

УДК 531.19

УСТОЙЧИВОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Е.В. Лесников

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московской обл.

lesnikov@vniitri.ru

Описаны основные методы теоретической оценки устойчивости двухфазных гетерогенных систем на основе решения кинетических уравнений. Рассмотрение этих проблем связано с необходимостью определения возможностей средств измерений при определении дисперсного состава аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов.

Main methods for theoretical estimation of the stability of two-phase heterogeneous systems based on the solution of kinetic equations are described. These problems are addressed because of the need to determine the capabilities of measuring instruments in determining the disperse composition of aerosols, suspensions, and powdered materials.

Ключевые слова: аэрозоли, взвеси порошкообразных материалов, дисперсный состав, средства измерений.

Под устойчивостью системы обычно понимают неизменность их параметров в пространственно-временных координатах.

По природе устойчивости выделяют два принципиально различных класса дисперсных систем – лиофильные и лиофобные. Для первых характерны высокая степень родственности дисперсной фазы и дисперсной среды и термодинамически устойчивое распределение частиц по размерам, которое зависит только от состава и условий существования системы. Для лиофобных систем характерны проявление межфазных взаимодействий, большая интенсивность поверхностных сил и значительный избыток энергии на межфазной поверхности. Большой избыток свободной энергии обуславливает главную особенность лиофобных систем – их термодинамическую неустойчивость и возможность протекания в них процессов, ведущих к понижению поверхностной энергии за счет уменьшения площади поверхности раздела фаз, или частичного насыщения поверхностных сил. Это ведет к изменению строения дисперсных систем и их разрушению, т.е. нарушению устойчивости [1, 2].

Для формулировки задачи о равновесии гетерогенных систем Дж. В. Гиббс и ввел понятие «фазы» [3]. Им же были сформулированы критерии устойчивости гетерогенных систем, которые выражаются полностью эквивалентными формами:

$$(\delta S)_E \leq 0, \quad (1)$$

$$(\delta E)_S \geq 0, \quad (2)$$

где S – энтропия системы, E – энергия системы, δ – изменение; нижний индекс – постоянство или энергии (1), или энтропии системы (2).

Гетерогенные системы относятся к классу систем, которые в принципе неустойчивы. Их неустойчивость обусловлена кинетическими и динамическими процессами, происходящими в системе. К ним относятся

прежде всего: нуклеация, коагуляция, диффузия, конденсация-испарение, химическая реакция, осаждение. Каждый из этих процессов приводит к изменению спектра размеров и концентрации частиц [2].

Определение функций распределения частиц или молекул и их зависимости от времени и координат является *центральной задачей физической кинетики*. Для неравновесных состояний многообразие различных внешних воздействий приводит к тому, что не существует никаких универсальных выражений для функций распределения, в то время как для равновесных систем функция распределения может быть представлена в виде распределения Гиббса [3].

В настоящее время существует два подхода к решению проблемы эволюции двухфазных гетерогенных систем:

- кинетическая теория,
- метод молекулярной динамики.

При использовании кинетической теории можно выделить три основных подхода к решению этой задачи:

1. Эволюция системы описывается системой уравнений Больцмана-Энского, которая применима для ультрадисперсной разреженной газозвеси.

2. Функция распределения несущего газа удовлетворяет уравнению Больцмана, а для взвешенных частиц используется гидродинамическое приближение. Данный подход применим для крупнодисперсной газозвеси.

3. Несущий газ (среда) описывается в виде гидродинамической модели (непрерывная среда), а для описания дисперсных частиц используется кинетическое уравнение.

Основой кинетической теории является анализ эволюции функции распределения $f(x,p,t)$, где x – координата, p – импульс частицы в шестимерном фазовом пространстве, t – время. Использование функций распределения в кинетической теории возможно только в случае применения физических законов, по которым эти функции меняются. Именно поэтому уравнения, описывающие процессы эволюции гетерогенных систем, и носят названия кинетических уравнений. Вообще говоря, терминология «кинетические уравнения» применяется к системам, которые позволяют описывать и получать решение этих уравнений применением т.н. редуцированных функций распределения, соответствующих неполному ансамблю частиц [30].

При механистическом подходе основным является уравнение Лиувилля [30], которое является уравнением движения частиц в фазовом пространстве при влиянии на частицы внешних сил и внутренних взаимодействий:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} + L_n f_n = 0 . \quad (3)$$

где f_n – функция распределения, L_n – оператор Лиувилля. Оператор

Лиувилля можно выразить через H – гамильтониан системы с учетом взаимодействия между частицами и частицами с молекулами газа-носителя:

$$L_n = \sum_{1 \leq i \leq n} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{\partial H}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial x_i} \left(\frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial \Psi_{ij}}{\partial x_i} \left(\frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right) \quad (4)$$

Здесь: x_i – радиус – вектор i -ой частицы; p_i – вектор импульса i -ой частицы; n – количество частиц, а N – количество молекул газа в наблюдаемом объеме; Φ_{ij} – потенциал взаимодействия частиц; Ψ_{ij} – потенциал взаимодействия частицы с молекулой газа-носителя.

