

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский государственный
университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Экология и природопользование»

Физический факультет
Кафедра общей и молекулярной физики

С.А. Береснев, В.И. Грязин

Физика атмосферных аэрозолей

Курс лекций

Екатеринбург
2008

Береснев С.А., Грязин В.И.

Физика атмосферных аэрозолей: Курс лекций. – Екатеринбург:
Изд-во Урал. ун-та, 2008.

Курс лекций «Физика атмосферных аэрозолей» является введением в междисциплинарную область знаний для студентов естественных факультетов, специализирующихся в области физики атмосферы. Целью курса является изложение фундаментальных закономерностей и современных представлений о процессах образования, эволюции и распада природных и антропогенных аэродисперсных систем.

Курс предназначен для студентов и магистрантов, обучающихся по направлениям «физика», «химия» и «экология» при углубленном изучении физики и химии атмосферных процессов. Может быть полезен аспирантам соответствующих специальностей, научным работникам и преподавателям.



© Береснев С.А., Грязин В.И., 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

ЛЕКЦИЯ 1. Введение в физику атмосферных аэрозолей

ЛЕКЦИЯ 2. Общая характеристика и классификации
аэродисперсных систем

ЛЕКЦИЯ 3. Морфологические свойства аэрозолей

ЛЕКЦИЯ 4. Закономерности распределения частиц по размерам

ЛЕКЦИИ 5–6. Образование аэрозолей: диспергирование
жидкостей и твердых телЛЕКЦИИ 7–8. Образование аэрозолей: гомогенная и
гетерогенная конденсация пара

ЛЕКЦИИ 9-10. Элементы механики аэрозолей

ЛЕКЦИЯ 11. Испарение и конденсационный рост капель

ЛЕКЦИЯ 12. Броуновское движение и диффузия частиц

ЛЕКЦИЯ 13. Коагуляция частиц

ЛЕКЦИЯ 14. Электрические свойства аэрозолей

ЛЕКЦИЯ 15. Оптические свойства аэрозолей

ЛЕКЦИЯ 16. Роль аэрозолей в современных климатических
изменениях

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ И ЦИТИРУЕМОЙ

ЛИТЕРАТУРЫ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый курс лекций «Физика атмосферных аэрозолей» разработан как общедоступное введение в междисциплинарную область знаний для студентов физического, химического и биологического факультетов, желающих углубить свои познания в области физики и химии атмосферных процессов. Его отдельные разделы были апробированы при чтении курса лекций «Физика аэрозолей» для студентов и магистрантов старших курсов физического факультета УрГУ, обучающихся по направлению и специальности «Физика».

Побудительными причинами создания данного учебного пособия были следующие. Во-первых, научные интересы авторов близко соприкасаются с проблемами физики атмосферных аэрозолей, что подразумевает приобретение и накопление определенного опыта и навыков в этой области знаний. Во-вторых, детальное ознакомление с опытом преподавания сходных дисциплин как в отечественных, так и зарубежных вузах позволило выявить сильные и слабые стороны этого процесса и желание высказать свою точку зрения по данному поводу. В-третьих, существует известный дефицит учебной литературы (особенно русскоязычной) по физике аэрозолей вообще, и физике атмосферных аэрозолей в особенности. Поэтому надеемся, что еще одна скромная, но систематизированная попытка восполнить данный дефицит будет встречена с пониманием. В-четвертых (и это самое главное), физика атмосферных аэрозолей сегодня становится очень актуальным и востребованным направлением в комплексе атмосферных наук. Становится очевидным, что атмосферные аэрозоли играют принципиальную роль в быстропротекающих климатических изменениях, являясь важнейшим климатообразующим фактором. Несомненно, что данный факт должен быть надлежащим образом учтен и отражен в структуре и методике преподавания соответствующих специальных курсов.

Целью курса является изложение фундаментальных знаний и современных представлений в области образования, эволюции и распада природных и антропогенных аэродисперсных систем. Междисциплинарность курса должна отразить взаимосвязь и необходимость использования физических, химических и эколо-

гических методов исследования при анализе сложной многокомпонентной динамической системы – атмосферного аэрозоля.

Для усвоения данного спецкурса необходимо знание курса общей физики (разделы механика, молекулярная физика, термодинамика, электродинамика и оптика) и общей химии; желательным является знание основ кинетической теории газов, гидрогазодинамики, термодинамики и статистической физики, физической и коллоидной химии. В свою очередь, курс «Физика атмосферных аэрозолей» является базовым для студентов, специализирующихся в области физики аэродисперсных систем и физики атмосферных процессов.

Авторы выражают признательность коллегам по совместной работе на кафедре общей и молекулярной физики УрГУ и за ее пределами за стимулирующий интерес к разработке данного курса и полезные рекомендации.

ЛЕКЦИЯ 1

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Предмет и основные задачи курса. – Этапы развития науки об аэрозолях. – Аэрозольные частицы в атмосфере. – Обзор рекомендуемой литературы по курсу.

Предмет и основные задачи курса

Аэрозолем называется дисперсная система, состоящая из газообразной дисперсионной среды и твердой или жидкой дисперсной фазы, иначе говоря, это взвесь твердых или жидких частиц в газе.

Даже самый чистый атмосферный воздух в отдельных районах планеты (например, в Антарктиде или на больших высотах в горах) всегда содержит не менее 100 взвешенных частиц в 1 см^3 , т.е. представляет собой аэрозоль. Человек погружен в аэрозоль, дышит им и своей хозяйственной деятельностью непрерывно создает аэрозольные частицы. Таким образом, аэрозоль – это повседневная для человека среда обитания. Примеров как естественных, так и антропогенных аэрозолей можно привести очень много. Это облачные системы в атмосфере; туманы, пыли и дымы различной природы; облака вулканических извержений; смог над городами и дымы пожаров.

Присутствие аэрозольных частиц определяет многие свойства газовых сред, в том числе важнейшие для существования человека свойства атмосферного воздуха как среды обитания. Даже ничтожное количество токсичных веществ в виде аэрозолей резко снижает его пригодность для дыхания. Продолжительность жизни человека, само качество жизни в значительной мере зависит от содержания в воздухе токсических или канцерогенных веществ: тяжелых металлов, бензопирена, полония и многих других, присутствующих в атмосфере в аэрозольной форме. Более 10% всех болезней и смертельных исходов в городах напрямую связано с вредным действием природных и антропогенных аэрозолей (косвенное влияние аэрозолей на состояние здоровья человека гораздо и гораздо больше). Поэтому так важно изучение негативных свойств аэрозолей для промышленной гигиены и охраны труда.

Чрезвычайно актуальны и исследования физических и химических процессов с атмосферным (тропосферным и стратосферным) аэрозолем. Иногда даже ничтожная концентрация аэрозольных частиц может радикально изменить свойства окружающего газа. Например, концентрация так называемых ядер конденсации в атмосферном воздухе не превышает концентрации атомов достаточно редкого инертного газа – ксенона. Но именно их наличие определяет возможность образования облаков и осадков, являясь необходимым условием реализации цикла воды в атмосфере. Прозрачность атмосферы, которая регулирует радиационный баланс Земли и определяет климат планеты, во многом зависит от концентрации аэрозольных частиц в атмосферном воздухе. Глобальные и региональные климатические изменения во многом определяются физико-химическими процессами, связанными с присутствием в атмосфере аэрозольных частиц как естественного, так и антропогенного происхождения.

Многочисленные приложения и проявления присущи аэрозолям и в промышленных технологиях (свыше 50% существующих технологических процессов предполагает образование аэрозольной стадии продуктов – промежуточной или конечной). Хорошо известно вредное действие процессов осаждения аэрозолей, загрязняющих продукты тончайших производственных процессов в биотехнологиях и микроэлектронике. Широкий класс новейших технологических процессов – нанотехнологий – обязан своим зарождением и даже названием аэрозольным явлениям. Значительная часть топлива сжигается в распыленном виде, т.е. в форме аэрозолей. Данные процессы реализуются и на крупных тепловых электростанциях, и в дизельных и карбюраторных двигателях внутреннего сгорания автомобилей.

Известно, что более 40% собираемого мирового урожая сельхозпродуктов сберегается благодаря уничтожению насекомых-вредителей инсектицидными аэрозолями. Массовые заболевания среди домашних животных на крупных сельхозпредприятиях (эпизоотии) предотвращаются и устраняются применением лекарственных аэрозольных препаратов.

Подобных примеров можно было бы приводить еще очень и очень много (более 95% вещества в нашей Вселенной представлено в дисперсной форме, причем доля и разнообразие аэродис-

персных систем в общем количестве впечатляюще велики). От успешного развития науки об аэрозолях зависит решение множества проблем, даже и таких, которые определяют возможность дальнейшего существования человека на Земле, а может быть, и самой жизни на нашей планете. Однако эта область науки является настолько малоизвестной для широкого круга ученых в различных областях естествознания, что многие ее результаты и достижения остаются совершенно неизвестными, хотя вряд ли можно назвать какую-либо другую научную дисциплину, которая имела бы столь же всеобъемлющее значение (Петрянов-Соколов и Сутугин, 1989).

Ниже воспроизведена схема из известной монографии (Амелин, 1972). Она, в частности, отражает области применения аэродисперсных систем в науке, технике и быту – так, как эти представления сформировались в 60-70-х годах 20-го века. Отметим, что эти представления отнюдь не устарели; более того, к ним добавились новые современные направления в различных областях науки и техники (рис.1.1).

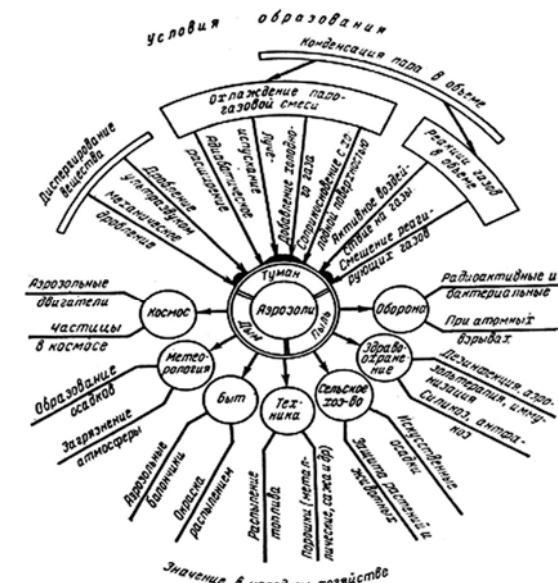


Рис. 1.1. Условия образования и распространенность аэрозолей

Этапы развития науки об аэрозолях

Вредное действие некоторых типов аэрозолей (в частности, пылей) известно очень давно. Например, в первом веке нашей эры римский автор Плиний упоминал о действии «фатальной пыли» в связи с респираторными заболеваниями. В 14-м веке Агрикола при описании рудников говорил о «ядовитом воздухе» и «едкой пыли». Итальянский естествоиспытатель Рамаззини в 1700 г. опубликовал книгу, в которой описал влияние пыли на органы дыхания, приведя при этом многочисленные примеры происходящих от пыли болезней со смертельным исходом.

С начала первой промышленной революции 19-го века и появлением высокоскоростных механизмов чрезвычайно возросла технологическая запыленность в производственных процессах. Одновременно возросло число ученых, занимающихся изучением пыли. В конце 19-го столетия внимание исследователей привлекло действие пыли на горнорабочих, особенно на шахтах по добыче золота в Южной Африке и на оловянных рудниках Корнуолла. В результате этих и других работ было найдено, что высокая запыленность приводит к большому числу заболеваний дыхательной системы. Несмотря на доказательство такой связи, предпринималось немного усилий для изучения поведения пыли в воздухе. Оставалось не выясненным, как ее улавливать, как контролировать, каковы ее основные физические свойства, как она образуется и куда, в конечном счете, исчезает. Тем не менее, достоин уважения и восхищения тот факт, что ученые, изучавшие аэрозоли в начале 19-го века, были способны решать сложные задачи, несмотря на крайнюю ограниченность существующих научных представлений.

