较有利。此时定义无量纲时间 $\tau = \frac{t I_{m, \gamma}}{\rho_p \lambda^3}$ ，和无量纲质粒质量

$\mu = \frac{m}{\rho_p \lambda^3}$ ， ρ_p 为质粒的密度， λ 为蒸汽分子的平均自由程， $I_{m, \gamma}$ 为 I_m 的参考值。同时可定义参考尺度分布函数 n_γ ，无量纲增长率 $I(\mu, \tau) = \frac{I_m(m, t)}{I_{m, \gamma}}$ ，方程(5.31)的无量纲形式为

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial \mu} [\mu, \tau) \psi] = 0 \quad (5.32)$$

其中 $\psi(\mu, \tau) = \frac{n(m, t)}{n_\gamma}$ 。

下面简要介绍三种增长机制的物理含意并列它们引起的质粒的质量变化率 $I(\mu, t)$ ：

(1) 扩散控制增长 物质 A 的蒸汽分子向物质 B 的质粒扩散的质量变化率

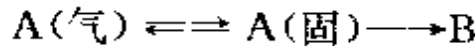
$$I(\mu, \tau) = \mu^{\frac{1}{3}} S \beta(K_n) \quad (5.33)$$

其中 $\beta(K_n) = \frac{1 + K_{nD}}{1 + 2K_{nD}(1 + K_{nD})}$ 为订正因子 (K_{nD} 为相对于扩散平均自由路程的努森数)。

对连续区和自由分子区

$$I(\mu, \tau) = \begin{cases} S\mu^{\frac{1}{3}} & K_n \rightarrow 0 \\ \left(\frac{81}{258}\right)^{\frac{1}{3}} S\mu^{\frac{2}{3}} & K_n \rightarrow \infty \end{cases} \quad (5.34)$$

(2) 表面反应控制增长 在质粒表面吸收物质 A 转化为物质 B, 可直接表示成

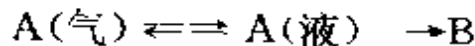


上式 A(固) 表示被表面吸收的蒸汽分子 A(气), 随后转化为物质 B。相应的增长率为

$$I(\mu, \tau) = S\mu^{\frac{2}{3}} \exp(-\omega\mu^{\frac{1}{3}}) \quad (5.35)$$

其中 $\omega = \left(\frac{32\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\sigma \bar{v}}{RT}$ 。

(3) 体积反应控制增长 物质 A 溶解于物质 B 中的转化率, 可由



描述。此时质粒的增长率为

$$I(\mu, \tau) = S\mu \exp(-\omega\mu^{-\frac{1}{3}}) \quad (5.36)$$

然后我们再考虑对应于三种增长情况的质粒谱 $\Psi(\mu, \tau)$ 。为了形象地说明其基本的谱特征, 采用一发电厂烟羽的测量值作为初始分布 $\phi_0(\mu)$ 。用无量纲质量分布 $M(\log d_p, \tau)$ 表示无量纲尺度分布。其中 $(\rho_p \lambda^3) n_p M(\log d_p, \tau) d \log d_p$ 为在 $(\log d_p, \log d_p + d \log d_p)$ 范围内的质粒质量。因此 M 与 μ 相关, 即

$$M(\log d_p, \tau) = 6.9 \mu^2 \psi(\mu, \tau)$$

对所采用的初始分布,选择 n_r 的值使 $M(\log d_p, 0)$ 的最大值为 1.0, 此时 $n_r = 1.645 \times 10^{14} \mu\text{g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。同时必须规定参数 S 和 ω , 其中饱和比 S 取为 2.878, 对 25°C 的硫酸 / 水气溶胶相应的临界直径 $d_p^* = \frac{4\sigma\bar{v}}{RT \ln S}$, 取为 0.01 μm , 开尔文参数 ω 等于 0.1232。由于 S 取成不随时间变化, I 增长规律仅是 μ 的函数。

对完全吸收的扩散控制增长, 较小质粒的增长速率大于较大质粒。从 (5.34) 式可以看出, 质粒增长率 I 随质粒直径的变化关系, 从较小质粒的 d_p^* (自由分子区) 逐渐变为随 d_p 的变化 (连续区)。

在表面反应控制增长情况下, 应指出对可忽略开尔文效应的大质粒, 此时按同 d_p^* 成比例的速率增长。同时可对照扩散控制增长情况下的最小质粒也与 d_p^* 成比例的速率增长, 而其中较大的质粒按同 d_p^* 成比例的速率增长。因此我们认为在两个连续区的质粒, 一个通过扩散增长, 另一个通过表面增长, 后一增长率要大些。当气粒转化通过体积反应过程时, 大质粒以同 d_p^* 成比例的速率增长, 最后这类质粒的增长速

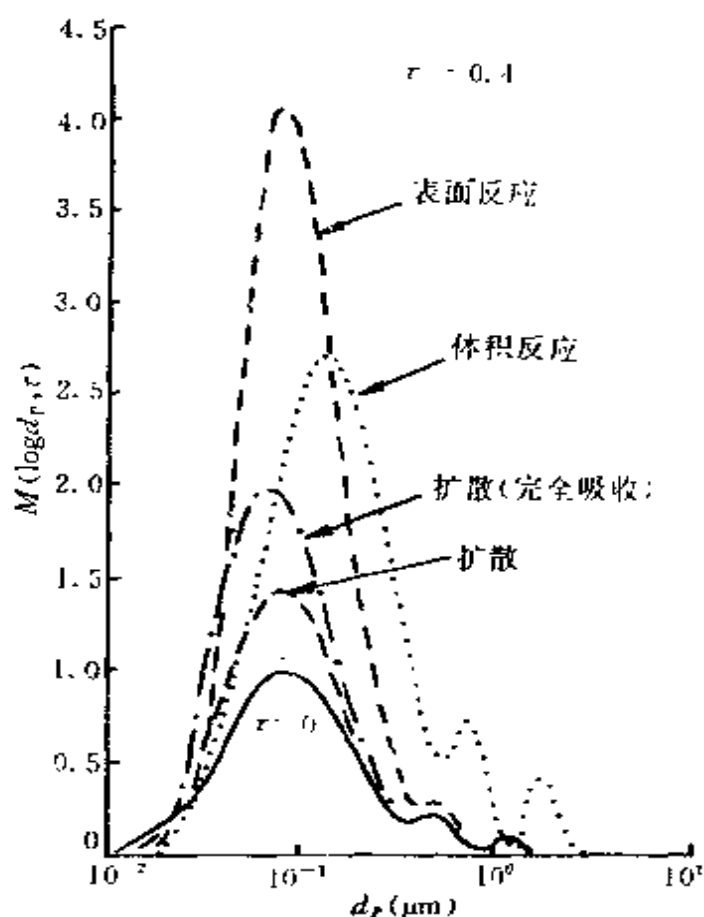


图 5.10 通过扩散、表面反应和体积反应增长在无量纲时间 $\tau = 0.4$ 时的气溶胶质量分布

率比前两类快得多。

图 5.10 表示全部三种机制在 $\tau = 0.4$ 的质粒尺度分布, 形象地综合显示了上述效应的主要特征。主峰位置表明大小质粒增长的相对重要性。对体积反应增长来说, 大质粒的增长相对于小质粒的增长, 其比率最大, 而且峰值直径也最大。很容易从实验资料中同其它增长机制相区分。而对完全吸收的扩散增长来说, 小质粒的增长最重要, 同时其峰值直径最小。一般扩散增长与表面反应增长之间的区分比较困难。