Уравнение Лиувилля является эволюционным уравнением, которое позволяет определять плотность вероятности $f_n(z, t)$ в момент времени t , исходя из плотности вероятности начальных данных $f_0(z, t=0)$. z – $6n$ – мерный вектор, который задает положение частицы в фазовом пространстве. Основанный на интуиции способ получения этого уравнения состоит в следующем: система точечных масс интерпретируется как жидкость с плотностью пропорциональной $f_n(z, t)$ и скоростью \dot{z} [31].

Вообще говоря, тот или иной подход к решению задачи эволюции системы основывается на числе Кнудсена – Kn , которое является одним из критериев подвижности частиц в газе-носителе. Kn определяется как отношение длины свободного пробега молекул газа-носителя λ к размеру частиц r_0 , т.е.

$$Kn = \lambda / r_0. \quad (5)$$

Длина свободного пробега λ определяется приближенно формулой

$$\lambda \sim \frac{1}{N \pi r_0^2} \quad (6)$$

и характеризует среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями молекул.

Если рассматривать простейшие аспекты динамической задачи – задачи «двух тел» и воспользоваться чисто стохастическим описанием и микроскопическим подходом, то уравнение (3) преобразуется в уравнение Больцмана. При этом предполагается, что частица движется в евклидовом пространстве и в некотором потенциальном поле. Макроскопическое поведение частиц можно описать одночастичной функцией распределения с достаточно малой плотностью, и используется так называемая гипотеза «молекулярного хаоса», характеризующая число парных столкновений. Гипотеза «молекулярного хаоса» означает статистическую независимость парной корреляционной функции распределения, что может быть представлено в виде:

$$f_2(x, p, x_1, p_1) = f_1(x, p) \cdot f_1(x_1, p_1), \quad (7)$$

где $f_j(\dots)$ – одночастичная функция распределения.

Существует и более широкое и простейшее приближение для n – частичной функции распределения f_n – это мультипликативное приближение

$$f_n(x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_n, t) = f_1(x_1, p_1, t) \cdot f_1(x_2, p_2, t) \dots f_1(x_n, p_n, t), \quad (8)$$

которое приводит к «самосогласованному полю», когда каждая частица движется в поле, создаваемом частицами системы и приложенным внешним полем [4].

Прежде чем приступить к изложению возможных путей решения уравнения Лиувилля или несколько упрощенного уравнения Больцмана, необходимо учитывать как пространственные, так и временные масштабы системы.

Пространственные масштабы можно характеризовать числом Кнудсена, причем их можно разделить на три группы подхода к решению этих уравнений.

1. При $Kn \gg 1$ предполагается свободное молекулярное течение, и практически такие методы используются при $Kn \sim 1$.

2. При $Kn \ll 1$ – предположение о аэрогидромеханическом поведении системы, вместо уравнения Лиувилля пользуются уравнениями Эйлера или Навье-Стокса. Практически $Kn \sim 10^{-3}$.

3. В области $10^{-3} < Kn < 1$ используются как свободномолекулярные подходы, так и континуальные, т.е. аэрогидромеханические.

Временные масштабы системы также можно характеризовать тремя характерными временами.

1. Время «столкновения» или терминологически строже – «взаимодействия» двух частиц и частица молекула – τ . Порядок величины $\tau \sim 10^{-12}$ с.

2. t_0 – среднее время между парными столкновениями. С этим временем связана длина свободного пробега λ . Средняя длина свободного пробега молекул азота (~ 70 % воздуха) при $25^\circ\text{C} \sim 100$ нм. Для наночастиц размером нескольких нанометров $t_0 \sim 10^{-9}$ с.

3. T_0 – время которое требуется частице, чтобы пересечь наблюдаемый объем. Это время порядка долей секунды. Очевидно, что $\tau \ll t_0 \ll T_0$. Однако это верно для частиц порядка нескольких нанометров. При этом для описания эволюции системы на каждом её этапе требуется знание различного числа параметров, достаточных для её описания.

Начальная стадия процесса эволюции - $0 < t < \tau$ определяется положением и импульсом каждой частицы и описывается n – частичной функцией распределения.

При $\tau < t < t_0$ состояние системы воспринимается, как находящейся на

кинетической стадии, и может быть описано одночастичной функцией распределения или другой редуцированной функцией. Причем предполагается, что многочастичные функции распределения определяются не только уравнением (8), а являются функционалами от $f_1(\dots)$, т.е.

$$f_s = f_s(1, 2, \dots, s, t | f_1). \quad (9)$$

При $t \gg t_0$ процесс эволюции рассматривается как гидродинамический этап и характеризуется макроскопическими величинами т.н. «неравновесной термодинамики»:

- а) $n(x, t)$ – пространственная плотность числа частиц;
- б) $v(x, t)$ – макроскопическая скорость частиц;
- в) $T(x, t)$ – локальная температура.