В 19-м веке аэрозоли занимали важнейшее место в науке, так как считались мельчайшими элементами вещества. Сегодняшнему пониманию свойств аэрозолей во многом способствовали работы многих замечательных ученых - Тиндала, Кельвина, Максвелла, Айткена, Эйнштейна, Смолуховского, Вильсона, Милликена, прославившихся в других областях науки, но также широко известных и по исследованиям аэрозолей. С открытием радиоактивности и развитием квантовой механики ученые в поисках мельчайших частиц Вселенной отошли от изучения аэро-

золей, и наука об аэрозолях стала терять свою значимость и популярность, несмотря на то, что исследования в аэрозольной медицине продолжали развиваться. Аэрозоли изучали применительно только к профессиональным заболеваниям, и эти работы носили прикладной характер. В России начало исследовательских работ по аэрозолям относится, по-видимому, к 1882 г., когда В.И. Срезневский экспериментально установил закон испарения капель. Этим и заканчивается первый этап развития науки об аэрозолях.

Использование аэрозолей в военных целях в первую мировую войну (как химического оружия, так и в качестве дымовых завес) ознаменовало начало второго этапа. Сам термин *аэрозоль* был предложен профессором Доннаном (Англия) в конце первой мировой войны для обозначения высокодисперсных систем, таких как ядовитые дымы фенилхлорарсина, которые начали применять в военных целях. Независимо от Доннана этим термином стал пользоваться и немецкий ученый Шмаусс, которому принадлежит первая статья (1920 г.), где он был использован.

Промежуток между первой и второй мировыми войнами можно характеризовать как этап скрытого развития и накопления фундаментальных и прикладных знаний об аэродисперсных системах (третий этап). Были опубликованы первые классические аэрозольные монографии Гиббса (1926), Уайтлоу-Грея и Паттерсона (1933), Винкеля и Яндера (1934). В СССР в 1934-1935 гг. вышли в свет первые работы Н.А. Фукса и И.В. Петрянова-Соколова об электрических зарядах твердых и жидких аэрозолей.

Четвертый, очень интенсивный и важный этап развития представлений об аэродисперсных системах начался сразу после второй мировой войны и продолжался, по-видимому, до начала 60-х годов 20-го века. Он во многом определил будущие направления развития этой комплексной дисциплины, называемой сейчас наукой об аэрозолях (*Aerosol Science* в англоязычной литературе), сформировал ее устойчивое ядро, заложил традиции проведения регулярных международных научных конференций и симпозиумов. Несомненно, что толчком к реализации данного этапа послужило развитие атомной промышленности и испытания ядерного оружия в атмосфере и в космосе. В целом же этот

этап совпадает по времени со второй промышленной революцией 20-го века. В этот промежуток времени были опубликованы монографии Н.А. Фукса «Механика аэрозолей» (1955) и «Испарение и рост капель в газообразной среде» (1958), «Аэрозоли - пыли, дымы и туманы» Грина и Лейна (1957), «Аэрозоли» Ави (1956), до сих пор являющиеся классическими литературными источниками при изучении данной дисциплины. Именно в этот период наука об аэрозолях – *«нелюбимая падчерица физики или, может быть, физической химии»* - начинает вновь возбуждать к себе заслуженный интерес (Петрянов-Соколов и Сутугин, 1989).

Пятый период, с 60-х годов 20-го века по настоящее время, является этапом зрелости данной научной дисциплины. Сейчас существует более десятка только узкоспециализированных аэрозольных журналов, развились и приобрели относительную научную самостоятельность отдельные направления исследований, ученые из многих стран мира объединились в национальные и международные профессиональные аэрозольные организации (самые известные из которых GAeF (Германия), AAAR (США), IAAR (Международная ассоциация аэрозольных исследований)). Проводятся ставшие традиционными и авторитетными национальные, европейские и мировые конференции и симпозиумы, появились учебники и монографии учебного характера, аэрозольные дисциплины стали привычными в университетах многих стран мира, в том числе и в России. Свидетельством зрелости данной научной дисциплины стало проведение первого Симпозиума по истории аэрозольной науки в 1999 г. в Вене. Профессиональные успехи и достижения ученых отмечаются многочисленными премиями, носящими имена пионеров аэрозольных исследований (премия Фукса, Юнге, Смолуховского и др.). Среди главных достижений последнего периода можно выделить впечатляющие успехи в создании многочисленных аэрозольных технологий (в том числе и нанотехнологий), в разработке специфических аэрозольных измерительных приборов и комплексов, в исследовании проблем атмосферного аэрозоля и климата Земли, в проблеме изучения биоаэрозолей.

Аэрозольные частицы в атмосфере

Разнообразие видов частиц, присутствующих в земной атмосфере; их ярко выраженная пространственно-временная изменчивость, обусловленная сложным комплексом метеорологических и географических факторов; большое число физико-химических процессов образования частиц и их трансформации определяют известные сложности при попытке создания универсальной классификации типов атмосферного аэрозоля.

В основу возможных классификаций могут быть положены различные классифицирующие признаки. Первый из них – *источники и механизмы образования* аэрозолей в атмосфере. Основными источниками частиц являются поверхности морей, океанов и суши, извержения вулканов, жизнедеятельность растений, лесные и степные пожары, метеоритные потоки, химические и фотохимические реакции в атмосфере и растительном покрове, а также источники, связанные с антропогенной деятельностью. При этом появление атмосферных аэрозолей происходит либо в результате поступления в атмосферу готовых частиц из так называемых *первичных* источников, либо же они образуются непосредственно (*in situ*) в атмосфере в результате сложных физико-химических превращений газ-частица, т.е. из *вторичных* источников.

Морская и океаническая поверхность является мощным первичным источником аэрозольных частиц (она дает по массе примерно 20% вещества диспергированной фазы (Ивлев и Довгалюк, 1999)). Эти частицы начинают свое существование в виде капель морской воды и появляются в результате нескольких механизмов образования, главными из которых являются пузырьковый и механизм сдувания брызг с гребней разбивающихся волн. И тот, и другой являются основными источниками поступления в атмосферу солевых частиц, являющихся активными ядрами конденсации (Кондратьев и др., 1983). Их химический состав примерно соответствует составу сухого остатка морской воды (в основном хлориды и сульфаты).

Поверхность суши Земли служит следующим важным источником атмосферного аэрозоля (до 50% по массе всех аэрозольных частиц). Образование частиц от этого первичного ис-

точника сводится к механическому разрушению почвенного слоя (ветровой эрозии) и проявляется в так называемом *сальтационном* механизме движения частиц (Кондратьев и др., 1983). Для аэрозолей почвенного происхождения характерно присутствие кварца и других соединений кремния, глиноземов, карбонатов и кальцитов, окислов железа.

Важным первичным источником аэрозоля в атмосфере является вулканическая деятельность. Вулканический аэрозоль, проникающий в высокие слои атмосферы, играет особую роль в формировании климата больших географических районов. Несмотря на эпизодическое поступление вулканического аэрозоля, этот фактор практически постоянно присутствует в формировании климата, что определяет необходимость его учета при разработке аэрозольных моделей атмосферы. Анализ химического состава газовой и пылевой материи вулканов показывает преимущественное содержание соединений кремния, сульфатов, кальцитов, соединений алюминия и железа (Ивлев и Довгалюк, 1999).

Менее изученным, но существенным по количественному и качественному составу является органический аэрозоль. Имеющиеся результаты его исследований указывают на широкий диапазон размеров частиц органического происхождения (от 10^{-3} до 10^2 мкм). Вирусы и споры растений и ряд других микроорганизмов выделяются в атмосферу непосредственно растительным покровом, играющим роль первичного источника аэрозоля, и составляют часть грубодисперсного аэрозоля с размером более 0,5 мкм. Другая, более значительная часть органического аэрозоля, составляет субмикронную фракцию и образуется в результате превращения паров органики непосредственно в частицы или же в процессе таких превращений паров неорганических веществ. Согласно имеющимся оценкам, содержание органического аэрозоля может составлять до 20% от общего содержания частиц из вторичных источников.

Существенным источником аэрозолей являются продукты лесных пожаров, в значительной степени сажа и пепел, которые могут поглощать заметную долю падающего на Землю солнечного излучения. Среди антропогенных аэрозолей наибольшая доля частиц приходится на продукты сгорания. Вещество частиц

промышленного происхождения содержит такие компоненты как сажу, соединения железа, смолы, соединения цинка, свинца и т.д. Таким образом, промышленный аэрозоль содержит в значительном количестве тонкодисперсную фракцию, которая обладает высокой поглощательной способностью для видимого и инфракрасного диапазонов излучения.

Субмикронная фракция аэрозоля, имеющая происхождение в основном от *вторичных* источников за счет превращений газ-частица, составляет по массе примерно половину аэрозольного вещества в атмосфере. Процесс образования аэрозолей (в жидкой или твердой фазе) только из паров веществ в отсутствие существующих частиц-зародышей называется *гомогенным*. В гомогенных процессах различают *мономолекулярное* образование частиц (в их образовании участвуют молекулы только одного вещества) и *гетеромолекулярное* образование (когда в процессе участвуют молекулы разных веществ). Во втором случае первичное ядро частицы образуется за счет газофазной химической реакции газа с низким давлением паров, а вторая стадия сводится к процессу гомогенной конденсации частиц. Детальные исследования термодинамики и кинетики сложных процессов гетеромолекулярной нуклеации такой многофазной системы как атмосфера активно продолжаются и по настоящее время.

Таким образом, первый классифицирующий признак (источники и механизмы образования аэрозоля) позволяет говорить о наличии четырех главных типов *глобального тропосферного аэрозоля* (Кондратьев и др., 1983): первый тип – природный и антропогенный аэрозоль, продуцированный из газовой фазы *in situ* (также употребляется термин фоновый тропосферный аэрозоль); второй тип – минеральный (почвенно-эрозионный) аэрозоль; третий тип – морской аэрозоль; четвертый тип – органический аэрозоль. Распространенность глобальных типов тропосферного аэрозоля имеет выраженную горизонтальную и вертикальную неоднородность. Современное состояние вопроса о физических и химических свойствах основных типов тропосферного аэрозоля, а также о его пространственно-временной изменчивости отражено, в частности, в монографии Кондратьева и др. (1983).

Второй классифицирующий признак определяет *местонахождение* дисперсных частиц в различных по высоте слоях земной атмосферы – тропосфере, стратосфере и мезосфере. Помимо достаточно хорошо изученных в настоящее время свойств тропосферного аэрозоля, большой интерес представляют характеристики аэрозоля высотного – стратосферного и мезосферного. Существование известной стратификации высотного аэрозоля (сульфатный слой Юнге, полярные стратосферные и мезосферные облака), активная роль стратосферного аэрозоля в гетерогенных химических реакциях каталитического типа с озоном и малыми газовыми компонентами атмосферы, возрастающее загрязнение стратосферы антропогенным аэрозолем стимулируют интенсивные исследования в данной области (Аэрозоль и климат, 1991).

На рис. 1.2 схематически представлены многообразные физические и химические процессы (а также их взаимосвязи), протекающие со стратосферным и мезосферным аэрозолем согласно Turco et al. (1982). Следует отметить, что за последнее десятилетие в этой области достигнут впечатляющий прогресс (в особенности при исследовании полярных стратосферных и мезосферных облаков), поэтому приведенная схема может уже не в полной мере соответствовать современному уровню знаний в этой области.

Вклад наземных источников в общее содержание стратосферного аэрозоля невелик, если не считать эпизодических извержений вулканов. В остальных случаях тропосферные аэрозоли могут проникать в стратосферу только в результате коллективного подъема частиц в экваториальной зоне. Большое количество аэрозольных частиц в стратосфере образуется в результате химических и фотохимических реакций из окислов азота и серы.

