

УДК 544.733.422:519.87

О.Б. Кудряшова, Б.И. Ворожцов, А.А. Антонникова

**ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ
ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ С УЧЕТОМ
ПРОЦЕССОВ КОАГУЛЯЦИИ, ИСПАРЕНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ**

Математическая модель основана на уравнении Смолуховского, описывающем динамику изменения функции распределения частиц жидкокапельных аэрозолей по размерам с учетом испарения и осаждения. Применяя теорию размерностей, удалось получить критерии, характеризующие относительную эффективность процессов коагуляции и испарения. Проведен параметрический анализ уравнений в безразмерном виде. Представлены результаты экспериментального исследования дисперсных параметров аэрозоля.

Ключевые слова: *коагуляция аэрозоля, испарение капель, функция распределения частиц по размерам.*

Несмотря на то, что эволюция аэрозольных облаков исследовалась уже много десятилетий, полного понимания процессов, происходящих в жидкокапельном аэрозоле, до сих пор нет. Особенно сложными нам представляются вопросы, связанные с описанием кинетики субмикронных облаков: необходимо взаимосвязано учитывать быстрое испарение капель, связанное с кривизной их поверхности, процессы осаждения и коагуляции. Предложенная в работе физико-математическая модель позволяет учесть эти процессы и получить представление об изменении дисперсных параметров аэрозоля в зависимости от времени. Это представляет не только теоретический интерес, но является важным при разработке практических приложений, например в области экологии (нейтрализация вредных выбросов, адсорбция токсичных веществ, дезинфекция помещений).

В атмосфере присутствует аэрозоль многомодальной структуры с характерными размерами от долей до десятков и сотен микрон [1]. В модельном аэрозоле, полученном в лабораторных условиях, распределение частиц по размерам можно считать одномодальным и соответствующим гамма-распределению

$$f(D) = aD^\alpha \exp(-bD), \quad (1)$$

где D – диаметр частицы, b , α – параметры распределения, a – нормировочный коэффициент.

Рассмотрим трансформацию распределения частиц по размерам с течением времени. Следуя [1, 2], запишем балансовое уравнение (интегральный вариант уравнения Смолуховского), описывающее изменение со временем функции распределения частиц по размерам в предположении пространственной однородности облака частиц:

$$\frac{\partial f(D, t)}{\partial t} = I_1 + I_2 + I_3, \quad (2)$$

где I_1 описывает убыль капель с диаметром D за единицу времени в единице объема за счет столкновения капли диаметра D с любой каплей диаметра D' :

$$I_1 = -f(D, t) \int_0^{\infty} K(D, D') f(D', t) dD', \quad (3)$$

где $K(D, D')$ – вероятность столкновения капель с диаметрами D и D' в единицу времени. Примем вероятность столкновения частиц пропорциональной их массам: $K(D, D') = b_k (D^3 + D'^3)$.

Член I_2 описывает возникновение частиц диаметра D за счет столкновения капель с диаметрами D' и $D - D'$:

$$I_2 = \frac{1}{2} \int_0^D K(D - D', D') f(D', t) f(D - D', t) dD'.$$

При этом сделаны следующие предположения:

- облако частиц пространственно однородно;
- существенными являются эффекты столкновения частиц; при этом учитываются только парные столкновения (параметр «упаковки», то есть отношение объема всех частиц к занимаемому им объему воздуха много меньше единицы), каждое столкновение приводит к слиянию частиц;
- явлениями ультразвуковой, турбулентной, электростатической коагуляции пренебрегаем.

Уравнение (2) описывает коагуляцию в аэрозольном облаке как твердофазных, так и жидкокапельных частиц в классической постановке с членом I_3 , отвечающим за сток (источник) частиц. Для жидкокапельных субмикронных аэрозолей существенным стоком в данном уравнении будет являться уменьшение массы капель за счет их испарения.

Учет испарения и осаждения частиц

Уравнение Максвелла описывает скорость испарения капли за счет кривизны ее поверхности и имеет вид

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2\pi D_f M (p_{\text{drop}} - p_{\text{pl}})}{RT}, \quad (4)$$

где m – масса капли; D_f – коэффициент диффузии; M – молекулярный вес жидкой капли; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; p_{drop} и p_{pl} – парциальное давление над каплей и плоской поверхностью.