Приведенные выше пространственные и временные «масштабы» носят весьма условный характер и позволяют оценить возможности тех или иных математических подходов для решения проблем эволюции двухфазных гетерогенных систем и её связь с наблюдаемыми величинами, которые определяются используемыми физическими методами и их технической реализацией. В свою очередь это даёт возможность провести оценку точностных характеристик средств измерения, реализующих те или иные физические методы. Необходимо отметить, что «наблюдаемые» это некоторые усреднённые по ансамблю величины и для их вычисления достаточно редуцированных функций распределения.

Возможен и более упрощенный подход к процессу эволюции гетерогенных систем, а именно рассмотрение уравнения непрерывности в фазовом пространстве [4].

Это уравнение в декартовых или каких-либо других пространственных координатах может быть записано в виде:

$$\frac{\partial c_y}{\partial t} + \text{div}(c_y \vec{v}) = F(c_y, t). \quad (10)$$

Здесь: c_y – концентрация мономера размером y , v – скорость частиц, $F(c_y)$ – оператор соответствующего процесса, который может приводить к изменению концентрации частиц. Наиболее полный подход к выводу и решению таких уравнений изложен в работе [5].

Основными механизмами, определяющими процессы эволюции гетерогенных систем, являются: нуклеация, коагуляция, диффузия, броуновское движение, осаждение, внешние аэро- или гидродинамические силы. Мы рассмотрим основные механизмы эволюции.

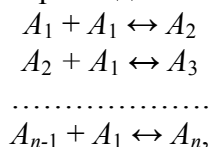
Нуклеация или процесс зарождения частиц сопровождается фазовыми переходами первого рода. Они происходят в исходной метастабильной фазе в результате флуктуационных процессов и роста зародышей новой фазы [7]. Механизмы нуклеации частиц в аэрозолях и жидких средах, вообще говоря, различны, хотя имеют и общие черты.

Рассмотрим основные механизмы нуклеации в аэрозолях.

Аэрозоли делятся на два класса: первичные аэрозоли и вторичные аэрозоли, в соответствии с механизмами их возникновения. Первичные частицы аэрозоля могут быть результатом, например, процессов фрагментации или сгорания и появляются в газе-носителе как уже хорошо сформировавшиеся объекты. Конечно, их форма может измениться из-за ряда физико-химических процессов, таких как увлажнение газ-частицы, химическая реакция, коагуляция и т.д.

Вторичные аэрозольные частицы появляются в газе-носителе из "ничего" в результате преобразования газ-частицы. Например, такие аэрозоли регулярно образуются в атмосфере Земли и играют ключевую роль в ряде глобальных процессов, таких как образование облаков. Они выступают в качестве центров для гетерогенного зародышеобразования паров воды [8].

Классическая теория нуклеации базируется на фундаментальных уравнениях термодинамики и физической кинетики. Большинство современных теорий основываются на классической модели Сциларда и Фаркаша [9], согласно которой пар состоит из одиночных молекул и молекулярных агрегатов различных размеров. При этом кластеры увеличивают свой размер за счет присоединения единичных молекул:



где A_1, A_2, \dots, A_n – соответственно мономер, димер и n -мер.

Впервые процесс образования новой фазы теоретически описал Дж.У. Гиббс [10] ещё в 1878 г. Дальнейшее развитие этой работы проводилось многими исследователями, но была завершена в связи с появлением работ Зельдовича [11] и Френкеля [12]. Теория в том виде, в каком она была сформулирована этими авторами, называется «классической теорией нуклеации». Однако уже в 60-е годы прошлого века данная теория и её применимость к интерпретации экспериментальных данных стала подвергаться сомнению. В результате появилось множество уравнений, описывающих кинетику процесса образования зародышей новой фазы.

Для того, чтобы метастабильная, по определению Гиббса, система стала устойчивой, необходимо накопить энергию, достаточную для формирования межфазной поверхности раздела. Эта свободная энергия образования кластеров, фигурирующая в термодинамических соотношениях, является одним из основных параметров в теории нуклеации. Вывод уравнения свободной энергии Гиббса в приближении к классической теории изложен в [13]. Основой этой теории является распределение Гиббса W

$$W \propto \exp \left[\frac{H(p,q)}{kT} \right], \quad (11)$$

где p и q – обобщенные моменты и координаты соответственно, H – гамильтониан системы, k – постоянная Больцмана, T – температура.

В рамках этой теории для капельной модели было получено выражение для скорости нуклеации J , определяющей число устойчивых зародышей, образующихся в единице объема за единицу времени

$$J = \beta Z s^* c_n^* , \quad (12)$$

где β – поток конденсирующихся мономеров, Z – неравновесный фактор Зельдовича,

s^* – поверхность критического зародыша, c_n – концентрация критических зародышей.