上述结果表明气溶胶的增长机制可以从其尺度谱的演变进行推论。

§ 6 匀质核化理论的动力学近似

至此我们按热力学观点讨论了匀质核化理论。在第四章介绍的一般动力学方程的基础上, 也可以把匀质核化作为纯动力学现象进行讨论。

考虑在一定常体积系统中, 单个可凝结物质以速率 R_g ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) 不断产生, 此时单个分子的平衡为

$$\frac{dN_1}{dt} = R_g - N_1 \sum_{j=1}^{\infty} K_{1,j} N_j + \sum_{j=2}^{\infty} (1 - \delta_{2,g}) e_j N_j \quad (5.37)$$

其中 δ 为接纳系数(即质粒的粘附几率), 而包含 g 个分子的质粒的平衡, 由(4.53)式可写成

$$\begin{aligned} \frac{dN_g}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{g-1} K_{j,g-1} N_j N_{g-j} \\ & - N_g \sum_{j=1}^{\infty} K_{g,j} N_j - e_g N_g + e_{g+1} N_{g+1} \end{aligned} \quad (5.38)$$

蒸发系数 e_g 可由在平衡条件下进入和离开一分子团的速率相等而得到, 即(5.17)式。作出此推论的依据是, 从分子团蒸发的分子速率仅决定于分子团的尺度和性质以及温度。在平衡条件下此速

率应等于分子团包含 $(g-1)$ 个分子的质粒产生撞击和粘附的速率。由(5.17)式即可估算 e_g , 即

$$e_g = \beta \frac{N_{g-1,e}}{N_{g,e}} \\ = K_{g,g-1} N_i \exp \left\{ \frac{b}{kT} \left[g^{\frac{2}{3}} - (g-1)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (5.39)$$

其中 N_i 为温度 T 下平表面上方的平衡饱和单分子浓度。

方程(5.37)~(5.39)组成了对匀核化理论的动力学近似的基本方程。由于我们设想的分子团应位于自由分子团, 此时聚合系数为

$$K_{i,j} = \left(\frac{3\bar{v}}{4\pi} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{6kT}{\rho_p} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}} \right)^2 \quad (5.40)$$

稍不同于连续扩散理论中的收集核函数 K_{12} [(4.12) 式]。下面定义两个有用的无量纲量, 即无量纲时间 τ 和无量纲浓度 N_g^* 。考虑单分子产生率 R_g 作为一表征系统性状的重要参数, 故把它引入所定义的两个无量纲量中, 即令 $\tau = (R_g K_{1,1})^{\frac{1}{2}} t$ 和 $N_g^* = \left(\frac{K_{1,1}}{R_g} \right)^{\frac{1}{2}} N_g$ 。另外取 $E = N_i \left(\frac{K_{1,1}}{R_g} \right)^{\frac{1}{2}}$ 和 $C_{i,j} = \frac{K_{i,j}}{K_{1,1}}$ 。于是无量纲单分子平衡方程和无量纲 g 分子质粒的平衡方程变成

$$\frac{dN_1^*}{d\tau} = 1 - N_1^* \sum_{j=1}^{\infty} C_{1,j} N_j^* + \sum_{j=2}^{\infty} (1 - \delta_{2,j}) \\ \cdot C_{1,j-1} E \exp \left\{ \left(\frac{b}{kT} \right) \left[j^{\frac{2}{3}} - (j-1)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} N_j^* \quad (5.41)$$

和

$$\frac{dN_g^*}{d\tau} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{g-1} C_{i,g-1} N_j^* N_{g-j}^* - N_g^* \sum_{j=1}^{\infty} C_{g,j} N_j^* \\ + N_{g+1}^* C_{1,g} E \exp \left\{ \left(\frac{b}{kT} \right) \left[(j+1)^{\frac{2}{3}} - j^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \\ - N_g^* C_{1,g-1} E \exp \left\{ \left(\frac{b}{kT} \right) \left[j^{\frac{2}{3}} - (j-1)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (5.42)$$

此时饱和比 $S = \frac{N_1}{N_s} = \frac{N_1^*}{E}$ 。这里应指出该系统的一些定性特征：当 $E \rightarrow 0$ 时，可认为蒸发并不重要，而小的 E 值意指单分子产生率较大或饱和单分子数浓度值较小。当表面张力 σ 增长， $b \left[= 3\sigma v_L \left(\frac{4\pi}{3v_L} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$ 增加，将导致蒸发的重要性加大。

第六章 对流层气溶胶的分布、变化、移出过程和在大气中的滞留时间

对流层中包含了大气中的绝大部分水汽和起源于地表的自然和人为的大部分颗粒物质。由于经常发生云和降水现象,以及对流、湍流的垂直混合过程和平流输送机制,对流层气溶胶质粒的迁移和移出进行得很快,使得气溶胶质粒的滞留时间比较短。本章简略讨论上述问题,重点讨论气溶胶质粒的移出过程。

§ 1 气溶胶的分布和变化

1. 气溶胶的垂直分布和总质量浓度

对流层中的气溶胶是一个自然和人为源的包括固体和液体质粒的复杂的动力混合体系。虽然次生的细质粒常可远距离输送,但由于源区主要在地面,其中直接发射的大质粒常沉降在局地源区附近,故大多数气溶胶质粒集中于对流边界层 1~2km 范围内,并表现出具有最宽的尺度和最大的变动性,其水平分布的变化很明显,且受源区大气稳定性和混合层厚度的强烈影响。4~5km 以上,因受地面直接发射的影响较弱,其尺度分布类似于稳定的背景气溶胶。

大陆上空气溶胶浓度垂直分布的变化范围和典型浓度廓线如图 6.1 所示。对流层中、上层 CN 浓度增加,表明有新的质粒形成。同时上层有一些大核,也可把它们视作相应的质量浓度,考虑到空气密度相应减小,实际上混合比近似为常数,如图中虚线所示。在