Член I_3 описывает уменьшение массы частиц за счет их испарения и определяется уравнением Максвелла, продифференцированным по массе частицы:

$$I_3 = \frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{dm}{dt} f(D) \right) = \frac{\partial}{\partial m} \left[\frac{2\pi D_f M (p_{\text{drop}} - p_{\text{pl}}) f(D)}{RT} \right].$$

Учитывая формулу Томсона (Кельвина) $\ln(p_{\text{drop}} / p_{\text{pl}}) = \frac{4\sigma M}{\rho_w RTD}$, где σ – поверхностное натяжение; ρ_w – плотность жидкости, выражая массу частицы через ее диаметр, получим

$$I_3 = \frac{\partial}{\partial D} \left[4\pi D_f M p_{\text{pl}} \left(\exp\left(\frac{4\sigma M}{\rho_w RTD}\right) - 1 \right) \frac{f(D)}{RTD\rho_w} \right].$$

Начальные условия для уравнения (2): при $t = t_0$ $f(D, t_0) = f_0(D)$ – начальное распределение частиц по размерам, имеющее вид (1).

При моделировании процессов седиментации в эволюции аэрозолей [2] обычно принято считать, что все частицы, масса которых превышает критическое значение, сразу выпадают в осадок и не принимают участие в коагуляции. На наш взгляд, это неточно отражает физическую картину процесса, так как никакие частицы не выпадают в осадок мгновенно, а нас интересует именно динамика процесса, в том числе время осаждения. Поэтому необходимо учитывать зависимость критического размера от времени. Эта зависимость будет определяться с помощью выражения для скорости осаждения

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2G\rho_w D^2}{9\eta_0}, \quad (5)$$

где h – высота расположения частицы над землей; G – ускорение свободного падения; η_0 – кинематическая вязкость. Тогда в момент времени t все капли диаметром больше $D_{кр}$ выпадут в осадок. Величина $D_{кр}$, как следует из уравнения (5), определяется выражением $D_{кр} = \sqrt{\frac{9\eta_0 H}{2G\rho_w t}}$, где H – высота облака. Уравнение (3) решается в виде

$$I_1 = -f(D, t) \int_0^{D_{кр}(t)} K(D, D') f(D', t) dD'.$$

Таким образом, спектр частиц на каждый момент времени t будет обрезан справа за счет седиментации крупных частиц, причем постепенно эта граница будет смещаться в сторону все более малых частиц.

Преобразования уравнений к безразмерным переменным

Для приведения уравнения (2) к безразмерному виду необходимо выбрать характерные масштабы: диаметр и время. В качестве характерного диаметра выберем медианный: $D_0 = \alpha/b$. В качестве характерного времени, если рассматривать только жидкокапельные аэрозоли, можно взять время испарения капли диаметра D_0 , но для построения более общей модели, которая учитывает неиспаряемые жидкости или твердофазные аэрозоли, предпочтительнее выбрать другое характерное время, а именно: время осаждения частицы диаметром D_0 . Итак, в качестве масштаба по времени введем время жизни частицы диаметром D_0 (за счет седиментации)

$$t_1 = \frac{9\eta_0 H}{2GD_0^2}$$

находящаяся в верхней точке облака на высоте H).

Обозначим безразмерный диаметр как x , а безразмерное время как θ . Тогда $D = D_0 x$, $f_0(x) = a_1 x^\alpha e^{-ax}$, $a_1 = aD_0^\alpha$, $\theta = \frac{t}{t_1}$. Уравнение (2) в безразмерном виде

запишется следующим образом:

$$\frac{df(x, \theta)}{d\theta} = I_1 + I_2 + I_3, \text{ при } \theta = 0 \quad f(x, 0) = f_0(x); \quad (6)$$

$$I_1 = -f(x, \theta) \int_0^{x_{кр}(\theta)} K(x, x') f(x', \theta) dx', \quad I_2 = \frac{1}{2} \int_0^x K(x - x', x') f(x', \theta) f(x - x', \theta) dx',$$

$$K(x, x') = \overline{b_k}(x^3 + x'^3), \quad \overline{b_k} = b_k D_0^4 t_l = b_k D_0^2 \frac{9\eta_0 H}{2G}, \quad x_{кр}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\theta}}.$$

Все частицы, для которых $x > x_{кр}$ в момент θ , выпадут в осадок.