Главным источником антропогенных аэрозолей в нижней стратосфере и верхней тропосфере являются продукты сгорания авиационного топлива, причем заполнение ими стратосферы увеличивается год от года (Ивлев, 1982). Таким образом, можно считать, что основными источниками стратосферного аэрозоля являются:

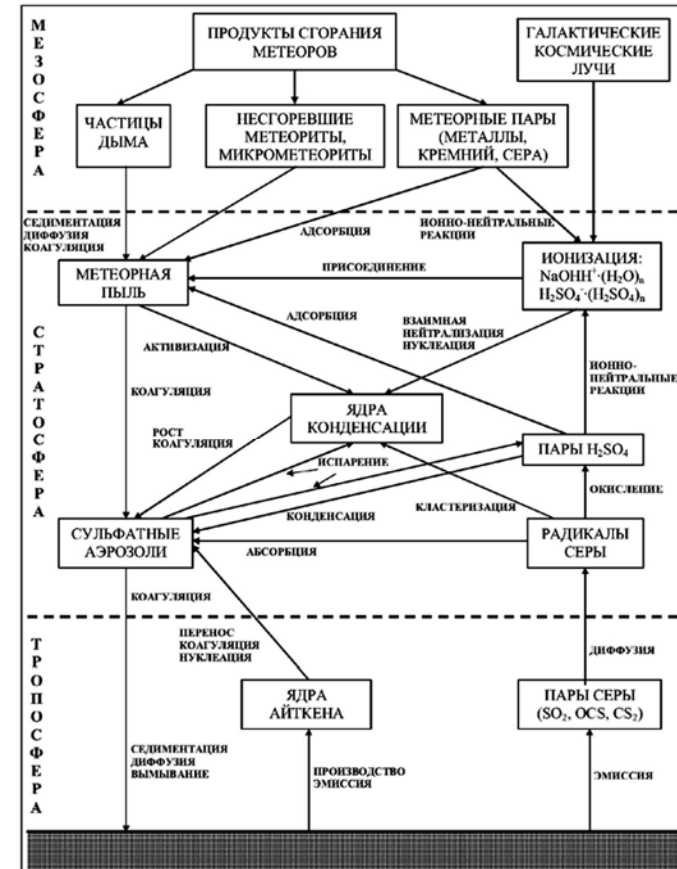


Рис. 1.2. Схематическое изображение физических и химических процессов, происходящих со стратосферным и мезосферным аэрозолем (Turco et al., 1982)

1. *Прямые вулканические выбросы.* Вулканы выбрасывают в атмосферу колоссальное количество дыма и вулканического пепла. Эти частицы вместе с газами вулканического происхождения поднимаются в атмосферу на высоту до 30 км, причем высокодисперсные частицы могут находиться в стратосфере на протяжении нескольких лет. Несмотря на эпизодичность извержений, возможно оценить их среднегодовую мощность примерно в 10^8 т. Кроме того, сернистый газ, выбрасываемый в стратосферу

($\sim 10^7$ т/год), вступает в химические и фотохимические реакции с различными газовыми и аэрозольными компонентами атмосферы, в результате чего образуются новые аэрозольные частицы – сернокислотные и сульфатные. Анализ химического состава дыма и пылевой материи вулканов показывает преимущественное содержание соединений кремния (60-80 %), сульфатов (10-30%), кальцитов (3-10%), соединений алюминия (0-20%) и железа (1-10%) (по Ивлеву и Довгалюк, 1999).

2. *Конвективный подъем частиц* (механизм глубокой конвекции) из тропической тропосферы. Перенесенные таким образом частицы могут попасть на высоты порядка 14 км и выше.

3. *Метеорное вещество* (пылевая материя внеземного происхождения). Ее количество в стратосфере относительно невелико. В атмосферу ежесуточно вторгается 100-200 млн. метеоритов, что эквивалентно примерно $(1-5) \cdot 10^6$ т космического вещества. Среднее содержание по массе химических элементов в метеоритах таково: [O] – 33%, [Fe] – 29%, [Si] – 17%, [Mg] – 14%, [S] – 2,1%, [Ni] – 1,7%, [Ca] – 1,4%, [Al] – 1,0%, [Na] – 0,7%. Кроме них в метеоритах в заметных количествах присутствуют Cr, Mn, Ti, K, P, Co (Ивлев и Довгалюк, 1999).

4. *Антропогенные источники* (частицы сажи, оксид алюминия). Первичные частицы сажи имеют размеры от 0,01 до 0,1 мкм, частицы оксида алюминия – от 1 до 5 мкм. К антропогенным источникам можно отнести лесные пожары, космический мусор, продукты сгорания ракетного топлива, продукты сгорания авиационного топлива.

В статье Gerding et al. (2003) приведена одна из возможных классификаций глобального стратосферного аэрозоля: 1) *фоновый стратосферный аэрозоль*; 2) *вулканический аэрозоль*; 3) *дымовые частицы от пожаров*; 4) *полярные стратосферные облака*.

Фоновый аэрозоль сформирован частицами субмикронного размера. Концентрация их падает от 100 см^{-3} вблизи тропопаузы до $0,1 \text{ см}^{-3}$ для высот на 7-10 км выше тропопаузы. Планетарный слой фонового аэрозоля, располагающийся на высотах 17-21 км, называется слоем Юнге. Он образован каплями раствора серной кислоты высокой концентрации, наиболее мощный в экваториальной зоне и становится тоньше вблизи полюсов. Подпитку

слоя Юнге осуществляют извержения больших вулканов в процессах окисления диоксида серы, составляющего значительную часть вулканических газов.

Полярные стратосферные облака (ПСО) образуются в северном полушарии зимой и весной в высоких широтах и располагаются на высотах порядка 25 км (не выше 30 км). Частицы ПСО состоят из кристаллов льда, твердых частиц тригидрата азотной кислоты (NAT) и тройных сверхохлажденных растворов серной кислоты, азотной кислоты и воды (STS). Гетерогенные процессы на их поверхности приводят к активации хлоросодержащих газовых компонентов атмосферы и инициируют процессы истощения озона в полярных областях Земли. Косвенной причиной интенсификации образования частиц ПСО могут служить тропосферные выбросы газов, хорошо поглощающих инфракрасное излучение – CO_2 , CO, CH_4 , H_2O , N_2O . Выше 30 км стратосферу до границы стратопаузы и мезосферу до границы мезопаузы считают практически свободной от аэрозольного заполнения (за исключением, быть может, моды наночастиц). На высотах 82-85 км образуются полярные мезосферные облака (ПМО), состоящие из высокодисперсных кристаллов льда.

Очевидно, что могут быть предложены и другие классифицирующие признаки, порождающие свои классификации типов атмосферного аэрозоля. Например, таким признаком может являться размер частиц, который приводит к известной классификации К. Уитби по характеру образования и трансформации атмосферного аэрозоля: нуклеационная, транзитивная и аккумулятивная моды (Бретшнайдер и Курфюрст, 1989).

Обзор рекомендуемой литературы по курсу

Наука об аэрозолях является, по существу, междисциплинарной, что накладывает отпечаток на состояние дел с литературой учебного характера в этой области (существуют удачные учебники и монографии по отдельным направлениям и разделам, но редко кто-либо из авторов берет на себя ответственность в создании фундаментального и универсального учебного пособия). Список имеющейся русскоязычной литературы учебного характера достаточно краток, большой возможный перечень

англоязычных книг сведен к необходимому обязательному минимуму в силу понятных причин. Как будет видно ниже, в основном рекомендуются пособия только общего характера, перечень же узкоспециальной литературы либо приводится в конце каждой лекции, либо ссылки на нее имеются в указанной литературе. Небольшой известный перечень научно-популярной литературы по аэрозолям не приводится, за исключением совершенно необходимой книги Петрянова-Соколова и Сутугина (1989). Ниже приведена краткая характеристика научного и методического уровня рекомендуемых изданий в хронологическом порядке и их полезности при изучении соответствующих разделов курса.

Основная литература

Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: Изд. АН СССР, 1955.

Фундаментальная монография учебного характера, сыгравшая неоценимую роль в становлении и развитии науки об аэрозолях. Очень многие последующие книги по физике аэрозолей прямым или косвенным образом заимствуют ее методические особенности. Хотя материал книги частично устарел и должен быть дополнен, монография настоятельно рекомендуется при изучении данного курса в целом.

Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958.

Еще одна известная монография того же автора, дополняющая структуру предыдущей и представляющая собой превосходное введение в соответствующий раздел физики аэрозолей.

Грин Х., Лейн В. Аэрозоли – пыли, дымы и туманы. 2-е изд. Л.: Химия, 1972.

Книга известных английских специалистов, также сыгравшая очень важную роль в становлении науки об аэрозолях. Структура и стиль изложения книги сильно отличаются от монографии Фукса (1955), но она хорошо ее дополняет. Рекомендуется при изучении курса в целом.

Райст П. Аэрозоли - введение в теорию. М.: Мир, 1987.

Фактически единственный общеизвестный и популярный учебник, переведенный на русский язык, претендующий на роль

универсального пособия по физике аэрозолей. Уровень изложения – вполне доступный для студентов физических специальностей классических университетов. Автор – специалист в области физической метеорологии, что отразилось в структуре книги. Второе, переработанное и дополненное издание книги на русский язык не переведено. Учебник основан на апробированном курсе лекций для студентов старших курсов и аспирантов американских университетов, рекомендуется при изучении всего курса в целом.

Белоусов В.В. Теоретические основы процессов газоочистки. М: Металлургия, 1988.

Швыдкий В.С., Ладыгичев М.Г., Швыдкий Д.В. Теоретические основы очистки газов. М.:Машиностроение – 1, 2001.

Две очень схожие по тематике, стилю изложения и содержанию книги российских специалистов (преподавателей московских технических вузов), достаточно широко освещающие базовые разделы курса (вторая книга фактически является улучшенным в научном и методическом аспектах вариантом первой). Несмотря на «технические» названия, они являются хорошими дополнениями (и во многом конкурентами) учебника Райста (1987). Рекомендуются при изучении курса в целом.

Ивлев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982.

Ивлев Л.С., Андреев С.Д. Оптические свойства атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986.

Ивлев Л.С., Довгалюк Ю.А. Физика атмосферных аэрозольных систем. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999.

Учебные пособия по физике и химии атмосферного аэрозоля, написанные известными учеными и преподавателями Санкт-Петербургского государственного университета. Последняя книга, по-видимому, является единственным известным современным учебником в области атмосферных аэрозолей. Книги полезны при изучении всего курса в целом. Научный уровень соответствует уровню подготовки студентов старших курсов университетов.

Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И., Поздняков Д.В. Атмосферный аэрозоль. Л.: Гидрометеиздат, 1983.

Аэрозоль и климат / Под ред. К.Я. Кондратьева. Л.: Гидрометеоздат, 1991.

Две научные монографии по атмосферному аэрозолю и его влиянию на климат, которые можно рекомендовать и как полезные учебные пособия. Уровень изложения доступен для студентов старших курсов естественнонаучных факультетов.

Петрянов-Соколов И.В., Сутугин А.Г. Аэрозоли. М.: Наука, 1989.

Единственная научно-популярная книга в списке, обязательно рекомендуемая для изучения курса в целом. Во многом представляет собой шедевр научно-популярной литературы благодаря несомненному таланту академика И.В. Петрянова-Соколова.

Современные англоязычные стандартные учебники и научные монографии общего характера:

Davis E.J., Schweiger G. The airborne microparticle: its physics, chemistry, optics, and transport phenomena. Berlin: Springer-Verlag, 2002.

Friedlander S.K. Smoke, dust, and haze: fundamentals of aerosol dynamics. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2000.

Hinds W.C. Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles. 2nd ed. N.Y.: Wiley-Interscience, 1999.

Milla Gravalos E. Introduction to physics of aerosols. 2nd ed. Madrid: Edicion Personal, 2003.

Reist P.C. Aerosol science and technology. 2nd ed. N.Y.: McGraw-Hill, 1993.

Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. N.Y.: Wiley-Interscience, 1998.

Williams M.M.R., Loyalka S.K. Aerosol science: theory and practice. Oxford: Pergamon Press, 1991.

Дополнительная литература

В качестве дополнительной литературы, необходимой и полезной при изучении отдельных тем и разделов курса, можно рекомендовать следующие монографии и учебные пособия:

Алоян А.Е. Динамика и кинетика газовых примесей и аэрозолей в атмосфере. Курс лекций. М.: ИВМ РАН, 2002.

Амелин А.Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. 3-е изд. М.: Химия, 1972.

Атмосфера. Справочник (справочные данные, модели) / Под ред. Ю.С. Седунова и др. Л.: Гидрометеоздат, 1991.

Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.

Бретишайдер Б., Курфюрст И. Охрана воздушного бассейна от загрязнений: технология и контроль. Л.: Химия, 1989.

Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989.

Щёкин А.К., Куни Ф.М., Татьянаенко Д.В. Термодинамика нуклеации на нерастворимых макроскопических ядрах. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002.

