

К.П. Куценогий, А.И. Левыкин

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ СПЕКТРА РАЗМЕРОВ СУБМИКРОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ КОАГУЛЯЦИИ В РЕЖИМЕ СВОБОДНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

*Институт химической кинетики и горения;  
Институт вычислительной математики и математической геофизики, Новосибирск*

Поступила в редакцию 4.02.98 г.

Принята к печати 29.10.98 г.

С помощью численного моделирования системы уравнений Смолуховского исследуются особенности динамики формирования спектра размеров субмикронных аэрозолей при коагуляции в режиме свободномолекулярных столкновений.

Образование аэрозолей – широко распространенное явление, которое часто наблюдается как в естественных условиях, так и в различных процессах, связанных с деятельностью человека [1–4]. Во многих случаях, когда появление аэрозолей вызвано фотохимическими и химическими реакциями в газовых средах, быстрой конденсацией в различных газодинамических потоках [5–7], а также горением [8–9], возникают частицы субмикронного размера различной концентрации. В связи с этим в последние 10–15 лет интенсивно развиваются как экспериментальные [9–14, 19–26], так и теоретические [9–18] исследования процессов аэрозолеобразования.

По мере накопления экспериментальных данных и развития методики измерения спектра размеров и концентрации аэрозолей постоянно совершенствуются как теоретические модели процессов аэрозолеобразования, так и методы решения уравнений, описывающих кинетику процесса зарождения и роста аэрозольных частиц [27–30]. Как правило, в опытах регистрируются концентрация и спектр размеров образующихся частиц, верхний размер которых обычно не превышает 1 мкм. Величина минимального диаметра определяется типом используемого конденционного укрупнителя. В наиболее совершенных укрупнителях удается проявить кластеры, начиная с 1÷3 нм, а для некоторых ядер и частицы молекулярного размера [31, 32]. В случае аэрозолеобразования частиц из сложных органических молекул требуемый спектр размеров будет охватывать частицы, содержащие от 10 до 10<sup>10</sup> мономерных единиц.

В настоящее время можно выделить два различных теоретических подхода, описывающих зарождение и рост аэрозолей. В первом, основанном на классическом описании кинетики зарождения новой фазы, основное внимание направлено на определение выражения для свободной энергии образования кластера критического зародыша, общепринятыми методами записывают выражение для скорости образования новых частиц. Формирование спектра размеров аэрозольных частиц в последующем определяется скоростью конденсационного роста появившихся частиц, а также скоростью появления новых критических зародышей. Другой подход связан с решением системы кинетических уравнений (уравнений Смолуховского), число которых равно количеству мономеров в частице максималь-

ного размера. При строгом подходе на конечном этапе, когда нас интересует спектр размеров частиц диаметром до 1 мкм, нам пришлось бы решать систему уравнений порядка 10<sup>10</sup>.

В наших предыдущих публикациях [33,34] был подробно описан метод численного решения системы уравнений Смолуховского и результаты решений использовались для сравнения с экспериментальными данными по изучению в лабораторных условиях кинетики фотохимического аэрозолеобразования. Кроме лабораторных экспериментов имеются и экспериментальные данные по измерению эволюции спектра размеров и концентрации аэрозольных частиц, образующихся при фотолизе атмосферного воздуха [35, 36]. Указанные выше теоретические и экспериментальные исследования стимулировали дальнейшее развитие численного моделирования, результаты которого изложены в [37].

Данное сообщение является изложением основных результатов численного моделирования, направленных на выяснение особенностей формирования спектра размеров субмикронных аэрозолей при коагуляции в режиме свободномолекулярных столкновений.

Для моделирования динамики образования аэрозоля была использована система коагуляционных уравнений следующего вида:

$$\frac{dN_l}{dt} = -N_l \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{li} \alpha_{ij} N_i + F(t), \quad (1)$$

$$\frac{dN_l}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=l} \beta_{ij} \alpha_{ij} N_i N_j - N_l \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{li} \alpha_{li} N_i, \quad (2)$$

где  $\beta_{ij}$  – газокинетические константы столкновения частиц, состоящих из  $i$  и  $j$  мономерных единиц;  $\alpha_{ij}$  – эффективность слияния частиц при столкновении;  $N_l(t)$  – концентрация частиц, состоящих из  $l$  мономеров;  $F(t)$  – интенсивность источника мономеров.