$$I_3 = -\frac{\partial}{\partial x} \left[2\pi D_f M p_{pl} \left(\exp\left(\frac{4\sigma M}{\rho_w RT D_0 x}\right) - 1 \right) \frac{f(x, \theta)}{RT D_0^2 x \rho_w} \right] \frac{1}{t_l} =$$

$$= -Ku \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\exp\left(\frac{To}{x}\right) - 1 \right) \frac{f(x, \theta)}{x} \right],$$

где безразмерный комплекс Ku , характеризующий отношение скорости испарения к скорости седиментации, определяется как

$$Ku = \frac{9\eta_0 H D_f M p_{pl}}{RT \rho_w G D_0^4} = \frac{t_l}{t_e};$$

$$t_e = \frac{RT \rho_w D_0^2}{2D_f M p_{pl}} - \text{время испарения плоской поверхности.}$$

Параметр, характеризующий испарение за счет кривизны поверхности,

$To = \frac{4\sigma M}{\rho_w RT D_0}$ – логарифм отношения парциального давления над каплей диаметра D_0 к парциальному давлению над плоской поверхностью.

Дифференцируя выражение для I_3 , получим

$$I_3 = \frac{Ku}{x} \left[\frac{To}{x^2} \exp\left(\frac{To}{x}\right) + \left(\frac{f(x, \theta)}{x} - \frac{\partial f(x, \theta)}{\partial x} \right) \left(\exp\left(\frac{To}{x}\right) - 1 \right) \right].$$

Введем диаметр x_{\min} , такой, меньше которого на момент времени θ все капли испарятся. Он определится из уравнения $\theta = \frac{x_{\min}^2}{Ku(e^{To/x_{\min}} - 1)}$, которое получается

путем интегрирования уравнения Максвелла (4), с учетом уравнения Томсона, в безразмерном виде. В спектре частиц в следующий момент времени опять появятся капли диаметра, меньше x_{\min} за счет испарения более крупных капель, поэтому обрезания спектра, как справа за счет седиментации, не будет. Знание этого диаметра поможет вычислить убыль массы капель за счет испарения. Суммарно убыль массы частиц за счет испарения и седиментации на момент времени θ составит

$$\Delta m = \int_0^\theta \left(\int_0^{x_{\min}(\theta)} f(x, \theta) dx + \int_{x_{кр}(\theta)}^\infty f(x, \theta) dx \right) d\theta. \quad (7)$$

Математическая модель в безразмерном виде (6), описывающая эволюцию аэрозоля, имеет следующие параметры: α , To , Ku , $\overline{b_k}$. Основным параметром для жидкокапельных аэрозолей, определяющим соотношение процессов испарения и седиментации, – Ku .

Критерии подобия и их влияние на динамику аэрозольного облака. Модельные расчеты и сравнение с экспериментом

Проведем оценку времени осаждения водяных капель разных размеров под действием гравитации в воздухе (при нормальных условиях). Расчеты показывают, что быстро осаждаются лишь капли с радиусом более 1 мкм: для $D=20$ мкм время осаждения составит 0,69 мин, а для $D=0,2$ мкм – 116 ч. Таким образом, для среднedisперсных аэрозолей осаждение следует учитывать, только если нас интересует время, измеряемое часами, а не минутами. Испарение же субмикронной водяной капли происходит за доли секунды. При таких условиях критерий $Ku \gg 1$, $Ku \sim 10^9 \dots 10^{11}$. Но для других условий, например повышенной влажности капле трудноиспаряемых жидкостей, а также для грубодисперсных жидкокапельных аэрозолей, критерий Ku становится ~ 1 . В этом случае процессы испарения и седиментации будут идти с одинаковой по порядку величины скоростью. Дальнейшее уменьшение Ku говорит о преобладании скорости седиментации перед испарением; в пределе, например для твердофазных аэрозолей, $Ku = 0$ и испарения не происходит.

Параметр To показывает, насколько для данного физико-химического состава капли скорость испарения зависит от кривизны поверхности. Для водяной капли при нормальных условиях $To \sim 10^{-3}$. Другие параметры модели: α – параметр, характеризующий начальное распределение частиц по размерам; \bar{b}_k – скорость коагуляции. Скорость коагуляции может существенно меняться при специальных воздействиях. Так, например, ультразвуковое воздействие на резонансных частотах увеличивает скорость коагуляции в десятки раз [3]. В этом случае вид функции вероятности столкновений $K(x, x')$ будет другой и будет включать в себя параметры излучения.