Pruppacher H.R., Klett J.D. Microphysics of clouds and precipitation. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer, 1997.

Vehkamäki H. Classical nucleation theory in multicomponent systems. Berlin: Springer-Verlag, 2006.

Вопросы по лекции

1. Что является объектом исследования в физике атмосферных аэрозолей? Почему данный раздел физики аэрозолей можно выделить в самостоятельное научное направление?
2. Какие прикладные задачи и когда инициировали возникновение физики аэрозолей как самостоятельной науки?
3. Как следует понимать комментарий Петрянова-Соколова и Сутугина (1989) о физике аэрозолей как «нелюбимой падчерице физики или, может быть, физической химии»? В какой период времени и почему возникла подобная ситуация?
4. Какие оборонные приложения и направления может иметь прикладная физика аэрозолей?
5. По какой причине земная атмосфера не может рассматриваться как чисто газовая система? Насколько принципиальным является вопрос о включении в ее состав атмосферных аэрозолей?
6. По какой причине облачные частицы (капли воды и ледяные кристаллы) и частицы различных типов атмосферного аэрозоля трактуются в физике аэрозолей как различные физические под-

системы? Существует ли принципиальное физико-химическое различие между ними?

7. Физика аэрозолей является междисциплинарной наукой. Какие основные блоки и из каких наук она включает в свой состав?
8. Какую важнейшую роль атмосферные ядра конденсации и кристаллизации играют в протекании атмосферных процессов?
9. Каково, на ваш взгляд, соотношение между массой газовых компонент и массой аэрозолей в земной атмосфере?
10. Почему на сегодняшний день так мало универсальных учебников по физике аэрозолей в целом и физике атмосферных аэрозолей в частности?

Рекомендуемая литература по лекции

Вопросам образования и описания специфических свойств атмосферных аэрозолей посвящены учебные пособия Ивлева (1982), Ивлева и Андреева (1986), Ивлева и Довгалюк (1999); монографии Кондратьева и др. (1983), *Аэрозоль и климат* (1991). Полезная информация содержится также в пособии Алояна (2002) и монографии Бретшнайдера и Курфюрста (1989).

Подробное описание характеристик облачных систем представлено в справочнике *Атмосфера* (1991) и монографии Pruppacher, Klett (1997).

Со свойствами стратосферного и мезосферного аэрозоля можно познакомиться, например, по статьям:

Поповичева О.Б., Старик А.М., Фаворский О.Н. Проблемы влияния авиации на газовый и аэрозольный состав атмосферы // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2000. Т. 36. № 2. С. 163-176.

Turco R.P., Toon O.B., Whitten R.C. Stratospheric aerosols: observations and theory // Rev. Geophys. Space Phys. 1982. V. 20. P. 233-279.

Gerding M., Baumgarten G., Blum U. et al. Observation of an unusual mid-stratospheric aerosol layer in the Arctic: possible sources and implications for polar vortex dynamics // Ann. Geophysicae. 2003. V. 21. P. 1057-1069.

ЛЕКЦИЯ 2

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИИ АЭРОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Место аэрозолей среди дисперсных систем с точки зрения коллоидной химии и статистической механики. – Система классифицирующих признаков для аэродисперсных систем.

Место аэрозолей среди дисперсных систем с точки зрения коллоидной химии и статистической механики

Прежде чем подробно и детально изучать свойства и закономерности физических процессов в аэрозолях, поучительно и полезно разобраться с определениями аэродисперсных систем (аэрозолей), встречающимися у различных авторов, и с вопросами, которые закономерно при этом возникают. Полвека назад в своей известной монографии Н.А.Фукс (1955) констатировал: «До настоящего времени не существует единой общепринятой классификации аэрозолей и единой системы обозначений различных типов аэрозолей; в этом отношении в литературе наблюдается полный произвол». Несомненно, что к настоящему моменту ситуация изменилась к лучшему, однако как в научной, так и в учебной литературе зачастую встречаются либо не достаточно полные, либо не достаточно однозначные определения аэродисперсных систем.. Чаще всего авторы ограничиваются лаконичной констатацией того, что «аэрозолем называется дисперсная система, состоящая из газообразной дисперсионной среды и твердой или жидкой дисперсной фаз, иначе говоря, это взвесь твердых или жидких частичек в газах» (Петрянов-Соколов и Сутугин, 1989). Подобные (или очень схожие) определения можно встретить у большей части авторов. Понимая ограниченность и неполноту подобных кратких дефиниций, Фукс (1955), Грин и Лейн (1972), Коузов (1987), Белоусов (1988), Рудяк (1995) пытаются расширить круг классифицирующих признаков, учитывая и другие, важные для различных типов и видов аэрозолей свойства.

Между тем, в близкой к физике аэрозолей научной дисциплине – коллоидной химии – существует устоявшаяся и конструктивная классификация дисперсных систем в целом, с осно-

вами которой полезно познакомиться (Фролов, 1989). Дисперсные системы, рассматриваемые в коллоидной химии, гетерогенны и состоят как минимум из двух фаз. Одна из них трактуется как сплошная среда и называется *дисперсионной фазой* (или *средой*). Другая фаза раздроблена и распределена в первой, ее называют *дисперсной фазой*. Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в *агрегатных состояниях дисперсной фазы и дисперсионной среды*. Сочетания трех агрегатных состояний (твердое, жидкое и газообразное) позволяют выделить девять типов дисперсных систем (табл. 2.1). Для краткости их условно обозначают дробью, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсионной среды.

Таблица 2.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз (по Фролову, 1989)

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение системы	Название системы и примеры
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы, бетон, композиционные материалы
	Жидкая	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, в адсорбентах; почвы, грунты
	Газообразная	Г/Т	Пористые тела: адсорбенты в катализаторах и газах
Жидкая	Твердая	Т/Ж	Суспензии и золи: промышленные суспензии, пульпы, взвеси, пасты, илы
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии: природная нефть, кремы, молоко
	Газообразная	Г/Ж	Газовые эмульсии и пены: флотационные, противопожарные, мыльные пены

Газообразная	Твердая	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы), порошки
	Жидкая	Ж/Г	Аэрозоли: туманы (в том числе промышленные), облака
	Газообразная	Г/Г	Устойчивая коллоидная система не образуется

О возможности существования таких дисперсных систем как *плазмозвеси* и их месте в общей классификации смотри, например, у Рудяка (1995).

Одно из девяти сочетаний Г/Г обычно не может соответствовать *коллоидной системе*, так как газы при обычных условиях (давлении и температуре) при любых концентрациях дают *истинные растворы*. При очень высоких давлениях некоторые газовые смеси образуют гетерогенные системы. Этот вопрос тесно сопрягается с проблемой гомогенной конденсации газов и паров, когда в объеме (не на поверхности!) зарождается новая жидко-капельная (или даже твердая) фаза. Кроме того, и при обычных условиях газовые смеси могут проявлять отдельные свойства гетерогенно-дисперсных систем благодаря непрерывным флуктуациям плотности, вызывающим неоднородности в системе. Эти примеры указывают на непрерывность перехода от *истинных молекулярных растворов* к *гетерогенным дисперсным системам*.

Из представленной классификации следует, что все дисперсные системы по кинетическим свойствам дисперсной фазы можно разделить на два класса: *свободнодисперсные системы*, в которых дисперсная фаза подвижна, и *связнодисперсные системы* – системы с твердой дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы относительно связаны между собой и не могут свободно перемещаться.

Как уже упоминалось, в вышеприведенной классификации не учтена возможность существования плазмы (четвертого агрегатного состояния вещества) как дисперсионной среды дисперсной системы, называемой *плазмозвесями* (Рудяк, 1995). Возможно и использование термина *плазмозоли* для характеристики таких систем. Плазмозвеси – это тройные дисперсные системы,

состоящие из ионов и электронов (дисперсионная среда) и твердых (возможно и жидких) частиц (дисперсная фаза). Если плазма является частично ионизованной, то в плазмозвезях содержатся и нейтральные атомы или молекулы газа. С низкотемпературной плазмой (а точнее, с низкотемпературными плазмозвезями) мы встречаемся в МГД-генераторах, в реактивных двигателях, в верхних слоях атмосферы (термосфера и ионосфера). Напротив, термоядерная плазма является высокотемпературной. В настоящее время дисперсные системы такого типа уже не являются редкими или экзотическими физическими системами. С новым, очень необычным и перспективным научным направлением в этой области – исследованиях так называемой *пылевой плазмы* – можно познакомиться по обзорам Цытовича (1997) и Фортова и др. (2004).

Другой важный классификационный признак систем – это степень дисперсности. Для свободнодисперсных и связнодисперсных систем классификации по дисперсности имеют существенные различия. С точки зрения коллоидной химии свободнодисперсные системы подразделяют на *ультрамикрогетерогенные*, размер частиц которых лежит в пределах от 10^{-7} до 10^{-5} см (т.е. от 1 до 100 нм), *микрогетерогенные* с размерами частиц от 10^{-5} до 10^{-3} см (от 0,1 до 10 мкм) и *грубодисперсные* с частицами, размеры которых превышают 10^{-3} см.

Для аэрозолей терминология степени дисперсности и соответствующие диапазоны размеров частиц несколько отличаются от приведенной схемы (см. ниже), хотя принцип деления является схожим.

Ультрамикрогетерогенные системы часто называют истинно коллоидными или просто *коллоидными*, так как раньше только такие системы считались объектом коллоидной химии. Частицы в них настолько малы, что вещество, из которого они состоят, почти целиком находится в коллоидном состоянии, т.е. практически содержит только поверхностные атомы и молекулы. Такие частицы по сравнению с отдельной молекулой обладают определенным агрегатным состоянием, которого не имеет молекула. С ростом числа молекул в частице последняя приобретает все свойства фазы. В современной литературе ультрамикрогетерогенные системы чаще называют *золями* (нем. *Sole* от лат. *solutio*

– раствор). Среди них различают *твердые золи* – системы Т/Т, ими являются большинство твердых тел; *аэрозоли* – золи с газовой дисперсионной средой; *лиозоли* – золи с *жидкой* дисперсионной средой (греч. *lios* – жидкость). В зависимости от природы среды лиозоли называют гидрозолями (вода), органозолями (органическая среда) или, более конкретно, алкозолями (спирты), этерозолями (эфир) и т.д.

К микрогетерогенным системам относят *суспензии* (Т/Ж), *эмульсии* (Ж/Ж), *пены* (Г/Ж), *порошки* (Т/Г). Из грубодисперсных систем широко распространены системы Т/Г (песок, щебень и др.).

Связнодисперсные системы (точнее, *пористые тела* по классификации академика Дубинина (Фролов, 1989)) подразделяются на *микропористые* с размерами пор до 2 нм, *переходнопористые* – от 2 до 200 нм и *макропористые* – выше 200 нм. Системы Т/Т часто удобно подразделять по дисперсности так же, как и свободнодисперсные системы. Как правило, все твердые частицы, какие бы размеры они не имели, состоят из частиц коллоидных размеров, сросшихся между собой. В этом также состоит универсальность дисперсного состояния.

Попробуем оценить значимость и полезность классификации дисперсных систем с позиций коллоидной химии, изучающей свойства объектов и явлений, чрезвычайно распространенных в природе и технике. Практически все вещества и материалы, с которыми приходится встречаться в повседневной жизни, представляют собой объекты коллоидной химии. Есть все основания говорить об универсальности *гетерогенно-дисперсного* состояния. Такое состояние можно рассматривать как необходимую ступень в строении материалов, следующую за атомами и молекулами. Последние группируются в агрегаты, образуя дисперсные фазы, которые, в свою очередь, создают структуру тела; свойства тела во многом зависят от характера взаимодействия частиц между собой и со средой, в которой они находятся.