Если интенсивность источника постоянна  $F(t) = F = \text{const}$ , то заменой переменных

$$N_i = n_i \left( \frac{F}{\beta_{11}} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

$$t = \tau \left( \frac{1}{F \beta_{11}} \right)^{1/2} \quad (4)$$

уравнения (1), (2) приводятся к безразмерному виду

$$\frac{dn_1}{d\tau} = 1 - n_1 \sum_{i=1}^{\infty} K_{1i} \alpha_{1j} n_i, \quad (5)$$

$$\frac{dn_i}{d\tau} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=1} K_{ij} \alpha_{ij} n_i n_j - n_i \sum_{i=1}^{\infty} K_{li} \alpha_{li} n_i, \quad (6)$$

где

$$K_{ij} = \beta_{ij} / \beta_{11}. \quad (7)$$

В случае свободномолекулярных столкновений

$$K_{ij} = \frac{1}{4\sqrt{2}} (i^{1/3} + j^{1/3})^2 (1/i + 1/j)^{1/2} \quad (8)$$

и  $\beta_{11} = 7,8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  при  $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ .

Методика решения системы уравнений (5), (6) детально изложена в [33]. Там же проведена оценка точности получаемых решений. Результаты численного решения были направлены на выяснение качественных особенностей динамики формирования спектра размеров, как при непрерывно действующем источнике мономеров, так и при источнике импульсного типа.

На рис. 1–3 показаны основные особенности формы спектра размеров при непрерывно действующем источнике. На рис. 1 показаны кинетические зависимости суммарной концентрации аэрозольных частиц в зависимости от минимального размера кластера, с которого начинаются измерения счетной концентрации аэрозолей. Верхняя кривая относится к случаю, когда минимальная регистрируемая частица (кластер) содержит 20 мономерных единиц. Нижняя кривая описывает ситуацию при  $j_{\min} = 10^4$ . Характерная особенность этих кривых состоит в том, что суммарная счетная концентрация аэрозольных частиц резко возрастает, достигает максимума и затем медленно уменьшается. Чем меньше минимальный размер регистрируемых частиц, тем раньше достигается максимум. Величина максимума счетной концентрации тем больше, чем меньше размер минимально измеряемого кластера. Сам максимум выражен более резко.

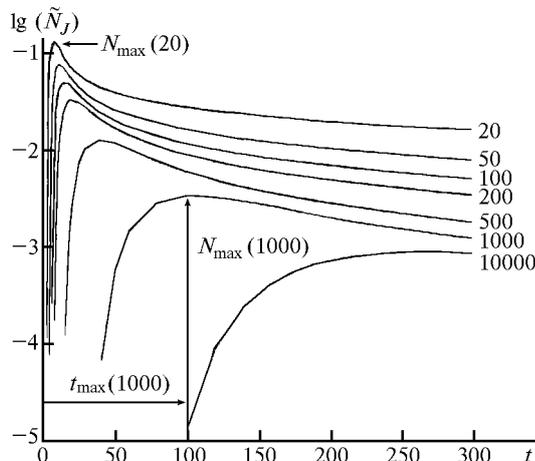


Рис. 1. Зависимость от времени суммарной концентрации частиц, размер которых превышает заданный  $j_{\min}$

На рис. 2 показаны кинетические кривые в начальной стадии для кластеров начиная с димера. Видно, что наклон кинетических кривых в начальный момент заметно изменяется с изменением минимального размера регистрируемого кластера, увеличиваясь с ростом « $j$ ». Однако начиная с  $j = 10$  и далее наклон кинетической кривой практически не изменяется. Поэтому кинетические кривые очень похожи между собой, смещаясь только вдоль временной оси.

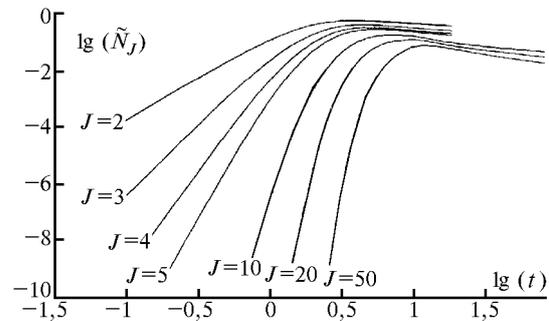


Рис. 2. Кинетические кривые  $\tilde{N}_j(t) = \sum_{i \geq J} N_i$  для значений  $J$  от 2 до 50

При увеличении времени коагуляции начинает формироваться бимодальный спектр размеров (см. рис. 3). И в области мелких и в области крупных частиц спектры размеров приблизительно описываются одинаковыми зависимостями. В области мелких размеров – это обратная зависимость. В области крупных частиц спектр размеров в первом приближении можно аппроксимировать логнормальным распределением. Ширина спектра практически одинакова, а модальный размер крупной фракции увеличивается со временем коагуляции ( $d^3 \sim \tau$ ).