Неравновесный фактор Зельдовича определяется как

$$Z = \sqrt{\frac{1}{2\pi kT} \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n^2} \right)} . \quad (13)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, T – температура, ΔG – изменение свободной энергии Гиббса, n – количество образующих кластеры молекул.

Поток конденсирующихся мономеров можно выразить соотношением

$$\beta = \zeta \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}} , \quad (14)$$

где p – парциальное давление мономера, ζ – коэффициент конденсации, определяемый отношением числа молекул, сконденсировавшихся на поверхности зародыша, к общему числу соударений молекул, m – масса мономера.

Классическая теория позволила решить в первом приближении фундаментальную проблему образования новой фазы. Однако очевидно, что на смену классической теории нуклеации должна прийти другая аксиоматическая теория, основы которой в настоящее время формируются. Кроме термодинамического механизма нуклеации, существуют и другие механизмы зарождения частиц [14].

К таким процессам можно отнести *кинетический процесс* нуклеации, который и описывается изложенной выше схемой Сциларда и Фаркаша. Этот процесс предполагает формирование критического зародыша после одного столкновения двух молекул пара. В этом случае образуется димер. Этот димер может расти и привести к образованию тримера и т.д., до тех пор, пока не появится стабильная фаза. Для формирования димера требуется третья молекула, которая компенсирует избыток энергии, связанной с формированием состояния из двух молекул. Скорость зарождения в этом случае пропорциональна второй степени концентрации паров. Такой подход был изложен в работе. [15]. Было показано, что только граница димера дает вклад в процесс роста, что означает: в этом случае термодинамического равновесия никогда не наступает. Кинетический подход позволяет предположить, что сверхкритической зародыш может образоваться через смешанные кластеры, содержащие молекулы конденсированного пара и

молекулы газа-носителя. Когда такой кластер растет и достигается термодинамическое равновесие, размер частицы остается постоянным и в этом случае молекулы газа-носителя испаряются из капли. Смешанное состояние образования зародыша, по-видимому, носит неравновесный характер и, таким образом, не может быть описано в пределах чисто термодинамического подхода. Схема Сциларда-Фаркаша приводит к системе уравнений для концентраций растущих частиц. Эта система уравнений может быть решена в пределе стационарности процесса и позволяет получить выражение для скорости зарождения частиц. Вторичные атмосферные аэрозоли в большинстве случаев формируются в соответствии с кинетическим процессом.

Флуктуационная теория нуклеации основана на том предположении, что очень перенасыщенные пары состоят из независимых молекул (время взаимодействия намного короче, чем время свободного пролета). Скорость зарождения, однако, в таких условиях чрезвычайно высока. Умеренно перенасыщенный пар, в принципе, всегда содержит очень высоко перенасыщенные области, которые формируются за счет флуктуаций плотности. Процесс зарождения в этих областях идет очень быстро, поэтому скорость зарождения ограничена скоростью образования в областях флуктуаций. Поэтому детали процесса зарождения внутри этих высоко перенасыщенных областей не важны - они идут практически мгновенно. Этот тип зарождения был введен и исследован в работе [16].

Фотонуклеация. Под этим мы будем понимать влияние различного рода излучений на процесс зарождения частиц. Хотя роль излучения на этот процесс известна уже давно, но наиболее популярным такой подход стал после появления работ [17-19]. Космические лучи, как известно, ионизируют в верхних слоях атмосферы, содержащиеся в ней молекулы и их соединения. Образовавшиеся ионы являются активными центрами для формирования и роста частиц аэрозоля. Такой механизм ионизации происходит за счет частиц или квантов с энергией ≥ 20 эВ. Это, так называемый одноквантовый фотоэффект. Энергия 20 эВ соответствует длине волны излучения 240..250 нм, которая является пороговой для одноквантовых процессов. Однако квантовая механика допускает и существование двухквантового и т.д. фотоэффекта, однако вероятности таких событий существенно ниже, чем для одноквантовых процессов. Двухквантовый фотоэффект – это эффект перехода электрона из связанного состояния в свободное за счет поглощения двух фотонов из пучка падающего света. Согласно «золотому правилу» Ферми вероятность двухквантового фотоэффекта определяется выражением

$$w_{i \rightarrow f}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| H_{i \rightarrow f}^{(2)} \right|^2 \delta(E_f - E_i - 2\hbar\omega). \quad (15)$$

Здесь $H_{i \rightarrow f}^{(2)}$ - составной матричный момент гамильтониана перехода из дискретного состояния (i) в состояние сплошного спектра (f) во втором порядке теории возмущений:

$$H_{i \rightarrow f}^{(2)} = \sum_j \frac{H_{i \rightarrow j} H_{j \rightarrow f}}{E_i - E_j}, \quad (16)$$

где E_i - энергия системы «атом+поле» в начальный момент перехода, а E_j - энергия системы в промежуточном состоянии. Вероятность двухквантового фотоэффекта примерно в 100 раз меньше, чем одноквантового, но в силу того, что в спектре Солнца содержится большое количество квантов, соответствующих длинам волн 480..500 нм, эти двухквантовые процессы могут оказывать существенное влияние на процесс нуклеации частиц в атмосфере.