Система классифицирующих признаков для аэродисперсных систем

Из вышеприведенной схемы видно, что в ней используются два *классифицирующих признака*: 1) агрегатное состояние дисперсионной и дисперсной фаз 2) степень дисперсности частиц. Интуитивно понятно, что количество классифицирующих признаков для дисперсной системы может (и должно быть) гораздо большим, так как при использовании только первых двух остаются неучтенными многие важные свойства системы. Попробуем на примере *аэрозолей* (или *аэродисперсных систем*) дать достаточно полное и замкнутое их описание, используя тот набор классифицирующих признаков, который характерен для аэрозолей. Перечень основных из них следующий:

1. *Агрегатное состояние фаз дисперсной системы* (для аэрозолей это газообразная дисперсионная фаза и жидкая или твердая дисперсная фаза),

2. *Способ образования аэродисперсной системы* (их всего два: конденсационный и диспергационный способы),

3. *Тип аэрозоля* (пыли, дымы и туманы),

4. *Степень дисперсности* (наночастицы, высокодисперсные, тонкодисперсные и грубодисперсные аэрозоли),

5. *Плотность дисперсной фазы* (аэрозоли и аэрозвеси; «разбавленные» либо «сильно нагруженные» аэродисперсные системы),

6. *Соотношение внутренних структурных элементов дисперсионной и дисперсных фаз* (определяет выбор физико-математической модели для описания аэродисперсной системы),

7. *Другие классифицирующие признаки*, которые могут быть востребованы при необходимости.

Дадим краткие комментарии по каждому классифицирующему признаку.

1. Давление газа (дисперсионная фаза) в принципе может быть произвольным, однако в случае ультраразреженного газа возможна ситуация, когда средняя длина свободного пробега молекул очень велика, а число их столкновений с частицей мало. В этом случае дисперсионная и дисперсная фазы практически не

взаимодействуют («расслаиваются»), что является необходимым признаком дисперсной системы в целом.

2. Несмотря на многообразие ситуаций, существует лишь два способа образования аэрозолей: конденсационный (сборка капель-частиц из молекул пересыщенного пара, способ «от малого к большому») и диспергационный (измельчение твердых или жидких тел в ходе различных процессов, способ «от большого к малому»). Детали данных процессов будут рассмотрены в соответствующем разделе курса. Никаких других особых способов образования аэрозолей не существует.

3. Исторически сложившаяся описательная классификация основных типов аэрозоля, исчерпывающая все их многообразие и отображенная в названии классической монографии Грина и Лейна (1972). Кратко охарактеризуем данные типы аэрозолей.

Пыли (англ. *dusts*) – это свобододисперсная система с твердой дисперсионной средой, образовавшаяся в процессе диспергации твердых тел. Спектр размеров пылей очень широкий – от субмикронных до очень крупных частиц в доли миллиметра. Счетная концентрация пылей мала по сравнению с концентрацией в дымах и туманах.

Туманы (англ. *mists*) характеризуются жидкой дисперсной фазой, образованной как при конденсационном, так и диспергационном (распыление жидкостей) способе. Можно сказать, что туманы – это смесь газа (например, воздуха) и паров (например, воды) с капельками конденсата этого пара (Белоусов, 1988). Размеры частиц туманов достаточно велики – до 10 мкм и выше, а счетная концентрация частиц мала по сравнению с дымами, но выше чем в пылях.

В англоязычной литературе встречаются термины *fog* (в таких системах концентрация частиц велика, поэтому заметно снижается видимость) и *smog* = *smoke* + *fog* (система, образующаяся при взаимодействии природного водного тумана с газовыми выбросами из заводских и отопительных труб).

Наконец, *дымы* (англ. *smokes*) – это аэрозоли как с твердой, так и жидкой дисперсной фазой, образованные конденсационным способом. К образованию дымов приводят процессы окисления (в том числе горения), деструктивной перегонки, возгонки, конденсации паров веществ, химические и фотохимические

реакции. Размеры частиц в дымах достаточно малы (от 0,1 мкм до 5 мкм), они характеризуются высокой счетной концентрацией и оптической плотностью. Англоязычный термин *fume* означает смесь дымов и едкий паров какого-либо вещества. По остроумной характеристике Грина и Лейна (1972), дымы – это аэрозоли, которые нельзя отнести ни к пылям, ни к туманам.

4. Разделение аэрозолей по размерам частиц (степени дисперсности) проводят либо чисто феноменологически (постулируя диапазоны характерных размеров), либо анализируя различия в динамическом поведении различных групп частиц (Петрянов-Соколов и Сутугин, 1989), либо привлекая соображения о внутренней структуре дисперсионной и дисперсной фаз (Рудяк, 1995). Как бы то ни было, диапазон изменения размеров аэрозольных частиц составляет 5-6 порядков, что порождает существенные различия во всех без исключения физических свойствах различных групп частиц.

В физике атмосферных аэрозолей существует своя классификация частиц по размерам (так называемая классификация Уитби), учитывающая механизмы образования частиц той или иной фракции.

5. Плотность дисперсной фазы в аэрозолях имеет очень важное значение как для понимания сущности физических явлений в них, так и при построении физико-математических моделей аэродисперсных систем. Системы с малой массовой концентрацией частиц (менее нескольких граммов на кубометр газа) иногда называют аэрозолями, а системы с высокой массовой концентрацией – *аэровзвесями*. Природные атмосферные аэрозоли практически всегда характеризуются первым признаком, это достаточно разбавленные системы. Технологические пылегазовые потоки зачастую необходимо относить к аэровзвесям.

6. Данный классифицирующий признак во многом пересекается с признаком разделения аэрозолей по степени дисперсности. В совокупности с признаками 1 и 5 он относится к классифицирующей гетерогенные системы триаде, которая позволяет на уровне описания из статистической механики (а не феноменологически) выделить классы систем, которые можно описывать в рамках одних и тех же физико-математических моделей (Рудяк, 1995).

7. Система классифицирующих признаков в принципе не является замкнутой. При обнаружении новых важных физических свойств и особенностей аэродисперсных систем могут вводиться и новые классифицирующие признаки, уточняющие их поведение. Таким образом, путем введения системы классифицирующих признаков, мы добиваемся достаточно исчерпывающего определения и описания аэрозолей.

Вопросы по лекции

1. Чем принципиально не устраивают краткие определения аэрозолей как дисперсной системы, известные из литературы?
2. Какие цели преследуют известные классификации дисперсных систем в целом и аэрозолей в частности?
3. Как можно охарактеризовать аэрозоли с точки зрения классификации дисперсных систем, принятой в коллоидной химии?
4. Почему в данной классификации существует запрет на существование системы «газ – газ»? При каких физических условиях все же могут возникать предпосылки для возникновения такой дисперсной системы?
5. В чем принципиальные различия и сходство с точки зрения данной классификации между аэрозолями и пористыми телами?
6. Может ли дождь рассматриваться как аэродисперсная система? Если нет, то почему?
7. Какую цель преследует построение системы классифицирующих признаков для аэродисперсных систем? Является ли такая система замкнутой?
8. С какой целью вводится классифицирующий признак о соотношении внутренних структурных элементов дисперсионной и дисперсных фаз (Рудяк, 1995)? В чем его конструктивный смысл при теоретическом анализе аэродисперсных систем?
9. К какому типу аэрозолей (пыли, дымы или туманы) относится табачный дым? Какую эволюцию его частицы испытывают с течением времени? Почему дым от горящей сигареты выглядит голубоватым, а выдохнутый курильщиком – белесым?
10. Аэрозоли и аэровзвеси: для какой дисперсной системы легче формулировать физико-математические модели, описывающие их свойства? В чем различия между этими системами?

Рекомендуемая литература по лекции

Стандартные подходы к вопросу рассмотрены в книгах Фукса (1955), Грина и Лейна (1972), Белоусова (1988), Петрянова-Соколова и Сутугина (1989).

Вопросы классификации дисперсных систем с точки зрения физической и коллоидной химии детально обсуждаются в учебнике Фролова (1989), а с точки зрения статистической механики – в пособии:

Рудяк В.Я. Статистическая механика гетерогенных сред. IV. Принципы классификации. Препринт № 3(8)-95 НГАСУ. Новосибирск: Изд-во НГАСУ, 1995.

Современные обзоры по свойствам пылевой (или запыленной) плазмы:

Цытович В.Н. Плазменно-пылевые кристаллы, капли и облака // Усп. физ. наук. 1997. Т. 167, № 1. С. 57-99.

Фортон В.Е., Храпак А.Д., Храпак С.А. и др. Пылевая плазма // Усп. физ. наук. 2004. Т.174, № 5. С. 495-544.

ЛЕКЦИЯ 3

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ

Форма и структура частиц. – Вторичные частицы как объемные фрактальные кластеры. – Размеры частиц. – Атмосферные аэрозоли: дисперсный состав и классификация Уитби. – Поверхностные свойства аэрозолей.

Форма и структура частиц

К основным морфологическим свойствам аэрозольных частиц относят их форму, структуру и характерные размеры. Изучение особенностей и закономерностей этих характеристик позволяет не только уточнить возможные классификации аэрозолей, но и глубже понять физико-химические процессы их образования и эволюции. Кроме того, изучая и обобщая основные морфологические свойства частиц, становится возможным разрабатывать и эффективно применять на практике адекватные модельные представления об аэрозолях различных типов.

Форма частиц зависит от способа образования аэрозоля и последующих процессов его эволюции, а также от природы вещества частиц и его физико-химических свойств. Принято различать первичные и вторичные частицы аэрозоля. Аэрозоли, в общем случае, являются неустойчивой динамической системой. На начальном этапе в разнообразных процессах конденсации и диспергации вещества образуются первичные частицы, как твердые, так и жидкие. Если жидкие капли с размерами менее 100 мкм в атмосферных условиях всегда сферические, то твердые первичные частицы могут иметь разнообразные формы. Выделяют три основных класса таких частиц: *изометрические* (для которых в первом приближении все три размера совпадают), *пластинчатые* (которые имеют два «длинных» размера и один «короткий»), *волокнистые* (протяженные в одном направлении и имеющие сравнительно небольшие размеры в двух других – призмы, нити, волокна). Для таких классов частиц часто вводят понятие *фактора формы*, смысл которого может быть различным в различных разделах физики аэрозолей (например, динамический фактор формы частиц в механике аэрозолей).

Конденсационные первичные аэрозоли обычно образуются в виде сфер, однако впоследствии такие частицы могут приобретать и другую форму (например, переохлажденная капелька воды может кристаллизоваться). Первичные частицы дисперсионного происхождения крайне редко бывают сферическими, за исключением процессов распыления жидкостей. Тем не менее, с целью упрощения анализа процессов удобно считать их сферами с некоторым эффективным (эквивалентным) диаметром, который может существенно варьироваться при рассмотрении различных физических свойств частиц.

Вторичные частицы образуются при *агрегации* первичных частиц. К явлению агрегации частиц приводит их *коагуляция* (*коалесценция* для жидких капель) – процесс встречного движения частиц, их столкновения и последующее слипание под действием адгезионных (ван-дер-ваальсовых) сил.

Вторичные частицы как объемные фрактальные кластеры

В настоящее время общеизвестно, что вторичные аэрозольные частицы очень часто являются *фрактало-подобными агрегатами*. Термины *фрактальная размерность* и *фрактальные свойства* физических объектов ввел в обиход французский ученый Мандельброт в 1975 г., хотя основы фрактальной математики (фрактальной геометрии) были заложены еще в начале 20-го века. Использование этих концепций в физике привело к пониманию свойств новой группы неупорядоченных систем, дало дополнительную информацию о них, установило связи между, казалось бы, абсолютно различными физическими объектами и явлениями.

Фрактальные агрегаты (или *фрактальные кластеры*) составляют один из классов фрактальных объектов, образующихся при соединении движущихся по определенному закону твердых частиц. За понятием «фрактальный кластер» стоит определенный класс физических процессов роста, протекающих в лиозолях и аэрозолях, содержащих твердые частицы (например, в дымах). Тем самым, фрактальные кластеры (вопреки своему емкому названию) имеют отношение к весьма ограниченному, выде-

ленному классу физических объектов и явлений, но весьма важному и значимому для аэродисперсных систем.