Результаты проведенных расчетов с помощью модели (6) для случая отсутствия испарения ($Ku=0$) приведены на рис. 1 и 2. Параметры расчета: $\alpha = 1$, $D_0 = 1$ мкм, $t_1 = 10^{10}$ с, $\bar{b}_k = 1$ (рис. 1) и $\bar{b}_k = 1000$ (рис. 2). Как видно из расчетов, ускорение процессов коагуляции приводит к существенному различию вида функции распределения и количества осевшего аэрозоля: 5,5 % для $\bar{b}_k = 1$ и 0,13 % для $\bar{b}_k = 1000$.

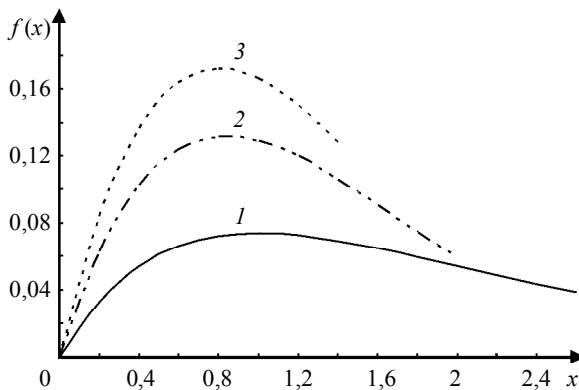


Рис. 1. Функция распределения частиц по размерам в нулевой момент времени (1), при $\theta = 0,25$ (2) и при $\theta = 0,5$ (3) – расчет для $\bar{b}_k = 1$

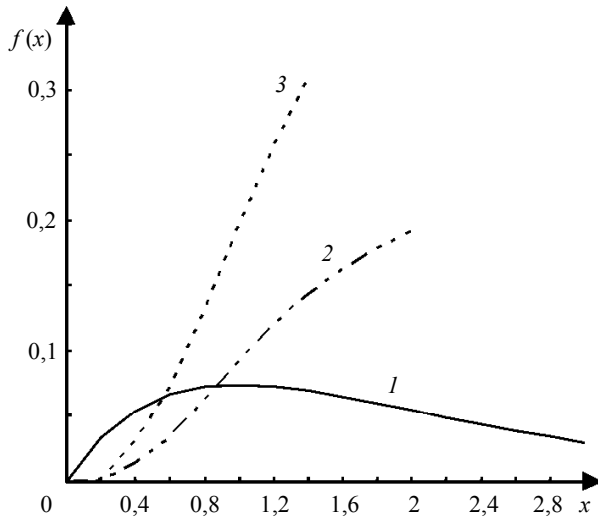


Рис. 2. Функция распределения частиц по размерам в нулевой момент времени (1), при $\theta = 0,25$ (2) и при $\theta = 0,5$ (3) – расчет для $\bar{b}_k = 1000$

Результаты проведенных расчетов для случая преобладания испарения над процессами коагуляции и осаждения ($Ku \gg 1$) приведены на рис. 3 и 4. Параметры расчета: $\alpha = 1$, $D_0 = 1$ мкм, $t_1 = 10^{10}$ с, $\bar{b}_k = 1000$, $To = 0,001$, $Ku = 10^{10}$ (рис. 3) и $Ku = 10^7$ (рис. 4). Последняя кривая 3 на рис. 3 и 4 отражает функцию распределения при почти полном испарении аэрозоля: $\Delta m = 0,99$. Как видно из рисунков, функция распределения частиц по размерам в случае преобладания испарения не претерпевает значительных изменений, за исключением области малых частиц ($x < 0,4$). Доля малых частиц со временем быстро возрастает, а распределение больших капель остается практически неизменным.