Возможны и другие механизмы нуклеации, в частности, адиабатическое расширение, турбулентное смешивание и т.д. [20].

Существенное влияние на процесс нуклеации могут оказывать и граничные условия потока аэрозоля, например, наличие стенок и т.д., так как частицы поверхности могут являться центрами нуклеации.

Рассмотрев наиболее вероятные процессы нуклеации, необходимо отметить, что теория нуклеации в настоящее время является не законченной и напоминает переход от классической к квантовой механике. Построение этой теории, скорее всего, будет связано с её полуэмпирическим характером. Основой может являться теория функционала плотности. В этой теории учитывается только часть коллективного взаимодействия, отвечающего за энергию притяжения молекул, причем на малых расстояниях это взаимодействие определяется в приближении твердых сфер. Такой подход позволяет рассматривать взаимодействие молекул в попарно-аддитивном приближении.

Для описания процесса нуклеации может применяться и формальный аппарат квантовой механики [21]. В жидких средах процессы нуклеации происходят, в основном, за счет различных химических реакций, таких как реакций обмена, гидролиза, окисления-восстановления и т.д. Образование новой поверхности частиц осуществляется за счет свободной энергии химических реакций.

Следующим после нуклеации эволюционным процессом является коагуляция частиц.

Из-за большой суммарной поверхности частиц мелкодисперсной фазы дисперсные системы, как правило, термодинамически неустойчивы и стремятся уменьшить свою поверхностную энергию за счет укрупнения частиц. Среди наиболее часто встречающихся механизмов, обуславливающих процесс коагуляции, следует выделить: броуновскую коагуляцию, гравитационную коагуляцию, электростатическую коагуляцию,

турбулентную и градиентную коагуляцию. Процессы коагуляции широко распространены в природе. Так, коагуляция играет важную роль в формировании и эволюции аэрозольной компоненты земной атмосферы, её очистки от химических и радиоактивных загрязнений. Для эффективной работы очистных устройств (циклоны, электрофильтры, электроциклоны, осадительные камеры) выгодно укрупнять частицы, используя коагуляцию. В жидких дисперсных системах процессы коагуляции также играют большую роль. Значительная роль коагуляции и в очистке гидросферы. С процессами коагуляции сталкиваются и в астрофизических исследованиях: образование планет, эволюция межгалактических пылевых облаков. Процессы коагуляции также широко используются в различных областях химии, биологии, химической и биохимической технологий [22].

В настоящее время теорию, связанную с коагуляционными процессами, принято разделять на микрокинетическую и макрокинетическую. Микрокинетическая теория изучает движение частиц до их столкновения, а также процессы столкновения и слипания, слияния столкнувшихся частиц с целью определения вероятностей элементарных актов коагуляции за единицу времени в заданном объёме. Вывод, исследование и разработка математических методов решения кинетических уравнений, описывающих эволюцию функции распределения частиц по массам, при заданной вероятности их столкновения и слипания, входит в круг макрокинетической теории коагуляции.

В настоящее время имеется большое число работ, исследующих процессы коагуляции частиц, среди которых следует особо выделить две довольно солидные монографии [23,24] и две докторские диссертации [25,26], где содержится подробное изложение современного состояния теории коагуляции частиц.

Основные уравнения, описывающие коагуляцию частиц.

Для дискретного спектра имеется система уравнений, описывающая рассматриваемый процесс [22]:

$$\begin{aligned} \frac{dv(n,t)}{dt} + v(n,t) \sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{(k-1)!} \sum_{i_2, i_3, \dots, i_k=1} G_k(n, i_2, i_3, \dots, i_k) \prod_{j=1}^k v(i_j, t) = \\ = \sum_{k=2}^n \frac{1}{k!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_k=1} \theta(n-k) G_k(n, i_2, i_3, \dots, i_k) \prod_{j=1}^k v(i_j, t), \quad (17) \\ n = 1, \infty. \end{aligned}$$

Здесь $v(n,t)$ – число частиц в единице объёма системы массой $x_p n$, $n = 1, 2, 3, \dots$, в момент времени t , x_p – масса первичной частицы, $\delta_{kl} G_l(i_1, i_2, \dots, i_l) \Delta t$ – вероятность столкновения и образования в единице объёма системы за время Δt частицы массой $x_p(i_1 + i_2 + \dots + i_k)$ при столкновении между собой неравных частиц массой $x_p i_j$, $j = 1, l$, $i_j \geq 1$ при их единичной концентрации; δ_{kl} – символ Кронекера, k – фиксированное число, $\theta(\dots)$ – функция