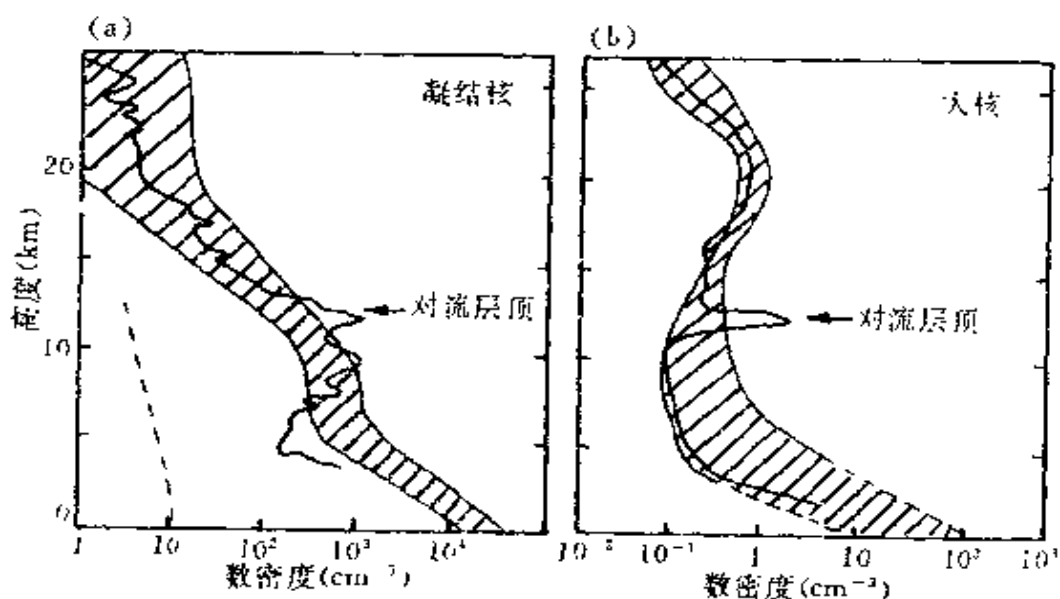


图 6.1 大陆上空气溶胶的垂直分布(资料选自 1960~1980 年欧美各地)
 a) 凝结核(凝结核计数器), 虚线表示对流层中定常混合比廓线;
 b) 大核(光学探测技术)

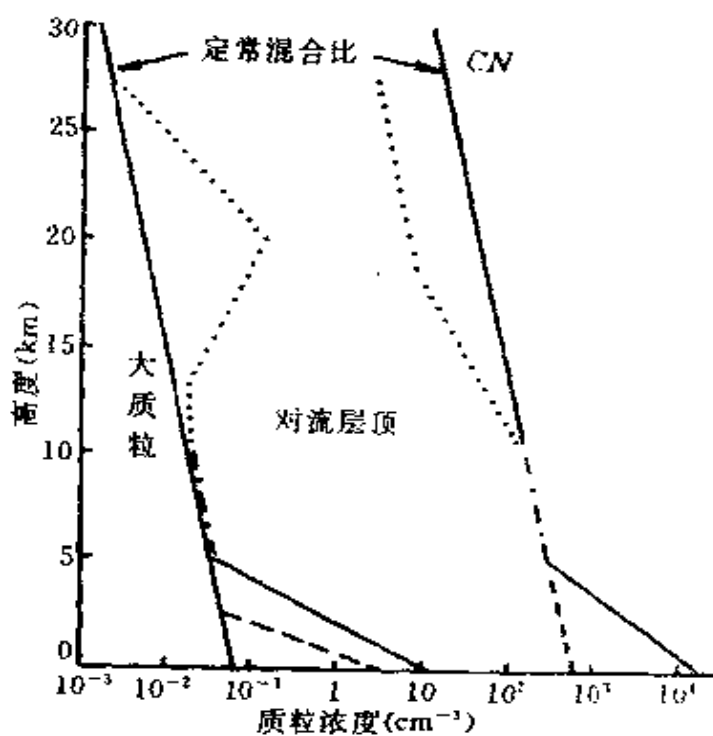


图 6.2 自然气溶胶垂直分布模式(对 CN, 海洋气溶胶和背景气溶胶相同)
 区分四种气溶胶: - - 大陆 - - - - 海洋 - · · · - 背景 · · · · 平流层