Объемные фрактальные кластеры (ОФК) – это особым образом организованные структуры первичных частиц, в которых каждый выделенный элемент подобен системе в целом. Применительно к аэрозолям в качестве ОФК можно рассматривать агрегаты, образуемые множеством (10^2 – 10^3) первичных частиц с одинаковыми физико-химическими свойствами, размеры которых существенно меньше самого агрегата и мало отличаются для отдельных частиц, а расположение друг относительно друга внутри агрегата описывается достаточно общими статистическими законами, причем наблюдается самоподобие и масштабная инвариантность пространственной структуры в достаточно широких пределах (Ивлев и Довгалаук, 1999). Одним из свойств ОФК является падение средней плотности вещества в объеме, занимаемом кластером, по мере его роста (она математически может быть сколь угодно малой для очень большого кластера). Конкретные значения параметров фрактальной структуры зависят от механизма образования агрегатов. Для такого рода агрегатов существует соотношение

$$R_g = r_0 N^{1/D}, \quad (3.1)$$

где R_g – характерный размер (радиус вращения) ОФК, r_0 – радиус первичных частиц (так называемых «сферул» – шариков), N – число первичных частиц в ОФК, $1 \leq D \leq 3$ – фрактальная размерность ОФК. Например, для дымовых агрегатов в среднем $D \approx 1,78$ и обнаруживает тенденцию к возрастанию под действием повышенной влажности. Размеры первичных частиц в зависимости от источника дыма, температуры горения и т.п. составляют $r_0 = 0,01 \div 0,05$ мкм, а размеры агрегатов колеблются в пределах от нескольких десятых до десятков микронов. Для числа первичных частиц в агрегате N справедливо универсальное соотношение

$$N = k_f \left(\frac{R_g}{r_0} \right)^D, \quad (3.2)$$

где k_f - безразмерный коэффициент (так называемый фрактальный префактор, который в (3.1) принят равным единице). Следует ожидать, что физические свойства ОФК (плотность, теплофизические и оптические характеристики) будут отличаться от свойств компактных, не фрактальных частиц, для которых $D = 3$. Их оценка представляет сложную задачу, но она принципиально разрешима при использовании понятия корреляционной функции для ОФК:

$$C(r) = A_c r^{D-d}, \quad (3.3)$$

где r - модуль радиус-вектора с началом в геометрическом центре ОФК, A_c - нормирующая постоянная, d - эвклидова размерность пространства ($d = 3$ для аэрозольного ОФК). Тогда многие макроскопические характеристики ОФК могут рассматриваться как соответствующие моменты от корреляционной функции $C(r)$ (для первоначального ознакомления с данным математическим формализмом см., например, статью Filippov A.V. et al. (2000)).

Совокупность различных физических условий, при которых происходит рост ОФК, составляет основу физико-математических моделей, используемых для анализа процесса роста ОФК и его свойств. Компьютерные программы, использующие определенные алгоритмы для описания движения и слипания твердых первичных частиц и ОФК в процессе роста, позволяют сконструировать объемный кластер и проанализировать как его физические свойства, так и характер роста. Большая часть физической информации о свойствах ОФК была получена именно при анализе результатов такого компьютерного моделирования. Существующие модели сборки фрактального кластера в зависимости от физических условий, при которых она протекает, можно разделить по следующим свойствам:

1. характер процесса (соединяются кластер-частица или кластер-кластер);
2. характер движения частиц или кластеров (прямолинейное или броуновское);
3. характер объединения частиц или кластеров в зависимости от вероятности слипания при их соприкосновении.

Характер процесса зависит от реализуемых физических условий. В некоторых случаях процесс роста ОФК происходит в результате присоединения к нему отдельных первичных частиц, а в других случаях на первой стадии процесса имеется много первичных частиц, которые объединяются в малые кластеры, а те в свою очередь – в большие кластеры. Так, в конечном счете, и собирается фрактальный кластер. При этом его компактность и физические свойства зависят как от характера движения частиц и кластеров в пространстве, так и от вероятности слипания их при соприкосновении.

Исторически первая модель такого рода была предложена Виттенном и Сандерсом в 1981 г. и называется DLA-моделью (diffusion limited aggregation – агрегация, контролируемая диффузией). В ней предполагается, что первичные частицы, совершающие броуновское движение в пространстве, при соприкосновении с кластером с определенной вероятностью прилипают к нему.

Физические условия, принципиально отличающиеся от случая DLA-модели, отвечают так называемой CCA-модели (cluster-cluster aggregation – агрегация по типу кластер-кластер), одновременно предложенной в 1983 г. различными авторами. В ней на начальной стадии в рассматриваемой области пространства находятся первичные частицы, которые, двигаясь по определенным траекториям, сталкиваются друг с другом и слипаются в кластеры. На следующей стадии процесса образуется большое число малых кластеров, которые далее объединяются в кластеры больших размеров. Со временем число кластеров в пространстве будет уменьшаться, а их размеры расти.

В рассмотренных моделях предполагалось, что соприкосновение первичных частиц и кластеров ведет к их слипанию с вероятностью порядка единицы. Другая физическая ситуация отвечает случаю, когда вероятность слипания при касании достаточно мала. Тогда при кластер-кластерной агрегации кластеры глубже проникают друг в друга, и в результате этого образуется более компактный кластер. Модель, отвечающая малой вероятности слипания при кластер-кластерной агрегации, называется RLCA-моделью (reaction limited cluster aggregation) и была предложена Жюльеном и Колбом в 1984 г. Отметим, что в этом слу-

чае параметры образующегося кластера уже малочувствительны к характеру движения ассоциирующих кластеров.

При анализе первых двух моделей считалось, что ассоциирующие частицы совершают диффузионное движение в пространстве, т.е. средняя длина пробега частиц мала по сравнению с характерными размерами области, ответственной за рост кластера. Физически возможна и другая ситуация, когда средняя длина пробега частицы велика по сравнению с размерами области прилипания. Тогда изменение модели сводится к замене траектории движения с броуновской на прямолинейную, при этом образуемый кластер становится более компактным. Такая модель в случае прилипания частицы к кластеру называется моделью Эдена (или баллистической моделью) и имеет более давнюю историю, чем предыдущие модели. Краткий обзор результатов компьютерной реализации данных моделей дан в монографии Смирнова (1991), полезная информация также содержится в статье Filippov A.V. et al. (2000)).

Кратко обсудим необходимость и полезность представлений фрактальной геометрии для анализа формы и структуры вторичных аэрозольных частиц-агрегатов. Во-первых, достаточно очевидно, что использование модели компактных частиц неправильной формы для оценок теплофизических, газокинетических и оптических характеристик рыхлых агрегатов в принципе малоприемлемо. Во-вторых, прямые теоретические расчеты свойств конкретных агрегатов даже самых простых конфигураций весьма затруднительны. В-третьих, формализм модели ОФК потенциально дает такую возможность, причем получаемые оценки обоснованы и достаточно понятны в рамках общего формализма. При этом, однако, не следует забывать, что модель ОФК содержит ряд принципиальных ограничений и описывает достаточно узкий класс физических явлений и процессов с аэрозолями.

Как видно, форма и структура первичных и вторичных аэрозольных частиц могут быть весьма разнообразны и изменчивы. На основании анализа многочисленного экспериментального материала было предложено 8 морфологических типов частиц атмосферного аэрозоля (Ивлев и Довгальук, 1999): 1 – плотные сферы, 2 – неплотные сферы, 3 – частицы с оболочкой из очень

мелких частиц (с «шубой»), 4 – плотные несферические частицы (фрагменты горных пород и других объектов), 5 – рыхлые несферические частицы (агломераты), 6 – цепочечные структуры, 7 – рыхлые с плотными ядрами (например, сульфатные частицы слоя Юнге), 8 – кристаллические частицы и частицы с высохшей оболочкой. Относительное содержание частиц разного типа изменяется в реальной атмосфере в широких пределах, как в зависимости от высоты атмосферного слоя, где взяты пробы, так и в зависимости от диапазона размеров наблюдаемых частиц.

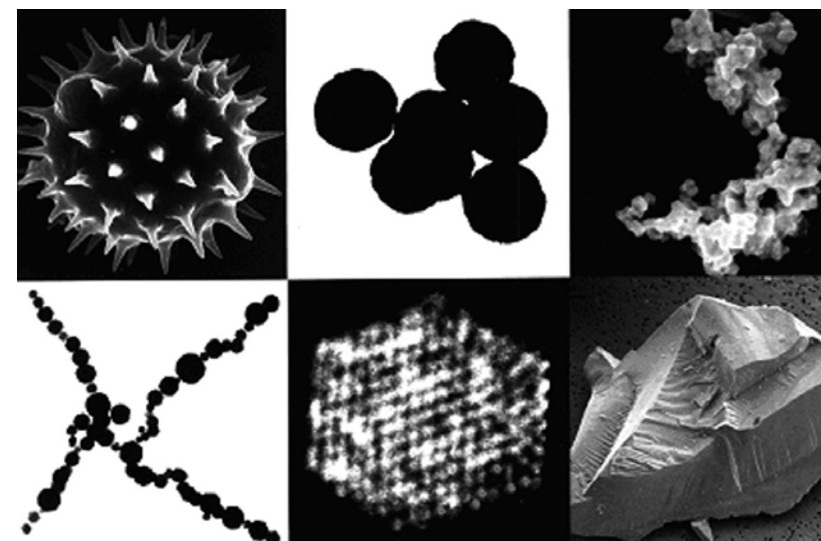


Рис. 3.1. Форма некоторых типичных первичных и вторичных аэрозольных частиц (с обложки журнала *Journal of Aerosol Science*): а) спора растений (биоаэрозоль); б) малый агрегат из семи первичных частиц конденсационного происхождения; в) крупный рыхлый агрегат первичных частиц; г) фрактальная структура вторичных частиц типа сажи; д) вирус (биоаэрозоль) или кристалл; е) крупная твердая частица неправильной формы диспергационного происхождения

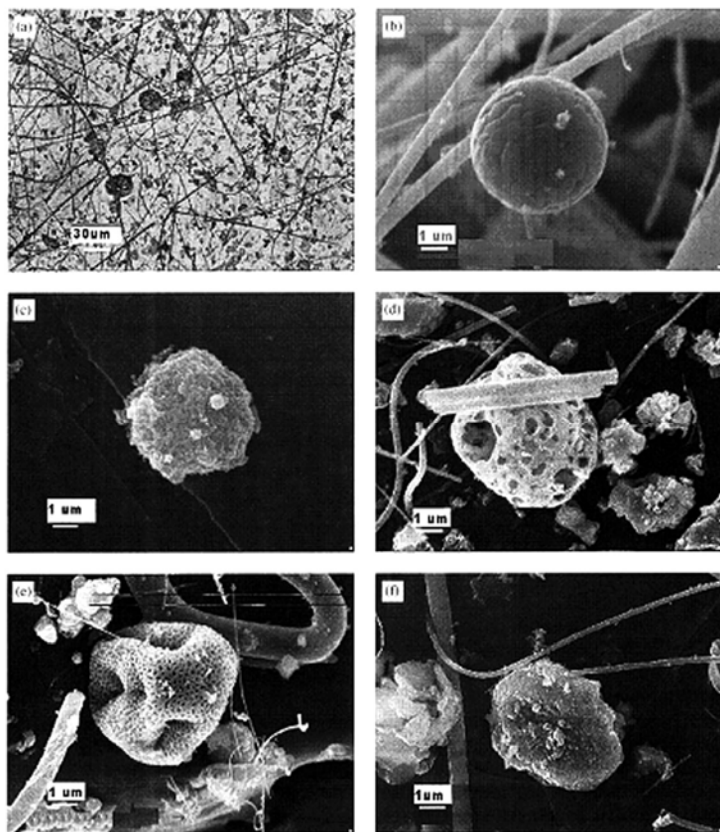
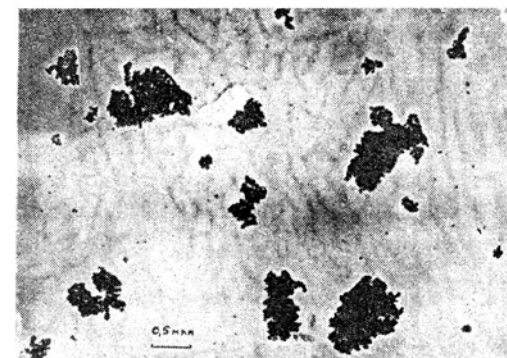


Рис. 3.2. Микрофотографии атмосферных частиц: а) частицы на фильтре PM 10; б) углеродные частицы, образовавшиеся при горении; в) частица промышленных выбросов с высоким содержанием железа и меди; г) частица с большим содержанием ванадия; д) органическая частица; е) глинистая почвенная частица, содержащая алюминий, серу, железо и кальций