Хевисайда. Если же концентрация частиц в системе неединичная, то за время Δt между ними произойдет $G_k(i_1, i_2, \dots, i_k) \Delta t v(i_1, t) v(i_2, t) \dots v(i_k, t)$ актов коагуляции, так как столкнувшиеся частицы коагулируют лишь тогда, когда $l = k$. При выводе уравнения (17) предполагалось, что дисперсная система пространственно-однородна с идеальным перемешиванием частиц. Систему уравнений необходимо дополнить начальными условиями

$$v(n, t)|_{t=0} = v_0(n, t), n = \overline{1, \infty}.$$

При $k = 2$ данная система уравнений сводится к известным уравнениям Смолуховского, описывающим парную коагуляцию частиц. При переходе от дискретного спектра частиц к непрерывному следует сделать стандартные преобразования:

$$x_p \rightarrow n = x, v(n, t) = f(x, t) x_p \rightarrow f(x, t) dx, \Sigma(\dots) x_p \rightarrow \int(\dots) dx.$$

В этом случае система уравнений (1.6) преобразуется, относительно функции $f(x, t)$, к квазилинейному интегро-дифференциальному уравнению вида

$$\begin{aligned} \frac{df(x, t)}{dt} + \\ f(x, t) \sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{(k-1)!} \int_0^{\infty} dx_2 \int_0^{\infty} dx_3 \dots \int_0^{\infty} dx_k G_k(x, x_2, x_3, \dots, x_k) \prod_{j=2}^k f(x_j, t) = \\ = \sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{k!} \int_{x_1+x_2+\dots+x_k=x}^{\infty} G_k(x, x_2, x_3, \dots, x_k) \prod_{j=2}^k f(x_j, t), \end{aligned} \quad (18)$$

которое необходимо дополнить начальным условием

$$f(x, t)|_{t=0} = f_0(x).$$

В этом случае система преобразуется к следующему виду:

$$\frac{df(x, t)}{dt} + f(x, t) \int_0^{\infty} G_2(x, s) f(s, t) ds = \frac{1}{2} \int_0^x G_2(s, x-s) f(s, t) f(x-s, t) ds, \quad (18)$$

где функцию $f(x, t)$ следует интерпретировать как плотность функцию распределения числа частиц в единице объема системы в момент времени t по массам x .

Следует отметить, что уравнение (18) справедливо при выполнении следующих условий:

дисперсная система настолько разрежена, что позволяет рассматривать только парные столкновения частиц, что кстати используется и при решении уравнения Лиувилля;

характерное время сближения и слипания пары частиц должно быть значительно меньше характерного времени изменения спектра масс дисперсной системы; поведение частиц между актами коагуляции, включая процесс их сближения, должно быть статистически независимым.

Последнее условие достаточно точно выполняется, например, в равномерном псевдооживленном слое, за счет хорошего перемешивания частиц.

Нахождение явного вида функции $G_2(x,y)$ от масс сталкивающихся частиц x и y представляет собой самостоятельную проблему и относится к микрокинетической теории коагуляции.

Физический смысл ядра $G_2(x,y)$ ясный – это вероятность столкновения за единицу времени в единице объема частиц массой x и y при их единичной концентрации. Из физических соображений следует два очевидных свойства:

$$G_2(x,y) \geq 0, \quad G_2(x,y) = G_2(y,x).$$

Поскольку ниже идет речь только о макрокинетической теории коагуляции, то мы не будем касаться деталей их вывода, а приведем явные зависимости функций $G_2(x,y)$.

Методы вычисления ядра $G_2(x,y)$ для аэродисперсных систем достаточно подробно изложены в монографии [27]. Важный класс представляют собой однородные ядра:

$$G_2(bx, by) = b^\lambda G_2(x, y),$$

где b положительное число, λ – параметр однородности.

Броуновская коагуляция. Столкновение частиц происходит в результате их хаотического блуждания. В этом случае функция $G_2(x,y)$ имеет вид:

$$G_2(x, y) = \gamma \left(x^{\frac{1}{3}} + y^{\frac{1}{3}} \right) \left(x^{-\frac{1}{3}} + y^{-\frac{1}{3}} \right), \quad \gamma > 0,$$

когда броуновское движение описывается обычным уравнением диффузии и

$$G_2(x, y) = \gamma \left(x^{\frac{1}{3}} + y^{\frac{1}{3}} \right) (x^{-1} + y^{-1})^{1/2},$$

когда столкновение частиц происходит в свободномолекулярном режиме (сближение частиц происходит без участия молекул газа-носителя, который лишь регулирует скорости частиц).