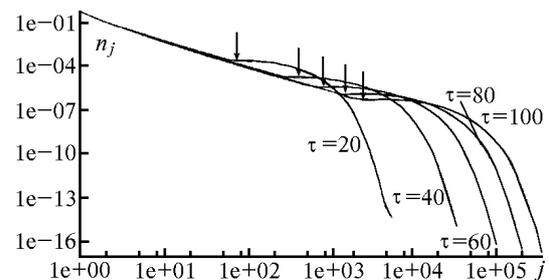


Рис. 3. Зависимости концентрации  $N_j(\tau)$  от объема частиц  $j$  для различных времен работы источника  $\tau$

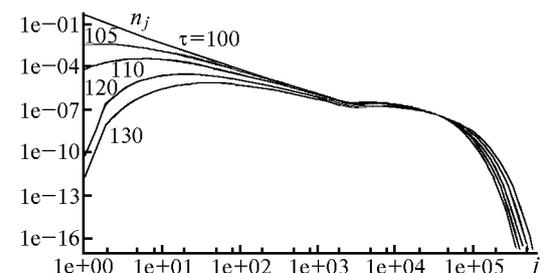


Рис. 4. Трансформация спектра размеров частиц после прекращения генерации мономеров при  $\tau = 100$

На рис. 4 показано, как трансформируется спектр размеров после прекращения генерации мономеров. Видно, что крупная фракция практически замораживается, а мелкая начинает существенно видоизменяться. С увеличением времени наблюдения мелкие частицы за счет большой подвижности исчезают и спектр мелких частиц постепенно сужается. Как показывают расчеты, при 100% эффективности слипания коагулирующих частиц в начальный момент времени наиболее заметные изменения в кинетических кривых наблюдаются для кластеров объемом менее 10 мономеров. Поэтому следующим этапом наших исследований стало выяснение особенностей кинетических кривых при изменении вероятности столкновений кластеров различного размера.

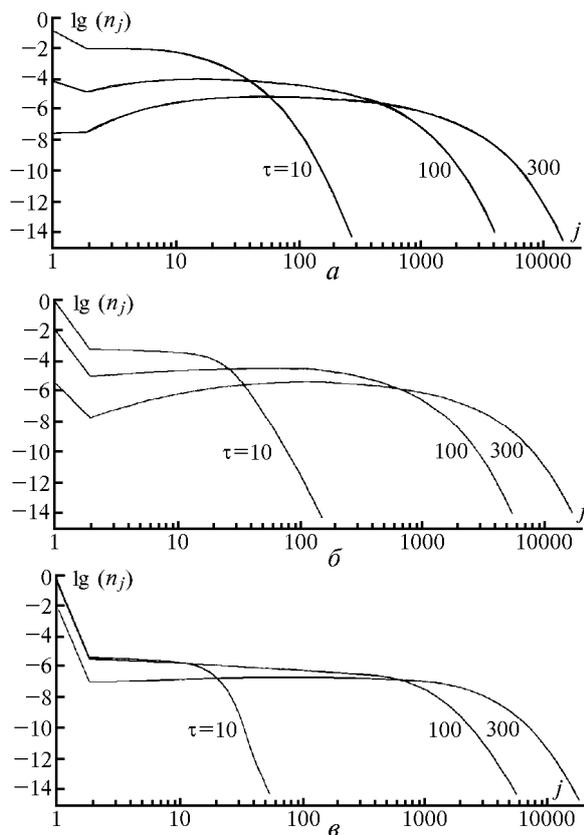


Рис. 5. Спектры размеров частиц для различных значений эффективности слипания частиц:  $a - \alpha_{11} = 10^{-1}$ ;  $b - 10^{-3}$ ;  $c - 10^{-5}$ . Величина  $\tau$  – значение безразмерного времени