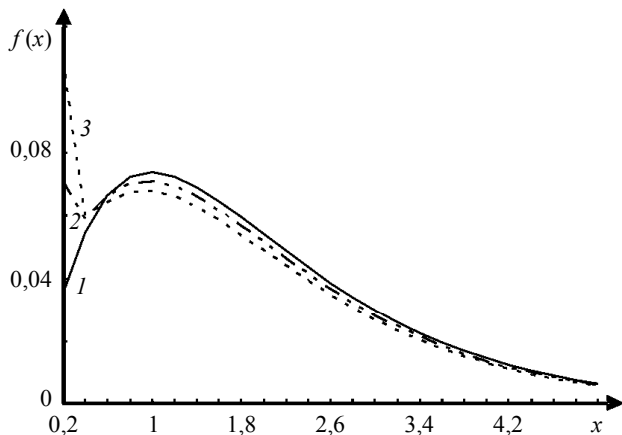


Рис. 3. Функция распределения частиц по размерам в нулевой момент времени (1), при $\theta = 10^{-9}$ (2) и при $\theta = 1,5 \cdot 10^{-9}$ (3) – расчет для $Ku = 10^{10}$

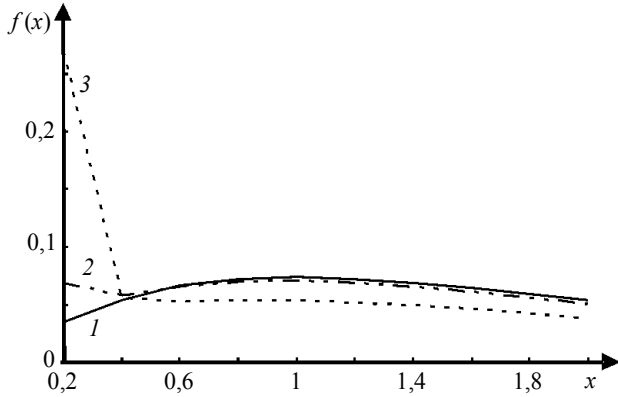


Рис. 4. Функция распределения частиц по размерам в нулевой момент времени (1), при $\theta = 10^{-5}$ (2) и при $\theta = 2,5 \cdot 10^{-5}$ (3) – расчет для $Ku = 10^7$

Расчеты для случая равноценности процессов испарения, коагуляции и осаждения ($Ku = 1$) отображены на рис. 5. Параметры расчета: $\alpha = 1$, $D_0 = 1$ мкм, $t_1 = 1E+6$ с, $\bar{b}_k = 1000$, $To = 0,001$. Доля убыли массы аэрозоля за счет испарения и осаждения, соответствующая кривой 3 ($\theta = 0,05$), составляет $\Delta m = 0,0275$. Сравнивая рис. 1, 2 и 5, можно заметить, что максимум функции распределения смещается со временем в сторону более мелких частиц при ненулевом значении параметра Ku за счет испарения. Сравнивая рис. 3, 4 и 5, можно отметить, что процессы коагуляции и осаждения существенно изменяют со временем вид функции распределения частиц по размерам в аэрозоле. Эту функцию уже нельзя описать с помощью гамма-распределения. Кроме того, спектр обрезан в области крупных частиц за счет осаждения, и точка обрезания спектра смещается со временем в область все более мелких размеров.

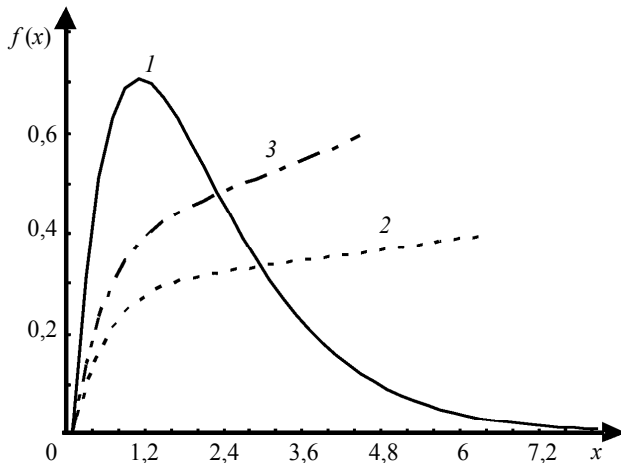


Рис. 5. Функция распределения частиц по размерам в нулевой момент времени (1), при $\theta = 0,025$ (2) и при $\theta = 0,05$ (3) – расчет для $Ku = 1$

Для проверки адекватности предложенной модели проведено сравнение с экспериментом. Измерения спектра размеров частиц проводилось с помощью модифицированного метода малоуглового рассеяния, основанного на поиске параметров функции распределения частиц по размерам путем решения серии прямых задач оптики аэрозолей [4]. Сущность метода заключается в определении спектра размеров аэрозольных частиц по измеренной малоугловой индикатрисе рассеяния путем сравнения ее с расчетными значениями. Установка позволяет определять параметры гамма-распределения (в диапазоне 1–100 мкм), а также концентрацию аэрозоля в заданном объеме.