Структура кластеров, модифицированная парами бензола при $T=60^{\circ}\text{C}$.
Увеличение 37 500 \times



Структура кластеров, модифицированная парами бензола при $T=90^{\circ}\text{C}$.
Увеличение 18 500 \times

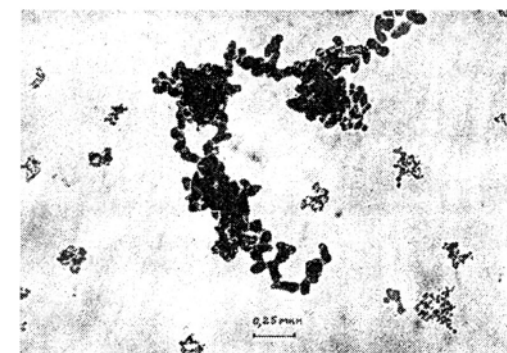


Рис. 3.3. Структура вторичных аэрозольных частиц (электронные микрофотографии), соответствующая различным способам их образования. а) сценарий по ССА-модели, б) сценарий по DLA-модели (Ивлев и Довгалюк, 1999)

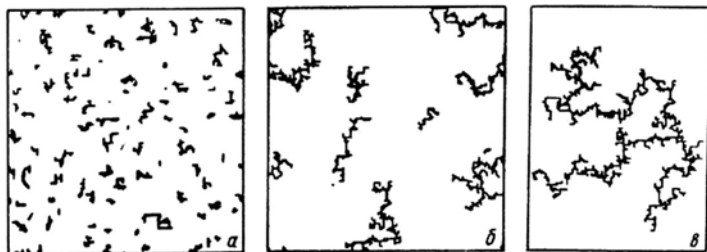


Рис. 3.4. Промежуточные этапы образования кластера (а → б → в) по ССА-модели (модель агрегации кластер-кластер). В этой модели первичные частицы объединяются в малые кластеры, а те в свою очередь, в кластеры больших размеров (Смирнов, 1991)

Размеры частиц

Диапазон изменения размеров аэрозолей составляет 5-6 порядков, что требует обоснования границ для нижних и верхних характерных диаметров частиц. Казалось бы, что нижняя граница размеров достаточно очевидна: частица дисперсной фазы должна содержать хотя бы несколько молекул. Но и многие газы и пары даже при обычных давлениях и температурах содержат ассоциаты молекул – димеры, тримеры, тетрамеры и т.д. – кластеры молекул, удерживаемых ван-дер-ваальсовскими силами. Кроме того, молекулы известных химических и биологических полимеров зачастую очень велики. Какие образования такого рода можно считать аэрозольными частицами, а какие нет?

С точки зрения коллоидной химии ответ кажется очевидным: молекулы, даже самые крупные, не образуют дисперсную фазу по определению. Но как быть с малыми кластерами в газовой фазе, начиная с какого числа молекул в таком кластере его можно считать частицей? Кроме того, бурное развитие нанотехнологий, в том числе в физике аэрозолей, требует стандартного определения и описания свойств наночастиц (самой мелкой фракции частиц в современных классификациях). По мнению Петрянова-Соколова и Сутугина (1989), критерием здесь может служить качественное различие в динамическом поведении газовых молекул и самых малых аэрозольных частиц. Известно,

что газовые молекулы испытывают процессы рассеяния на твердых поверхностях после того, как на них образовался монослой адсорбата. Кроме того, сама адсорбция – обратимый процесс, существует и десорбция молекул в газовую фазу. Оказывается, что самые малые, но устойчивые молекулярные кластеры не отскакивают от поверхности при любых столкновениях с ней, а необратимо прилипают практически со 100%-ной вероятностью. Эти частицы способны «погасить» в себе энергию удара, перевести кинетическую энергию движения в потенциальную энергию взаимодействия молекул кластера между собой и с атомами поверхности. Было выяснено, что такие свойства кластера проявляются тогда, когда он содержит не менее 6-10 молекул. Размеры такой частицы можно принять за нижнюю границу размеров аэрозолей. Интересно, что с увеличением размеров ($\geq 10^9$ молекул в частице) у них появляется способность к отскоку при столкновениях с поверхностью.

Верхняя граница размеров аэрозолей также может быть определена, во-первых, исходя из динамического поведения частиц дисперсной фазы и, во-вторых, из требования относительной временной устойчивости аэродисперсной системы в целом. Действительно, к аэрозолям относят такие свобододисперсные системы, в которых частицы перемещаются в основном совместно с потоками содержащего их газа, т.е. составляют вместе с газом достаточно устойчивую единую систему (фазы не «расслаиваются»). Например, в плотной атмосфере с развитой турбулентностью частицы крупнее 100 мкм будут вести себя как аэрозольные. В условиях микрогравитации на орбитальной станции еще более крупные частицы демонстрируют «аэрозольное» поведение.

Чтобы охарактеризовать частицы сложной формы и структуры (например, те же вторичные частицы), вводят большое количество условных параметров, имеющих размерность длины и называемых *эквивалентными диаметрами*. Кроме того, даже для изометрических (и даже для сферических частиц) необходим набор разнообразных эквивалентных диаметров, характеризующих их различные физические свойства. Наиболее употребительными из них являются следующие:

1. *Проективный диаметр* – диаметр круга, имеющего ту же площадь, что и площадь проекции частицы на плоскость наблюдения (используется при микроскопическом анализе осадка аэрозоля на специальную поверхность), смотри детали про диаметры Ферета и Мартина при проективных измерениях в книге Райста (1987);

2. *Эквивалентный массовый диаметр* – диаметр сферы из того же вещества и имеющей ту же массу, что и исходная частица (используется при оценках массовой концентрации аэрозолей). Возможно введение *эквивалентного поверхностного диаметра* (диаметр сферы из того же вещества и имеющей ту же площадь поверхности, что и исходная частица), полезного при анализе поверхностных свойств аэрозолей;

3. *Аэродинамический диаметр* – диаметр сферы единичной плотности (т.е. плотности воды), имеющей ту же скорость смещения относительно газовой среды под действием такой же силы, какую испытывает анализируемая частица (полезен при анализе характеристик движения частиц в газе, очень употребителен в вопросах механики аэрозолей в целом);

4. *Стоксовский диаметр* – диаметр сферы из того же вещества, имеющей ту же скорость осаждения под действием силы тяжести, что и рассматриваемая частица;

5. *Эквивалентный оптический диаметр* – диаметр сферы, имеющей то же сечение рассеяния излучения, что и характеризующаяся частица (необходим при рассмотрении вопросов оптики аэрозолей).

Помимо системы эквивалентных диаметров частиц, возникают и другие характеристики их размеров, когда речь идет об анализе распределений частиц по размерам, но это уже другая категория характерных диаметров.

По степени дисперсности аэрозоли традиционно принято подразделять на:

1. ультрадисперсные аэрозоли или наночастицы с размерами в интервале $0,001 \div 0,01$ мкм;

2. высокодисперсные аэрозоли (ВДА) с размерами частиц в интервале $0,01 \div 0,1$ мкм;

3. среднелдисперсные аэрозоли (иногда используется термин тонкодисперсные) с размерами в интервале $0,1 \div 10$ мкм;

4. грубодисперсные аэрозоли с размерами в диапазоне $10 \div 100$ мкм.

Появление нового класса – класса наночастиц – произошло совсем недавно, когда стало возможным создание нового поколения аэрозольных приборов для изучения таких ультрадисперсных аэрозолей. Совершенно очевидно, что физические свойства этих четырех классов частиц должны коренным образом отличаться друг от друга.

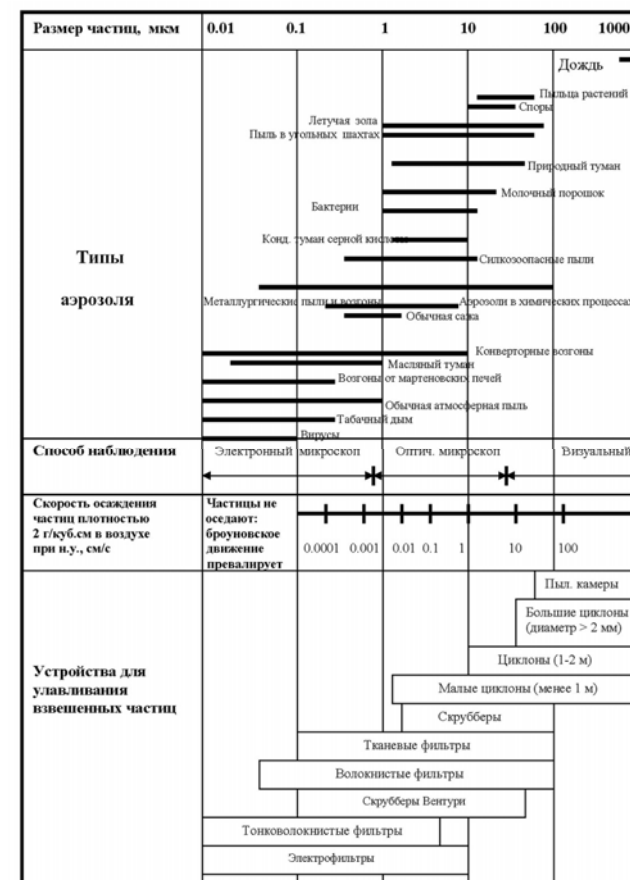


Рис. 3.5. Характерные размеры аэрозольных частиц и способы их наблюдения и улавливания (Вальдберг, 1989)

Атмосферные аэрозоли: дисперсный состав и классификация Уитби

Известно, что большая часть атмосферного аэрозоля (порядка 90% по массе) сосредоточена в тропосфере (первом атмосферном слое, простирающимся до высот примерно в 12 км). Аэрозольные частицы в атмосфере имеют широкий диапазон размеров – от кластеров порядка 1 нм до крупных частиц в несколько десятков микронов, витающих в воздухе.

Точно определить наибольшие размеры частиц сложно, так как в разных условиях частицы одного и того же размера могут выпадать из атмосферы, а могут и довольно длительное время находиться во взвешенном состоянии. По мнению известного метеоролога Х. Юнге, этот размер ограничен примерно 20 мкм. Во время пылевых бурь верхний предел размеров витающих в воздухе частиц может существенно превышать 100 мкм. В принципе, к аэрозольным атмосферным частицам вполне правомерно применять вышеуказанную классификацию по степени дисперсности, хотя существуют и другие варианты.

Один из них, на настоящий момент общепринятый, называется классификацией атмосферного аэрозоля по К. Уитби (схема предложена в середине 70-х годов 20-го века). В ней учтены самые важные, главные процессы образования тропосферного аэрозоля и, как следствие, предложены принципы разделения аэрозольных частиц по модам (характерным размерам).

Несомненно, что достаточно стабильное и воспроизводимое распределение частиц по размерам как-то коррелирует с характерными временами пребывания газовых компонентов и аэрозольных частиц в атмосфере. Ниже приводится стандартная информация такого рода.