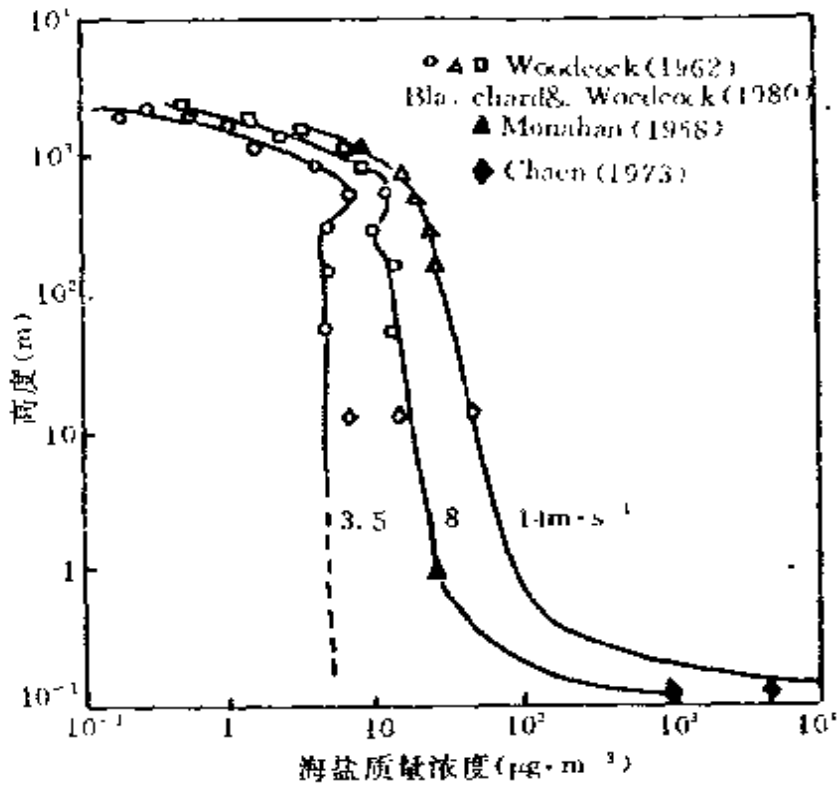


图 6.3 不同风速下洋面上空海盐随高度的质量浓度分布

下层两种尺度范围的数浓度随高度呈类似的指数递减,标高约 1km。说明尺度分布随高度具有准保守性。在 5km 以上数浓度向小质粒方向倾斜,使尺度分布变得平缓些。若 $r > 0.1\mu\text{m}$ 质粒尺度分布近似地与高度无关,则由地面浓度和浓度廓线即可推测大陆对流层中的气溶胶的柱质量密度,从而可以把对流层气溶胶浓度概括成两段模式,即对流层上层的均匀背景气溶胶和从地面向上以标高 1km 呈指数递减的对流层低层气溶胶。如图 6.2 所示。平流层中 20km 附近大核增加并达到峰值,主要归结为硫酸滴的增加,形成 Junge 气溶胶层,将在第八章中讨论。出现在海洋上空的背景气溶胶高度较低,低层为一海盐质粒递减层,对 $r < 7\mu\text{m}$ 的海盐核,以标高为 0.5km 呈指数递减,随风速增大,质量浓度增加,如图 6.3 所示。

上述气溶胶垂直分布模式,可用于计算对流层气溶胶总质量浓度,此时采用典型的地表浓度和主要气溶胶垂直分层和标高。

$$\left. \begin{aligned}
 \text{陆地} \quad n_{ac} &= n_{1,0} \exp(-z/H_1) + n_{2,0} \exp(-z/H_2) \\
 &\quad (0 < z < z_T) \\
 \text{海洋} \quad n_{as} &= n_{3,0} + n_{2,0} \exp(-z/H_2) \\
 &\quad (0 < z < 600\text{m}) \\
 n_{as} &= n_{3,0} \exp[-(z-0.6)/H_3] \\
 &\quad + n_{2,0} \exp[-(z-0.6)/H_2] \\
 &\quad (600\text{m} < z < z_T)
 \end{aligned} \right\} (6.1)$$

其中 $n_{1,0} = 45 \mu\text{gm}^{-3}$ 代表地表平均质量浓度, $n_{2,0} = 1 \mu\text{gm}^{-3}$ 为背景气溶胶的起始质量浓度, $n_{3,0} = 10 \mu\text{gm}^{-3}$ 为海洋表面平均质量浓度。 $H_1 = 1\text{km}$ 为陆地边界层气溶胶的标高。 $H_2 = 9.1\text{km}$ 为背景气溶胶浓度的标高, $H_3 = 0.9\text{km}$ 为海洋边界层气溶胶的标高。 z_T 为对流层顶的平均高度, 可取为 $z_T = 12\text{km}$ 。对整个对流层取积分, 可得下列气柱质量密度:

$$\begin{aligned}
 \text{大陆} \quad N_{ac} &= n_{1,0}H_1 + n_{2,0}H_2[1 - \exp(-z_T/H_2)] \\
 &= 5.17 \times 10^{-3} \text{kgm}^{-2} \\
 \text{海洋} \quad N_{as} &= 600n_{3,0} + n_{3,0}H_3 \\
 &\quad + n_{2,0}H_2[1 - \exp(-z_T/H_2)] \\
 &= 2.1 \times 10^{-5} \text{kgm}^{-2}
 \end{aligned}$$

对流层大气气溶胶质粒总质量负荷 G_A , 由已知陆面面积 $A_l = 1.49 \times 10^{14} \text{m}^2$ 和海洋面积 $A_s = 3.6 \times 10^{14} \text{m}^2$, 得

$$G_A = N_{ac}A_l + N_{as}A_s = 1.52 \times 10^{10} \text{kg}$$

类似地可计算对流层中海盐质粒的总质量 G_s ,

$$G_s = 5.4 \times 10^9 \text{kg}$$

其中未计入海洋向大陆输送的海盐质量。

北京地区直径 $0.5 \sim 8.0 \mu\text{m}$ 的气溶胶数浓度的垂直分布的飞机测定如图 6.4 所示, 用负指数递减可较好地描述, 5 次测定综合分析表明, 标高约 1.2km , 同时发现当存在逆温层时, 垂直扩散受抑制, 气溶胶质粒在逆温层下积累, 逆温层内质粒分布不连续。按

$\rho_p = 2\text{kgcm}^{-3}$ 计算得到的相应的质量垂直分布也画于图中, 质量随高度分布的标高为 2.2km。

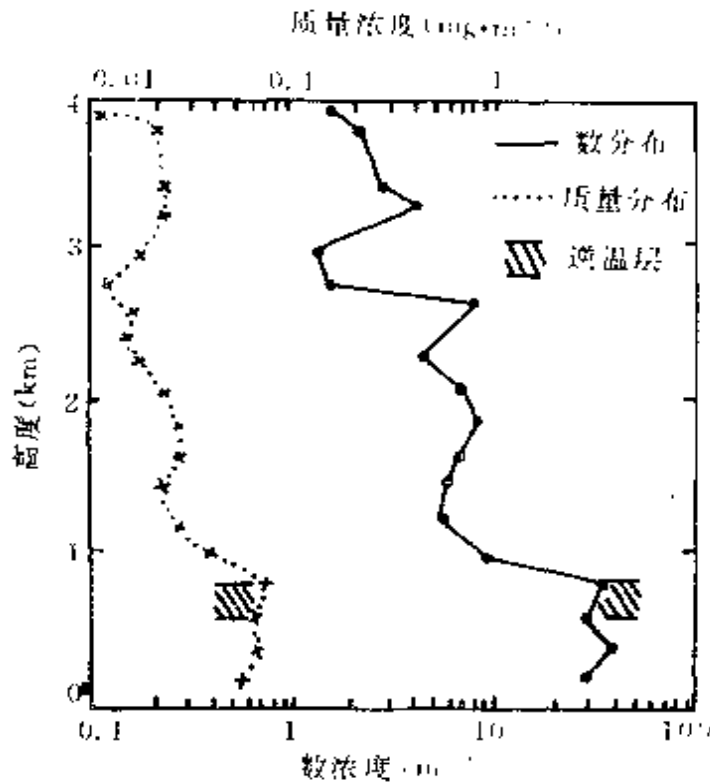


图 6.4 大气气溶胶质粒的垂直分布(北京, 1982 年 4 月 27 日)