Градиентная коагуляция. Если коагуляция в градиентном ламинарном потоке происходит за счет различия скоростей движения частиц, находящихся на расстоянии, по направлению градиента скорости меньшем, чем сумма их радиусов, то

$$G_2(x, y) = \gamma \left(x^{\frac{1}{3}} + y^{\frac{1}{3}} \right)^3.$$

Такое же ядро используется и при исследовании коагуляции в турбулентном потоке, если столкновение частиц происходит за счет турбулентной диффузии.

Гравитационная коагуляция. Так как скорость v движения частицы в вязкой среде в поле силы тяжести зависит от её размера, то частицы разных размеров будут падать с различными скоростями, поэтому

$$G_2(x, y) = \gamma \left(x^{\frac{1}{3}} + y^{\frac{1}{3}} \right)^2 |v(x) - v(y)|.$$

Процессы старения металлических катализаторов на подложке также

описываются кинетическим уравнением Смолуховского с ядром вида:

$$G_2(x, y) = \lambda(x^\alpha + y^\alpha),$$

где $\alpha = 2/3$ для диффузионного режима и $\alpha = -2/3$ для режима спекания.

Эти модельные ядра хорошо служат для теоретического эксперимента. Полученные точные аналитические решения уравнения коагуляции с этими ядрами очень важны и в связи с возможностями их использования в качестве "реперных" при реализации различных численных алгоритмов при решении кинетического уравнения Смолуховского. Более общим модельным ядром является ядро Лушниковова:

$$G_2(x, y) = \gamma(x^\alpha y^\beta + x^\beta y^\alpha),$$

где γ , α и β - произвольные числа, $\gamma > 0$, $\alpha + \beta = \lambda$ - параметр однородности.

Выбор ядра в таком виде не позволяет получить замкнутое аналитическое решение кинетического уравнения коагуляции, но дает возможность анализировать его при больших временах.

Решение кинетического уравнения Смолуховского позволяет найти устойчивость и временную зависимость поведения аэрозолей при химической реакции, диффузии, коагуляции и т.д. Представленная выше форма постановки проблемы имеет преимущества. Эта постановка позволяет естественным образом учитывать механизмы изменения дисперсного состава и концентрации аэрозольных частиц.

Хотя можно воспользоваться и более простыми уравнениями, позволяющими решить необходимую задачу. Например, одномерное нестационарное уравнение конвективно-диффузионного переноса неконсервативных примесей описывается уравнением [28]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + U \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x} - K_1 c, \quad (19)$$

где c - концентрация загрязняющего вещества, мг/л; U - скорость потока воды, м/с; t - время, с; D - коэффициент продольной диффузии; K_1 - коэффициент скорости распада загрязняющего вещества в воде в результате химической реакции первой степени. При этом $K_1 > 0$.

Уравнение (19) является дифференциальным уравнением в частных производных второго порядка. Решение уравнением - стандартное преобразование Лапласа по временной координате. В этом случае получаем

$$C(t, x) = C_0 \frac{1}{2} \exp\left(\frac{U}{2D} x\right) \left[\exp\left(-\sqrt{\frac{1}{D}} \cdot \sqrt{\frac{K_1}{4D} + K_1} \cdot x\right) \cdot \operatorname{erfr}\left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{D}} \cdot \frac{x}{t^2} - \sqrt{\frac{U^2}{4D} + K_1} \cdot x\right) + \exp\left(\sqrt{\frac{1}{D}} \cdot \sqrt{\frac{U^2}{4D}} x\right) + \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{D}} \cdot \frac{x}{t^2} - \sqrt{\frac{U^2}{4D} + K_1} \cdot \sqrt{t}\right) \right]. \quad (20)$$

В уравнении (20)

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (21)$$

при стационарном распределении примеси, то есть $C=f(x)$.

При этом

$$c = c_0 \operatorname{erx} \left(\left(\frac{1}{2} \frac{U}{D} - \frac{1}{2} \lambda \right) x \right), \quad (22)$$

где $\lambda^2 = \left(\frac{U}{D}\right)^2 + 4\frac{k}{D}$,

Очевидно, что решение (20) должно переходить в (22) при $t \rightarrow +\infty$.

Уравнение (19) и его решение вида (20) и (22) позволяют получить простое решение. При решении процессов коагуляция под коагуляцией понимаются слияние частиц, которые являются одной из основных причин эволюции дисперсных систем.

Коагуляция наблюдается в различных физических ситуациях: в растворах – броуновская коагуляция, при образования капель дождя – гравитационная коагуляция.

Обычно приходят к известному уравнению Смолуховского для описания концентрации i -меров $f_i = f(i, x, t)$, которое принимает вид

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + v_i \frac{\partial f_i}{\partial x} = \frac{1}{2} \sum_{j=2}^{i-1} \Phi_{i-j, j} f_{i-j} f_j - f_i \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{i, j} f_j, \quad I \in N, \quad (23)$$

где $\Phi_{i, j} = \sigma_{i, j} |v_i - v_j|$ – интенсивность слияния i и j -меров, $\sigma_{i, j}$ – сечение захвата. Для уравнения (1.13) рассматривается задача Коши с начальными данными. Для решения данного уравнения применяется метод расщепления. Данный метод позволяет, пользуясь идеей расщепления, найти программные решения поставленной задачи [29].