На рис. 5 показаны специфические особенности изменения спектра размеров коагулирующих частиц при изменении эффективности слипания димеров ( $\alpha_{11} = 0,1; 10^{-3}$  и  $10^{-5}$ ). Аналогичные зависимости для тетрамера представлены на рис. 6. Специфической особенностью кривых для димеров является формирование одномодального распределения, начиная с димера. При не очень малом  $\alpha_{11}$  с увеличением времени коагуляции спектр размеров такой же, как при  $\alpha_{11} = 1$ . Для случая, когда лимитирующим размером для формирования спектра аэрозольных частиц является стадия образования тетраметра, наблюдается появление многомодальных спектров.

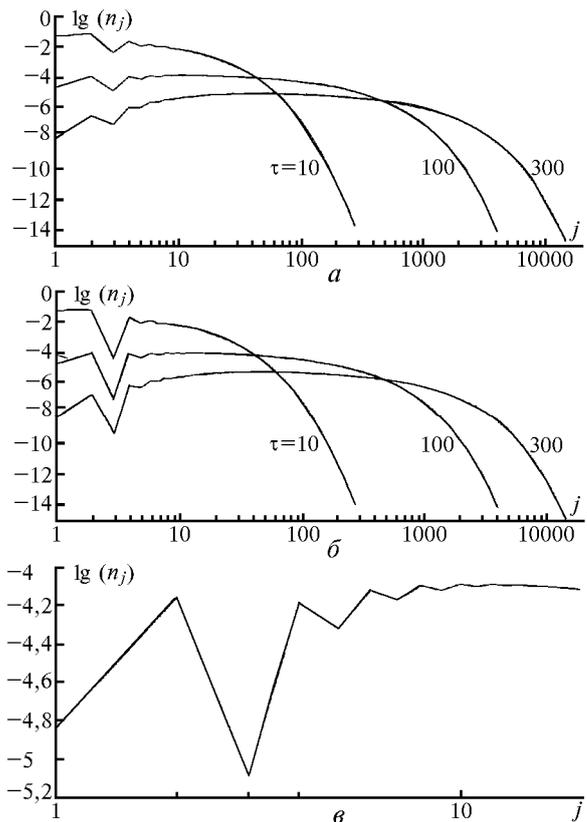


Рис. 6. Спектры размеров частиц для значений эффективности слипания частиц:  $a - \alpha_{21} = \alpha_{21} = 10^{-1}$ ;  $b - 10^{-3}$ ;  $c - 10^{-5}$ ; начальный участок спектра

1. Friedlander S.K. Smoke, dust and haze. J. Wiley&Sons. 1977. 317 p.
2. Recent development in aerosol science / Ed. by Shaw D.T. J.Wiley&Sons. 1978. 325 p.
3. Scheinfeld J.H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. J.Wiley&Sons. 1986. 738 p.
4. Atmospheric aerosols and nucleation. Lecture notes in physics / Ed. by P.E. Wagner, G. Vali. Berlin: Springer-Verlag, 1988. V. 309. 729 p.
5. Амелин А.Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации. М.: Химия, 1972. 304 с.
6. Горбунов В.Н., Пирумов У.Г., Рыжов Ю.А. Неравновесная конденсация в высокоскоростных потоках газа. М.: Машиностроение, 1984. 200 с.
7. Петрянов И.В., Суругин А.Г. // Коллоидный журн. 1989. Т. 51. N 3. С. 480–489.
8. Flagan R.C., Friedlander S.K. Particle formation in pulverized coal combustion. A review // Recent development in aerosol science. 1978. P. 25–59.
9. Proceeding of the 1989 European aerosol conference. Vienna, Austria, 18–23 september 1989 // Aerosol Sci. 1989. V. 20. N 8. P. 1624.
10. Mc. Murry P.H., Friedlander S.K. // Atmosph. Envir. 1979. V. 13. P. 1635–1651.
11. Киричевский Г.А. Нуклеация в пересыщенном водяном паре в камере Вильсона: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Одесса, 1988. 16 с.
12. Улявичис В.А. Исследование мелкодисперсного аэрозоля методом электрической спектрометрии: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1989. 12 с.
13. Okuyama K., Kousaka Y., Warren D.R., Flagan R.C., Scheinfeld J.H. // Aeros. Sci. Technol. 1987. V. 6. P. 15–27.