近年来, 国内在一些城市上空的飞机探测表明, 城市气溶胶浓度的垂直分布, 随辐射逆温和湍流混合层的变化而变化, 并可近似地认为气溶胶质粒在混合层顶为全反射。在几百公里范围内传输主要在混合层内进行。因此在城市上风方向进行观测, 可少受城市烟羽和局地源的影响。考虑到上述规律, 当讨论城市气溶胶质粒的稳定的垂直分布时, (6.1) 式中的标高 H_p , 应分别针对不同情况选取: 当辐射逆温尚未完全消散时, H_p 应取实际的辐射逆温消散型混合层高度 H_{pv} ; 而当辐射逆温已完全消散, 混合层达最大高度时, H_p 应取热对流混合高度 H_{ph} 。对前者当 $H_{ph} > Z > H_{pv}$ 时, n_z 取局地平均背景值浓度; 当 $n_z > H_{ph}$ 时, 两者的 n 均取大陆背景浓度。

2. 气溶胶的水平分布和输送

气溶胶质粒的水平分布的变化一般远低于其垂直分布的变化,但不同质粒尺度,水平分布具有不同的特征。城市总悬浮质粒(TSP,指单位体积大气中, $d_{ae} < 100\mu\text{m}$ 的所有质粒)的质量浓度的地面分布浓度中心,常与人口密集的市区和工业集中区相对应,主要受地表面源和低排放源控制,而与高架源关系不密切,受风向风速和大气边界层稳定度的影响。但城市气溶胶稳定质粒($0.3 \sim 10.0\mu\text{m}$)数浓度的空间分布与上述不同,主要受高架排放源的影响,浓度中心向下风方位移,城市排放的大量 SO_2 、 NO_x 等污染气体,通过气粒转化作用,对上空和下风向的浓度分布有明显影响。

气溶胶质粒的水平输送受四种不同尺度空气运动的影响,包括小尺度($< 10\text{km}$),中尺度($10 \sim 10^6\text{m}$),大尺度或天气尺度(km)和全球尺度($> 10^3\text{km}$)。其中的小尺度空气运动主要是涡动扩散机制,在边界层中表现明显,受局地排放源的不均匀性影响,数浓度的水平分布除存在随机波动外,还存在一定幅度的系统变化。北京上空1.2和3.0km高度 $0.5 \sim 8.0\mu\text{m}$ 范围内气溶胶质粒数浓度的水平分布如图6.5所示。

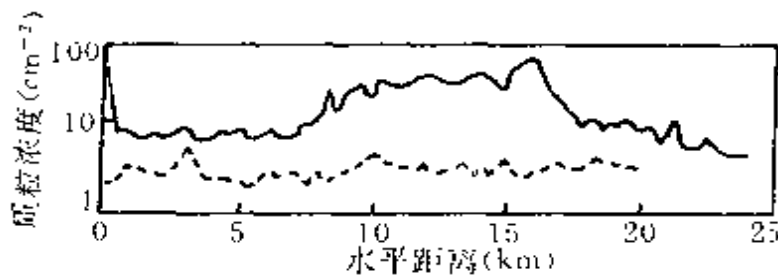


图 6.5 北京上空气溶胶质粒的水平分布
(— 1.2km; ---- 3.0km)

中尺度输送主要表现为两种现象,即城市烟羽和中尺度天气环流,后者包括海陆风、山谷风和城市热岛环流,风场与温度场共同作用,同时存在扩散和输送两种作用。下面以地处晋中盆地北端边缘的太原地区城市气溶胶向下风方输送为例进行讨论。图 6.6

为 150m 高度(相当于北风时城市热岛混合层厚度)城市下风方近百公里的航测资料分析,在几十公里范围内基本保持具有浓度轴心的烟羽形态,在相应地形和局地风场共同作用下,形成一种通道型输送,并明显地分为两路:一路在西山脚下沿河谷地带下泄,浓度中心轴线清晰,延绵近百公里;另一路沿盆地中心偏北的风速汇流轴,由于轴区最大风速比周围平均高出 $2\sim 4\text{ms}^{-1}$,在风速切变动力不稳定的作用下,使烟羽扩散稀释加快,约扩展至 50 多公里后,中心轴线才消失。

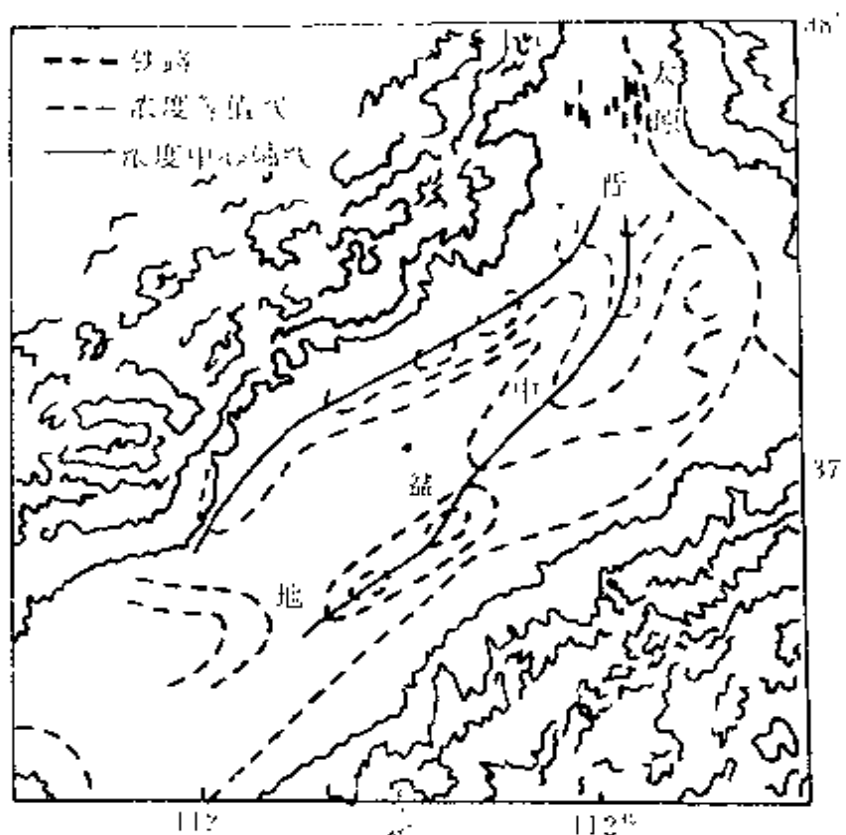


图 6.6 太原市气溶胶质粒向晋中盆地输送
($z = 150\text{m}$)

大尺度或天气尺度输送,70 年代研究放射性残骸的大尺度输送以及孢子、花粉、种子、昆虫的大尺度漂移,在北美、欧洲对高浓度臭氧、硫酸盐、*TSP* 的远距离输送获得了很大进展,原因在于广大乡村地区的污染控制早已解决,而局地浓度测定表明原有的局