Лазерный измерительный комплекс ЛИД-2М [4] состоит из излучателя, фотоприемного блока и блока регистрирующей аппаратуры. В качестве излучателя использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны излучения 0,632 мкм. Установка позволяет регистрировать излучения рассеяния в диапазоне углов $\Theta = 0-15^\circ$.

Для генерации аэрозоля использовался метод импульсного распыления [5]. Регистрация дисперсных характеристик аэрозоля производилась методом, описанным выше, в измерительном объеме 1 м^3 . В эксперименте распылялась вода.

Результаты экспериментальных измерений более наглядно можно представить не счетной, а массовой функцией распределения частиц по размерам, которая связана со счетной соотношением $g(D) = m/m_{10}f(D)$, где m_{10} – среднеарифметическая масса частиц: $m_{10} = \int_0^{\infty} mf(D)dD$, m – масса частицы диаметром D . В безразмерном

виде $g(x)$, где $x = D/D_0$. Экспериментально измеренные в начальный момент времени параметры распределения модельного аэрозоля: $\alpha = 0,38$, $b = 0,184$. Параметры расчета $\alpha = 0,38$, $D_0 = 2,1 \text{ мкм}$, $t_1 = 3,5 \cdot 10^{10} \text{ с}$, $\bar{b}_k = 1000$, $T_0 = 0,0022$, $K_u = 2,9 \cdot 10^{10}$.

Результаты экспериментальных измерений и расчета массовой функции распределения частиц аэрозоля по размерам приведены на рис. 6. Как видно из сравнения кривых 2 и 3 (эксперимент) и 4 и 5 (расчет), пик распределения в экспери-

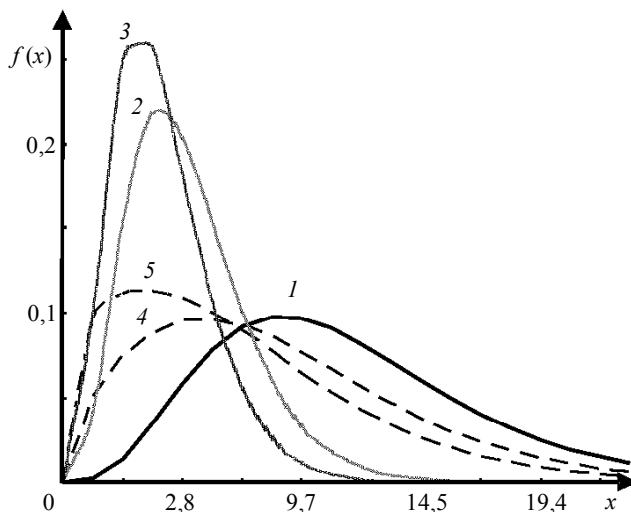


Рис. 6. Функция распределения частиц по размерам в нулевой момент времени (1), при $t = 6 \text{ с}$ (2 – эксперимент, 4 – расчет) и при $t = 12 \text{ с}$ (3 – эксперимент, 5 – расчет)

менте и в расчете хорошо совпадает, но расчетные кривые более «размазаны» при больших диаметрах. В целом, можно говорить о хорошем совпадении модельных расчетов с экспериментальными данными. Отличия в форме кривых можно объяснить ограничениями математического аппарата метода измерений: решение подбирается в виде гамма-распределения, в то время как такой вид функции распределения характерен для состояния равновесия; в процессе эволюции аэрозоля вид функции распределения может искажаться.

Учитывая выражение для убыли массы частиц (7) в условиях преобладания испарения над седиментацией (субмикронный модельный аэрозоль с приведенными выше параметрами функции гамма-распределения), выясним, какая массовая доля диспергированного аэрозоля испарится в первые секунды. Результаты полученного расчета (кривая) и эксперимента (точки) динамики отношения изменения массы капель Δm к начальной массе m_0 приведены на рис. 7. Уже через 12 с останется только 10 % от исходной массы аэрозоля, остальные 90 % массы жидкости испарятся. Это хорошо согласуется с данными эксперимента.