Рассмотрение проблем устойчивости связано с необходимостью определения возможностей измерительных средств при определении дисперсного состава аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов.

Литература

1. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия.- М.: Высшая школа, 2004, с. 445.
2. Загайнов В.А. Роль физико-химических процессов в формировании и переносе высокодисперсных аэрозолей. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. М.: НИИ физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, 2011, с. 45.
3. Гиббс Д.В. Термодинамика. Статистическая механика.- М.: Наука, 1982, 433 с.
4. Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии.- М.: Высшая школа, 1990, 375 с.
5. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.В. Физическая кинетика (Серия: «Теоретическая физика», том X).- М.: Наука, 1979, 528 с.
6. Якимов А.С. Аналитическое решение трехмерного уравнения в частных производных первого порядка. Труды Международной конференции DRAMM – 2001, т.6, ч.2, с. 732 – 736.

7. V.I. Roldugin// *Russ. J. Phys. Chem.*, **74**, (Suppl. 1), 522 (2000).
8. Pruppacher H.R., Klett J.D. *Microphysics of clouds and precipitation*. Reidel, Dordrecht, The Netherlands (1991).
9. Farkas L. Keimbildung in übersättigen Dämpfen // *Z. Phys. Chem*, 1927. p. 236–242.
10. Гиббс Дж.У. Термодинамические работы.- М.- Л: Гостехиздат, 1950.
11. Зельдович Я.Б.// Журн. эксперим. теорет. физики, 12, 525 1942.
12. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей.- М.- Л: Изд-во АН СССР, 1945.
13. *Nucleation Theory and Applications* (Eds. J.W.S. Schmelzer, G.Röpke, V.Priezhev). JINR, Dubna, 1999-2002.
14. Bychkov V.L. et al. (eds.), *The Atmosphere and Ionosphere. Physics of Earth and Space Environments*. Springer Dordrecht Heidelberg, London, New York, 2010.
15. Lushnikov, A.A., Kulmala M. Dimer in nucleating vapor// *Phys. Rev.*, E58, 3157, 1998.
16. Lushnikov A.A., Kulmala M. Nucleation controlled formation and growth of disperse particles// *Phys. Rev. Lett.*, 81, 5165, 1998.
17. Castleman Jr. A.W., Holland P.M., Keesee R.G. The properties of ion clusters and their relationship to heteromolecular nucleation// *J. Chem. Phys*, 68, 1760, 1978.
18. Yu F., Turco R.P. From molecular clusters to nanoparticles: role of ambient ionization in tropospheric aerosol formation// *J. Geophys. Res.* 106, 4797–4814, 2001.
19. Svensmark H. Influence of cosmic rays on Earth's climate// *Phys. Rev. Lett*, 81, 5027, 1998.
20. Анисимов М.П. Нуклеация: теория и эксперимент// *Успехи химии*, 72 (7) 2003, с. 664 – 705.
21. Лифшиц И.М., Каган Ю.М.// Журн. эксперим. теорет. физики, 62, 385, 1972.
22. Пеньков Н.В. Коагуляционные процессы в дисперсных системах.- Екатеринбург, 2005, 236 с.
23. Волощук В.М., Седунов Ю.С. Процессы коагуляции в дисперсных системах.- Л.: Гидрометеиздат, 1975, 320 с.
24. Волощук В.М. Кинетическая теория коагуляции.- Л.: Гидрометеиздат, 1984, 284 с.
25. Лушников А.А. Эволюция коагулирующих систем. Дис. на соискание степени д-ра физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Карпова, 1978. 273 с.
26. Пискунов В.Н. Роль процессов коагуляции в формировании спектров частиц в дисперсных системах. Дис. на соискание степени д-ра физ.-мат. наук. М.: ИПГ, 1986. 317 с.

27. Пеньков Н.В. Коагуляционные процессы в дисперсных системах. Дис. на соискание степени д-ра физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Карпова, 1992. 342 с.
28. Вольнов М.А., Гусев А.Е., Евстигнеев Н.М. Аналитическое решение одномерного нестационарного уравнения конвективно-диффузионного переноса неконсервативных примесей. msuee.ru/content/Nauch/zhurnal_prirodoobustr/Priroda_2_2011.
29. Галкин В.А., Новиков П.В. Моделирование пространственно-неоднородных процессов коагуляции/ Труды технической секции, ГНЦ РФ «Физико-энергетический институт им. акад. А.И. Лейпунского, Обниск.
30. Ляпилин И.И. Введение в теорию кинетических уравнений. Екатеринбург, 2001, 273 с.
31. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Рёпке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. М.: Физико-математическая литература, 2002, 432 с.