地发射物中尺度输送仍不能作出完善的解释,同时城市正在采取有效措施以减少 SO_2 和质粒排放,并已使污染水平降至相应的背景浓度值。目前对远距离输送的分辨能力已提高,如纽约已把 40% 的 *TSP* 和 70% 的硫酸盐归结为天气尺度输送,污染期常与高压系统的输送相伴,范围已达几千公里,而与低压相随的却是酸雨问题。50 年代中期首先在北欧发现酸雨,60 年代末期把它归之为空气污染物的远距离输送(LRTAP)。污染气体和质粒从英国和欧洲中部持续向斯堪的纳维亚半岛输送,而且气溶胶质粒的组成随所通过的下垫面为海面、农业区、森林的不同而逐步变酸,其中硫酸盐的沉降主要受降水和风的控制,南部最大值为 SO_4^{2-} ,每公里达 3~5 吨,约 20% 的总硫含量来自欧洲,向北则外来源的贡献不明显。

由于干旱半干旱地区占地球陆面的 30%,人们关注沙漠区的扩大和气载沙尘可能引起的生态和气候效应,近年来加强了对沙漠沙尘长距离输送的研究。撒哈拉沙漠是北半球风吹尘的主要源地,土壤岩石风化,被强风吹至大气中,通过湍流混合分布在厚达几公里的沙尘层中进入主要风系,其主支在信风作用下通过北大西洋至加勒比海,经历约 5~7 天,当撒哈拉气团离开大陆时,被来自东北的较冷空气从下部切开形成逆温层,阻止了空气的垂直交换,保留了信风逆温之上各高度的沙尘流,当然在传输途中其质粒浓度也被下沉混合和降水清除而稀释。由大西洋大气浑浊度测定表明,这一主支沙尘输送为连续气流携带,不时叠加新的沙尘暴。向西南方向进入几内亚湾沿岸,这一支为季节性输送,与热带辐合区的南北位移相联系。在合适的条件下,撒哈拉尘也通过地中海向欧洲和近东输送,春季极地气团深入到撒哈拉北部产生强烈的低压系统,使欧洲和近东常受撒哈拉沙尘的侵袭。

由气载撒哈拉沙尘的源区面积统计发现,阿尔及利亚西南,摩洛哥和毛里塔里亚可作为向北大西洋输送的主要源区,卫星云图的可见尘云面积超过 10km。冬季移向几内亚湾的源区为尼日尔、

乍得一带,向北输送无特定源区。撒哈拉沙漠尘的输送距离一般小于 2000 公里,仅 20%用于长距离输送,在输送过程中其分布特征不断变化,当尘羽从源区扩展融合后,众数半径移向较小质粒,总浓度减小,经 5000 公里长距离输送后大多数由次微米质粒组成,由此可解释沙漠区近处出现干霾,按沙漠区沙尘垂直通量和海洋沉积资料计算表明,过去的有关全球矿尘产生率必须提高。另外这种气溶胶质粒的远距离输送,造成各种来源的气溶胶混合、演变,形成了一种过渡型气溶胶质粒的组成和分布特征。

我国西北地区的塔克拉马干和阿拉善沙漠被认为是东亚大气沙尘的主要源地,现以 1988 年 4 月 9~16 日的一次强黄沙天气过程为例,追溯其源地,分析其输送路径和范围。

导致这次过程的直接原因是两次欧洲大槽相继东移,并与极锋汇合致使冷空气强烈爆发,大量沙尘随风挟卷输送。9 日 20 时乌鲁木齐首先出现大风和沙暴,至 12 日 20 时黄沙天气范围所及,南至桂林、长沙、东至上海、杭州。北方以沙暴吹沙为主,南方为浮尘。由修正的欧拉方法计算的沙尘轨迹如图 6.7 所示,与卫星云图图像识别的源地和输送方向以及能见度和直接太阳辐射低值区出现的时间和范围分析比较一致。

源地并非单一,起始于新疆北部沙漠区,途经内蒙古高原的各沙漠区和黄土高原是主要源地,而且 500 和 700hPa 的轨迹经由的地区不尽一致,表明两层沙尘来源不同。其 TSP 平均值为 $5118\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,高于正常天气下的 $306\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 达 16.7 倍,比同过程的临安高 2.4 倍。此次黄沙天气过程非常强烈,输送量很大,平流扩散也很强。沙尘中的元素以亲石元素为主,来自自然源。

国家七·五科技攻关项目,西南和华南酸雨形成研究,对污染物中远距离输送,进行了模拟计算,按排放源实测资料,采用简单的烟团模式,并假定污染物在混合层内垂直方向均匀分布,采用定常加速度法计算气块运动轨迹,从而获得污染物的输送路径。结果表明两地区均以局地污染影响为主,尤以西南地区更为明显,它与

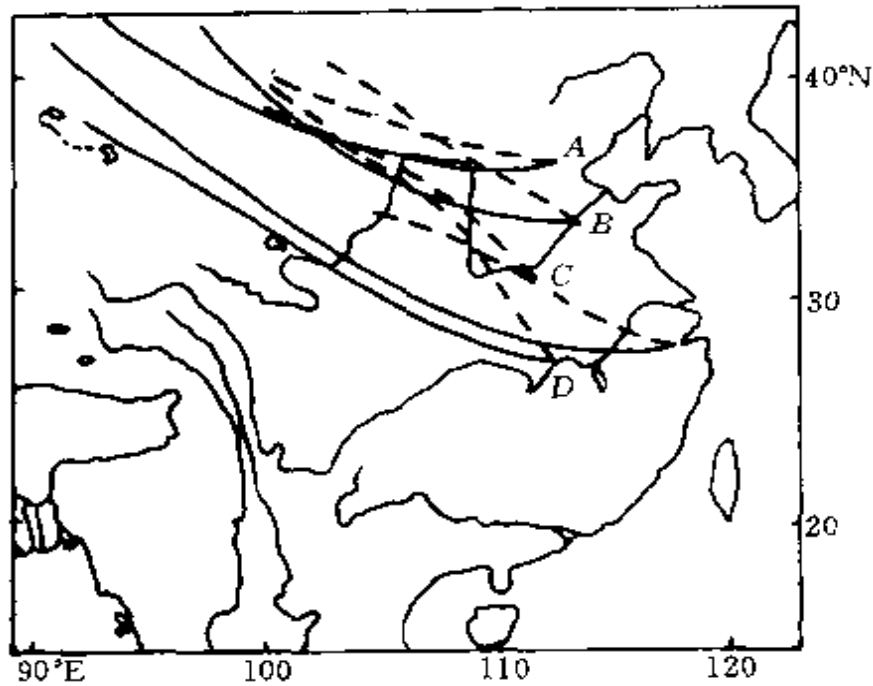


图 6.7 1988 年 4 月一次沙尘输送轨迹

— 500hPa - - - 700hPa

- A 北京 10 日 5 时至 11 日 11 时 B 济南 10 日 17 时至 11 日 23 时
 C 郑州 11 日 2 时至 11 日 14 时 D 武汉 10 日 11 时至 12 日 14 时