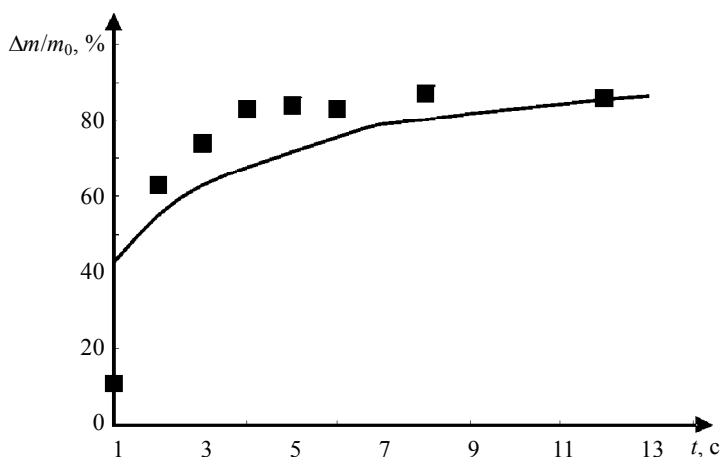


Рис. 7. Относительная масса испарившегося аэрозоля в зависимости от времени (точками показаны экспериментальные данные)

Выводы

Предложена модель эволюции жидкокапельного аэрозоля с учетом процессов испарения и коагуляции в виде варианта интегрального уравнения Смолуховского в безразмерном виде, со стоком (испарение) и обрезанием спектра (осаждение). Получены безразмерные критерии, характеризующие особенности протекания процессов. С помощью численных расчетов получено распределение частиц аэрозоля по размерам в зависимости от времени, проведены параметрические исследования.

Рассмотрены механизмы (испарение и коагуляция), влияющие на функцию распределения частиц аэрозоля по размерам. Установлено, что существует критическое значение параметра Ku , при котором происходит переход от доминирующего влияния механизма испарения ($Ku < 1$) к коагуляции ($Ku > 1$). Представленные результаты сравнения экспериментальных и теоретических исследований свидетельствуют о физической адекватности предлагаемой математической модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ивлев Л.С., Довгалоук Ю.А.* Физика атмосферных аэрозольных систем. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999. 194 с.
2. *Волощук В.М.* Кинетическая теория коагуляции. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 284 с.
3. *Khmelev V.N., Shalunov A.V., and Shalunova K.V.* The acoustical coagulation of aerosols // International Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM'2008. Novosibirsk, NSTU, 2008.
4. *Kudryashova O.B., Akhmadeev I.R., Pavlenko A.A. et al.* A method for measurement of disperse composition and concentration of aerosol particles // Proc. of ISMTII-2009 29 June – 2 July, 2009. In 4 V.; V. 2. Saint-Peterburg, 2009. P. 178–183.
5. *Vorozhtsov B.I., Kudryashova O.B., Ishmatov A.N., et al.* Explosion generation of microatomized liquid-drop aerosols and their evolution // J. Engineering Physics and Thermophysics. V. 83. No. 6, P. 1149–1169, DOI: 10.1007/s10891-010-0439-7. – <http://www.springerlink.com/content/10403v156217098m/>

Статья поступила 18.08.2011 г.

Kudryashova O.B., Vorozhtsov B.I., Antonnikova A.A. A PHYSICO-MATHEMATICAL MODEL OF DYNAMICS OF A PARTICLE SIZE DISTRIBUTION FUNCTION TAKING INTO ACCOUNT PROCESSES OF COAGULATION, EVAPORATION, AND SEDIMENTATION. The mathematical model is based on the Smoluchowski equation describing the dynamics of the change of the size distribution function for liquid-drop aerosol particles with allowance for evaporation and sedimentation. Applying the theory of dimensions, it is possible to receive the criteria characterizing the relative efficiency of coagulation and evaporation processes. The parametrical analysis of the equations in a dimensionless form is carried out. Results of the experimental research of disperse parameters of aerosol are presented.

Keywords: coagulation of aerosol, droplets evaporation, particle size distribution function.

KUDRYASHOVA Olga Borisovna (Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences)
E-mail: olgakudr@inbox.ru

VOROZHTSOV Boris Ivanovich (Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences)
E-mail: ipcet@mail.ru

ANTONNIKOVA Alexandra Alexandrovna (Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences)
E-mail: Antonnikova.A@mail.ru