14. Okuyama K., Kousaka Y., Kreidenweis S.M., Flagan R.C., Szeinfeld J.H. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 10. P. 6442–6453.
15. Stern J.E., Flagan R.C., Szeinfeld J.H. // Aerosol Sci. Technol. 1989. V. 10. P. 515–534.
16. Kreidenweis S.M., Flagan R.C., Szeinfeld J.H., Okuyama K. // J. Aerosol Sci. 1989. V. 20. N 5. P. 585–607.
17. Востриков А.А., Дубов Д.Ю. Реальные свойства кластеров и модель конденсации. Новосибирск, 1984. 53 с. (Препринт/АН СССР. Сиб. отд.-ние. ИТФ, 112).
18. Коднев Г.Г., Балдин М.Н., Ваганов В.С. // Физика кластеров. Новосибирск, 1987. С. 110–115.
19. Рыбин Е.Н., Панкратова М.Е., Коган Я.И. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. Вып. 3. С. 769–771.
20. Рыбин Е.Н., Панкратова М.Е., Коган Я.И. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. Вып. 5. С. 1036–1040.
21. Анисимов М.П., Вершинин С.Н., Аксенов А.А., Сгонов А.М., Семин Г.Л. // Коллоидный журнал. 1987. Т. 49. N 5. С. 842–846.
22. Дубцов С.Н., Скубиневская Г.И., Куценогий К.П. // Хим. физика. 1987. Т. 6. N 8. С. 1061–1068.
23. Скубиневская Г.И., Пащенко С.Э., Дубцов С.Н., Анкилов А.И., Мавлеев Р.А., Куценогий К.П., Бажин Н.М. // Хим. физика. 1984. Т. 3. N 11. С. 1622–1624.
24. Пащенко С.Э., Куценогий К.П., Пащенко А.Э., Анкилов А.И., Бакланов А.М. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. Вып. 22. С. 1380–1383.
25. Frisch N.B., Wilemski G. // Atmospheric Aerosols and nucleation / Ed. by P.E. Wagner, G. Vali. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 527–530.
26. Okuyama K., Kousaka Y. // Atmospheric aerosols and nucleation / Ed. by P.E. Wagner, G. Vali. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 79–92.
27. Smidovich K.P., Zagaynov V.A., Lushnikov A.A., Sutugin A.G. // Atmospheric Aerosols and Nucleation / Ed. by P.E. Wagner, G. Vali. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 96–99.
28. Mc. Murry P.H., Friedlander S.K. // J. Coll. Inter. Sci. 1978. V. 64. N 2. P. 248–257.
29. Friedlander S.K., Koch W., Main H.H. Skewengin of loagilation tain Aerosols bei coarse Partial Mode // J. Aerosol Sci. 1989. V. 20. N 8. P. 887–890.
30. Smidovich K., Majerowicz A., Wagner P.E. // Aerosols Aeros. Sci.&Technd. 1989. V. 11. P. 1–10.
31. Porstendorfer J., Scheibel H.G., Pohl F.G., Preining O., Reischl G., Wagner P.E. // Aerosols Aeros. Sci.&Technd. 1985. V. 4. P. 65–79.
32. Коган Я.И. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. С. 388–391.
33. Koutzenogii K.P., Levykin A.I. and Sabelfeld K.K. // J. Aerosol Sci. 1996. V. 27. N. 5. P. 665–679.
34. Dubtsov S.N., Koutzenogii K.P., Levykin A.I., Skubnevskaya G.I. // J. Aerosol Sci. 1995. V. 26. N 5. P. 705–716.
35. Koutzenogii P.K. Measurements of remote continental aerosol in Siberia. Doktorarbeit. Jochannes Gutenberg-Universitet Mainz. 1993. 105 p.
36. Koutzenogii P.K., Jaenicke R. // J. Aerosol Sci. 1994. V. 25. P. 377–383.
37. Koutzenogii K.P., Levykin A.I. and Sabelfeld K.K. // J. Aerosol Sci. (in press).

*K.P. Koutzenogii, A.I. Levykin. Numerical Modeling of the Kinetics of Size Spectrum Formation for Submicron Aerosols in Free Molecule Regime.*

In the present paper we discuss some numerical results describing the kinetics of the submicron aerosol formation in the process of coagulation in the free molecular collision regime.