外界的交换量甚小。华南地区输出量较大,主要出现于 1~3km 高度内。3,4 月间,当北方冷空气南下并与西南暖湿气流交绥而产生降雨时,低层污染物随锋面南移而由北向南输送,高层污染物则以切变线为界,形成南北交汇的态势,稍受北部邻省排放的影响。

为适应气溶胶质粒的远距离输送,要求质粒必须在大气中悬浮几天,最重要的远距离输送质粒在边界层内 $d_{ae} = 0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$, 即积聚模态。它是能见度衰减的主要载体,故能见度测量和分析已被用于跟踪气团霾层的天气尺度输送特征。

3. 气溶胶各种浓度的年、日变化

由于气溶胶探测的长年资料不足,气溶胶质粒浓度的年变化特征,只能根据长年气象能见度观测资料的统计分析和大气污染指数的年变化来推测。北京气溶胶表面积浓度四季变化不大,以秋季最低,夏季次之,冬季最差。早年因春季沙尘频率较高,春季气溶

胶浓度甚至高于冬季,目前冬春两季差异不大,都是全年中偏高的时段。南京气溶胶表面积浓度的年变化以夏季最低,秋季次之,冬季最大。造成气溶胶浓度年变化的原因主要是两方面:局地污染源排放量的变化和质粒形成、增长以及传输的气象条件的改变。冬季取暖生活耗煤增加,植被枯萎以及近地面常处于稳定甚至逆温状态,颗粒物不易扩散稀释反而在低层累积;夏季对流较强,局地污染较轻;北京的9,10月间,秋高气爽,低层处于中性状态,湿度较低,风速适中,最利于扩散输送,故此时气溶胶浓度最低。

近年来国内对城市工业区大气气溶胶的探测分析有相当积累,对煤烟型城市污染大气气溶胶的日变化特征已基本掌握。图6.8为污染最严重的重工业城市太原冬季大气气溶胶三种模态质粒数浓度的平均日变化。粗粒模态数浓度平均变化比较平缓,但具有明显的双峰双谷特征,两峰升幅差不多,且第一峰值维持时间较长,出现在06~11时,第二峰值稍短,出现在18~22时。核模态数浓度变化幅度大,无论冬、夏均表现为三峰三谷型,最大峰值出现于12~14时,此时正值粗粒模态数浓度的谷值,形成了鲜明的对比,其它两峰值出现时间与粗粒模态的双峰基本一致。积聚模态数浓度的日变化特征与核模态基本一致,变幅介于两个模态之间。

由于大气气溶胶表面积浓度主要由积聚模态质粒造成,而体积浓度主要由粗粒模态质粒承担,故它们的日变化特征可分别由积聚模态和粗粒模态数浓度的日变化推断。

气溶胶质量浓度的日变化比较简单,大气环境监测中 TSP 资料甚丰,已建立起飘尘($d_{ac} < 10\mu m$)和可吸入肺质粒(其尺度范围较宽,主要是较小的质粒, $d_{ac} < 2\mu m$ 基本上全部进入肺泡, d_{ac} 在 $2\sim 10\mu m$ 有90%进入呼吸系统,10%可进入肺泡)之间质量浓度的经验线性相关公式,因此可分析上述三种质量浓度的平均日变化规律。大量实测资料表明, TSP 、飘尘和可吸入肺质粒的质量浓度均为双峰双谷型,第一峰出现于06~11时,第二峰18~23时,第一峰值维持时间往往稍长于第二峰值,日变化振幅以 TSP 最

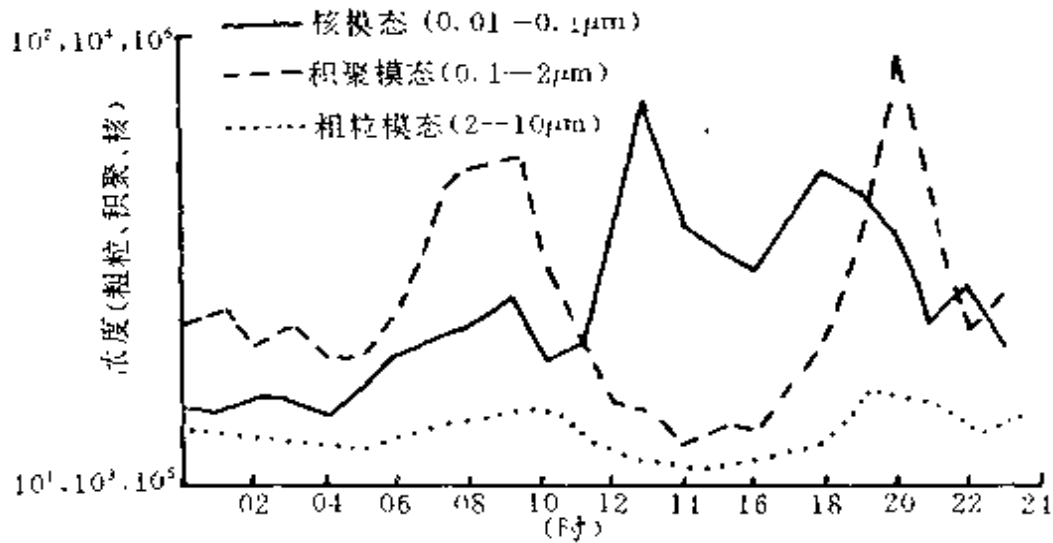


图 6.8 太原冬季大气气溶胶三种模态质粒数浓度的平均日变化

大, 飘尘次之, 可吸入肺质粒最小。

根据气溶胶浓度日变化规律, 可将城市大气气溶胶污染状态划分为四个时期, 即强污染期(06~11 时), 次强污染期(18~23 时), 光化反应期(13~15 时)和弱污染期(01~05 时), 以时段划分, 突出其各自的污染特征。

气溶胶浓度日变化规律的形成, 主要受制于气溶胶污染源排放量的日变化和大气边界层中湍流交换以及稳定度的日变化特征, 还应叠加城市热岛效应的作用, 尤其是城区在入夜后出现的热岛混合层引起的, 把高架源污染物输送至地面的“熏烟”现象, 以及夜间辐射逆温加强造成逆温上部风速切变增大, 当 $Ri < 0.25$ 时诱发 Kelvin-Helmholtz 切变不稳定波, 从而引发上层的动量和热量爆发性地向地面输送, 使逆温层厚度突然抬高, 同时使高架源排放的气溶胶质粒及积累于原逆温层下的排放物迅速输送至地面。这一现象可间歇地不断发生。后两种机制对地面气溶胶浓度形成次强值起着重要作用。爱根核模态在中午前后形成的不同于其它模态的第二峰值, 主要是光化学反应生成的。

§ 2 气溶胶质粒的干沉降

大气中质粒的移出过程相当有效。Hales 作过计算,若大气中不存在气溶胶质粒的消失机制,根据地面上硫的源强和对流层大气体积,硫的浓度将每年增加约 $70\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,这就意味着在一年内整个对流层大气将受到硫的污染,甚至达到城市上空污染大气的含硫水平。

对流层大气中质粒的移出或消失既可以通过上层大气的泄漏,也可以在地面沉积。在平均情况下前者受对流层顶和平流层的热力稳定的空气密度结构的严重抑制,只有强对流风暴通过升达 15km 以上的深对流垂直输送,并与位于对流层顶的高空急流强风区相互作用,形成重叠的对流层顶,才能为颗粒物质通过对流层顶的输送提供通道。但上层泄漏输送的量与流失于地面沉积相比是很小的。我们主要讨论气溶胶的干沉降和湿沉降两种过程。

1. 干沉降的物理过程和干沉降速度

干沉降是指气载物质包括痕量气体和颗粒物通过重力下落、扩散传输或两者的共同作用,沉积于土壤、岩石、植被和水面等地表面移出大气,也可以通过与表面碰撞或被突出物拦截而移出。干沉降过程具体可分为三个阶段:(1)在边界层通过重力沉降或湍流扩散而紧贴地表薄层输送,对较小的质粒主要受湍流扩散控制,可称为空气动力学输送分量;(2)在紧贴表面的层流薄层内,通过布朗扩散至吸收表面底层,称为表面输送分量,尽管该层厚度仅 $10^{-1}\sim 10^{-2}\text{cm}$,但湍流扩散不可能直达到表面,必须通过层流中的布朗扩散机制;(3)表面对物质的吸收粘附特征和可溶性决定了物质通过层流副层扩散有多少比例被实际移出大气,此作用称为传输分量。

必须指出,气溶胶质粒在重力作用下产生向下的通量是无疑

的,由于源位于地表,气溶胶浓度梯度方向指向上空,按理湍流扩散输送应与重力沉降相反,但若是考虑地表对气溶胶的粘附性,这样由于湍流扩散混合作用,在紧贴地表,浓度梯度可因地表粘附而反向,从而造成直接通过湍流扩散产生向下的沉积通量,尤其是对较小的质粒。

干沉降输送过程很复杂,把干沉降考虑成气溶胶质粒的移出机制,可以不涉及其详细过程,为此通常引进干沉降速度 v_D 的参量,把它看成是气溶胶垂直通量与贴近地表某高度 z_1 的浓度之间的比例常数,其值由实验获得

$$J(z, t) = v_D n(x, y, z, t) \quad (6.2)$$

干沉降速度 v_D 主要决定于近地表空气中的质量交换过程,包括主要参数:摩擦速度 u_* ,表面粗糙度 z_0 ,大气稳定度,还决定于质粒的大小、形状、密度和可溶性,同时与地面收集特征密切相关。

对大于 1mm 的质粒,沉降速度主要由重力沉降引起,在较高风速下,因湍流增强,沉降速度增大,对直径大于 $10\mu\text{m}$ 的质粒,则完全由重力沉降控制。对次微米质粒,沉降速度相对最小,约 10^{-4}ms^{-1} ,而爱根核因其迁移率随质粒减小而增大,使其与地表的碰撞率增加,从而使其沉降速度增大。

2. 干沉降速度的测定和干沉降的一般特征

用于测定干沉降速度的方法有三种:箱法,廓线分析法和涡动相关法,分别简述如下:

箱法 在被测地表罩一封闭容器测定其中浓度衰减。该法简单易行,但应尽量使封闭容器的存在不改变该表面的自然移出率,使测定结果具有代表性。

廓线分析法 测定平均浓度廓线以求得向下质粒通量(要求浓度差的精确度达到平均浓度的 1%)。为了对通量资料进行有关大气参数的订正,同时应测定气象要素以获得稳定度等资料。

涡动相关法 在给定高度直接测定湍流通量,在厚约 10 米量

级的近地面层,假定整层气溶胶质粒分布均匀,且不产生迅速的化学变化,此时近地面层的向下质粒通量就表示质粒移出率,质粒的垂直通量由脉动速度 w' 和脉动质粒浓度 c' 的乘积取平均 $\langle w'c' \rangle$,要求测量感应器的时间响应充分地短,以便区分对湍流通量有重要贡献的脉动量。此法已广泛应用于气体和小质粒的垂直输送测定。

国内在 80 年代中期开始进行干沉降的野外测定工作中,基本上采用后两种方法的综合。测量的基本原理如下:当观测点附近无局地污染源,气溶胶质粒在水平方向分布均匀时,质粒的垂直通量 $J(z)$ 可写成

$$J(z) = K_p(z) \frac{dn}{dz} + u_*(z)n(z) \quad (6.3)$$

$J(z)$ 取为向下为正, $K_p(z)$ 表示质粒的涡动扩散系数, $u_*(z)$ 为摩擦速度,右端第一项为梯度输送项,第二项为非扩散作用项,在近地面的常通量层中,控制细粒浓度垂直分布的主要机制是湍流输送,即

$$K_p(z) \frac{dn}{dz} \gg u_*(z)n(z)$$

限于对质粒涡动扩散系数进行直接测定的困难,考虑那些质量几乎可以忽略的细粒(粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下),其湍流扩散特征与气体的动量或热量扩散系数近于相同,故可采用气体的涡动扩散系数 $K_m(z)$ 代替质粒的涡动扩散系数,从而

$$v_D(z) = \frac{J(z)}{n(z)} \approx = \frac{K_m(z)}{n(z)} \cdot \frac{dn}{dz}$$

将上式写成与观测资料对应的有限高度的差分形式,因 $\overline{u'w'} = -K_m \frac{du}{dz}$, 则

$$v_D = \frac{\overline{u'(z)w'(z)}}{u(z_2) - u(z_1)} \cdot \frac{n(z_2) - n(z_1)}{n(z)} \quad (6.4)$$

式中 $u'(z), w'(z)$ 分别为风速的水平 and 垂直脉动速度, $u(z_1),$