Таблица 3.1
Время пребывания газообразных соединений в атмосфере
(Бретинайдер и Курфюрст, 1989)

Элемент или соединение		Среднее время пребывания в атмосфере
Гелий	He	10 ⁷ лет
Азот	N ₂	10 ⁶ ÷2·10 ⁷ лет
Кислород	O ₂	5·10 ³ ÷10 ⁴ лет
Диоксид углерода	CO ₂	5÷10 лет
Водород	H ₂	4÷8 лет
Метан	CH ₄	4÷7 лет
Оксид диазота	N ₂ O	2,5÷4 года
Озон	O ₃	0,3÷2 года
Оксид углерода	CO	0,2÷0,5 лет
Диоксид азота	NO ₂	8÷11 суток
Вода	H ₂ O	10 суток
Сульфат-ион	SO ₄ ²⁻	10 суток
Оксид азота	NO	9 суток
Аммиак	NH ₃	5÷6 суток
Ион аммония	NH ₄ ⁺	6 суток
Нитрат-ион	NO ₃ ⁻	5 суток
Диоксид серы	SO ₂	2÷4 суток
Дигидросульфид	H ₂ S	0,5÷4 суток
Органический углерод (за исключением связанного в CH ₄ и в галогеноуглеродах)		2 суток

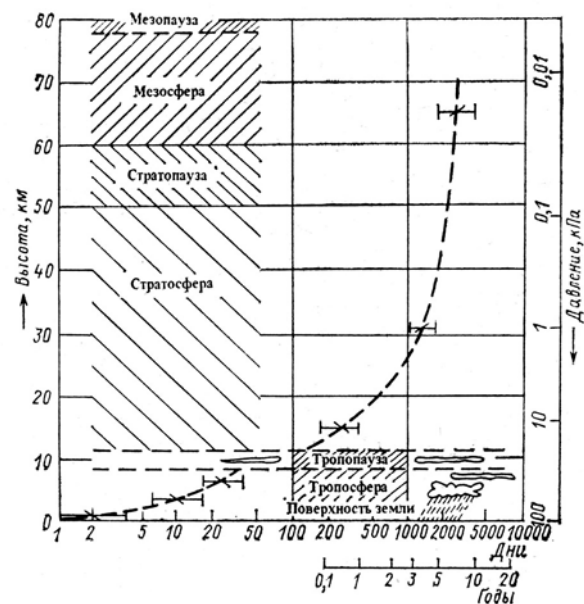


Рис. 3.6. Характерные времена пребывания среднedisперсных частиц (<1 мкм) в атмосфере (Бретшнайдер и Курфюрст, 1989)

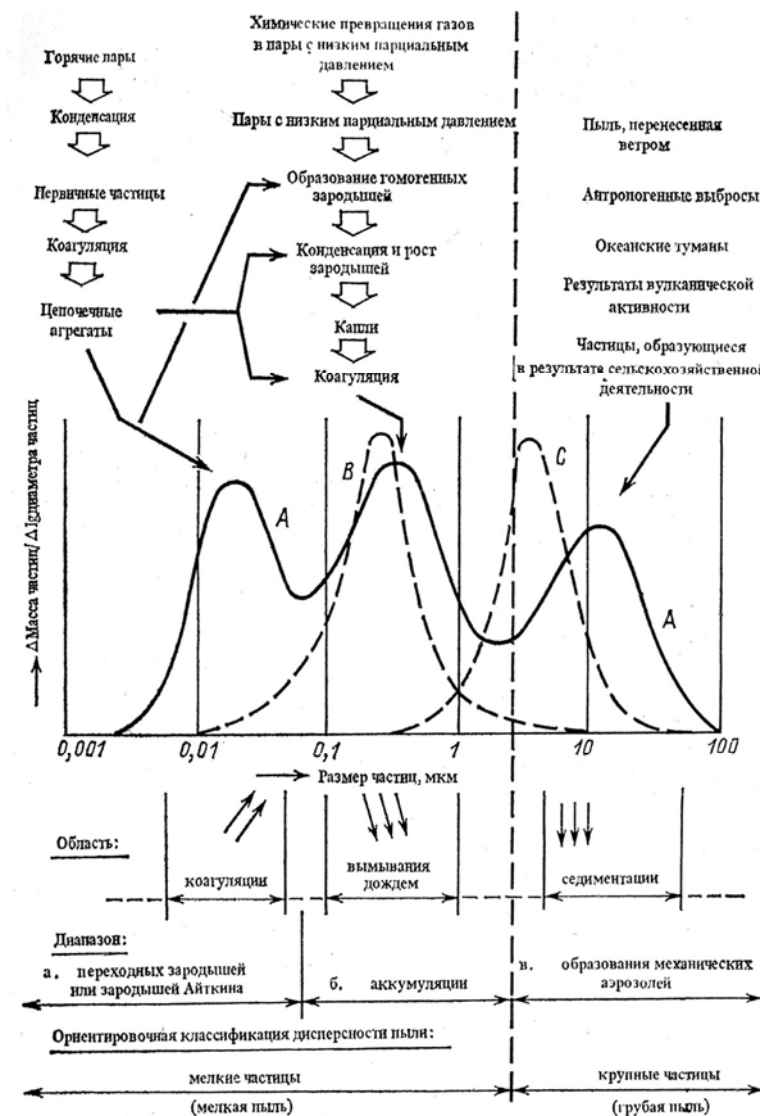


Рис. 3.7. Классификационная схема Уитби для тропосферного аэрозоля (Бретшнайдер и Курфюрст, 1989)

Сплошная кривая А на рис. 3.7 соответствует образованию атмосферных частиц по схеме Уитби. Первый максимум на ней отвечает образованию первичных частиц вследствие конденсации горячих паров (так называемая *транзитивная мода*), второй – образованию частиц вследствие химических превращений газов и процессов коагуляции (*аккумулятивная мода*), третий – ветровому переносу частиц, антропогенным выбросам и частицам от естественных источников (*грубодисперсная мода*). В настоящее время говорят и о *моде атмосферных наночастиц* (ранее она не была достоверно обнаружена вследствие отсутствия необходимых измерительных приборов). Штриховые линии В и С отражают менее распространенную концепцию Хьюсара. Среднедисперсная фракция частиц (кривая В) образуется в результате химических реакций в газах, а грубодисперсная фракция (кривая С) состоит из элементов земной коры (кремния, алюминия, железа).

Поверхностные свойства аэрозолей

Аэрозольные частицы имеют малые размеры по сравнению с массивными образцами вещества, но очень развитую поверхность, на которой могут протекать разнообразные процессы – горение, адсорбция, химические реакции, приобретение или потеря электрического заряда, конденсация или испарение молекул пара и т.д. Площадь поверхности частиц (в расчете на единицу массы вещества) увеличивается с уменьшением их размера. Большая часть атомов или молекул, составляющих частицу, находится на ее поверхности, что влечет за собой изменение физических свойств по сравнению с массивными образцами твердых или жидких тел. По мере уменьшения размера частиц граничные условия между частицей и окружающим ее газом становятся менее отчетливыми, но более важными. Из дальнейших разделов курса будет очевидно, что поверхностные свойства аэрозолей являются не менее важными, чем объемные.

Удельная поверхность $S_{уд}$ (отношение площади поверхности S к объему тела V связана линейными размерами тела R соотношением

$$S_{уд} = K(1/R) = KD^*, \quad (3.4)$$

где K – так называемый фактор формы ($K = 2$ для пластинчатой частицы, 4 – для волокнистой частицы, 6 – для кубической частицы), а $D^* = 1/R$ – показатель дисперсности. Сейчас становится понятной терминология в классификации частиц по степени дисперсности.

Таблица 3.2
Изменение показателя дисперсности при дроблении частицы в виде куба (по Белоусову, 1988)

Ребро куба R , м	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ⁻¹	Число образовавшихся частиц N	Показатель дисперсности D^*
10^{-2}	$6 \cdot 10^2$	1	10^2
10^{-6} (1 мкм)	$6 \cdot 10^6$	10^{12}	10^6
10^{-9} (1 нм)	$6 \cdot 10^9$	10^{21}	10^9

Вопросы по лекции

1. Почему для изучения свойств аэрозольных частиц конструктивно использовать модель объемного физического кластера (ОФК)? В чем проявляется принципиальная ограниченность стандартного подхода, основанного на идее эквивалентных диаметров вторичных частиц?
2. Как понимать термин «фрактальная размерность ОФК»? Какие значения она принимает для реальных вторичных аэрозолей?
3. В чем принципиальная разница в терминах «фракталоподобные» и «фрактальные» частицы для характеристики соответствующих вторичных аэрозолей?
4. Каков физический смысл корреляционной функции для фрактальных частиц? Как оценить требуемые морфологические и теплофизические характеристики вторичных аэрозольных частиц при ее использовании?

5. Какие транспортные и теплофизические характеристики вторичных аэрозольных частиц определяют различные сценарии (модели) сборки ОФК?
6. По каким причинам плотность реальных атмосферных аэрозолей может быть существенно меньше плотности массивных образцов тех же веществ?
7. В чем различие в определениях аэродинамического и стоксовского диаметров частиц? Какой из диаметров чаще используется в аэрозольных измерениях и почему?
8. Попробуйте рационально обосновать границы диапазонов размеров в классификации аэрозольных частиц по степени дисперсности.
9. В каких координатах представлена функция распределения частиц по размерам в классификационной схеме Уитби (рис. 3.7)? В чем заключается необходимость именно такого представления данных?
10. В чем состоит методическое различие классификаций частиц атмосферного аэрозоля по степени дисперсности и по схеме Уитби?

Рекомендуемая литература по лекции

О морфологических свойствах аэрозольных частиц достаточно много сведений содержится в книгах Фукса (1955), Грина и Лейна (1972), Райста (1987), Белоусова (1988), Ивлева и Довгалюк (1999).

О фрактало-подобной структуре и необычных физических свойствах вторичных аэрозолей как объемных фрактальных кластеров полезная информация содержится в монографии Смирнова (1991), а также в статье

Filippov A.V., Zurita M., Rosner D.E. Fractal-like aggregates: relation between morphology and physical properties // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 229. P. 261-273.

Различным аспектам физических свойствах малых кластеров в газовой фазе посвящена монография

Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.

Наконец, интересная и разнообразная информация о структуре и свойствах аэрозольных частиц содержится в научно-популярной книге Петрянова-Соколова и Сутугина (1989) и статье

Вальдберг А.Ю. Пыль и дым // *Химия и жизнь.* 1989. №4. С. 71-76.

ЛЕКЦИЯ 4 ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

«Жизненный цикл» аэрозолей. – Функция распределения частиц по размерам. – Математическое представление функций распределения. – Статистические параметры распределения. – Теоретически обоснованные функции распределения. – Полуэмпирические и эмпирические функции распределения.

«Жизненный цикл» аэрозолей

Аэрозоли – в общем случае динамически неустойчивая, нестабильная дисперсная система, обладающая ярко выраженной пространственно-временной изменчивостью. Анализ процессов эволюции аэродисперсных систем позволяет выделить основные этапы ее существования, которые образно можно охарактеризовать как «рождение, жизнь и смерть» аэрозолей (рис. 4.1). Для атмосферного аэрозоля существуют ситуации, когда устойчивое состояние системы существует достаточно протяженное время (месяцы и даже годы), для аэрозолей в технологических процессах это практически никогда не реализуется. Естественно, что возникает следующий вопрос: существуют ли предпосылки для проявления каких-либо закономерностей в свойствах аэрозолей на различных этапах их эволюции? Если нет, то как описывать изменения свойств и характеризовать такие системы во времени и пространстве?

Положительный ответ на этот вопрос существует: закономерности распределения аэрозольных частиц по размерам на различных этапах трансформации системы проявляются, а также закономерно изменяются и физико-химические свойства аэрозолей.

Из кинетической теории газов известно, что в состоянии термодинамического равновесия на фоне хаотического теплового движения на молекулярном уровне реализуется закономерное распределение молекул по скоростям – распределение Максвелла. Нельзя ли нечто подобное ожидать и для аэродисперсных систем, существующих достаточно длительное время, в отноше-

нии распределения их частиц по размерам (определенное соотношение между мелкими, средними и крупными частицами)? В целом аналогии не заходят настолько далеко, и ответ на этот вопрос скорее отрицательный – какого-либо универсального распределения частиц по размерам для разных типов и классов аэрозолей не существует, хотя и проявляется целый ряд любопытных и устойчивых закономерностей. Существуют важные и достаточно общие ситуации, когда закономерности распределения частиц по размерам могут быть выявлены и использованы для предсказания свойств и дальнейшей эволюции аэрозолей.

Функция распределения аэрозольных частиц по размерам

Источником первичной информации о свойствах частиц того или иного типа аэрозоля являются результаты прямых или косвенных измерений с помощью достаточно широкого класса аэрозольных приборов. Первостепенный интерес представляют концентрация частиц (как счетная, так и массовая), распределение частиц по размерам (спектр размеров), различные физико-химические характеристики частиц, характер изменения этих характеристик со временем и влияние на них внешних условий. Основными *микрофизическими характеристиками* различных типов аэрозолей являются их *счетная концентрация* и *дисперсный состав* аэрозолей.

По определению, счетная концентрация – это общее число частиц в единице объема газа. Более сложным является вопрос определения дисперсного состава. В случае однородных по составу изоморфных частиц под дисперсным составом понимают функцию распределения частиц по размерам. Если частицы неоднородны или имеют различную форму, то нахождение функции распределения становится неоднозначным. В дальнейшем по умолчанию рассматриваются аэродисперсные системы с однородными и изоморфными частицами.

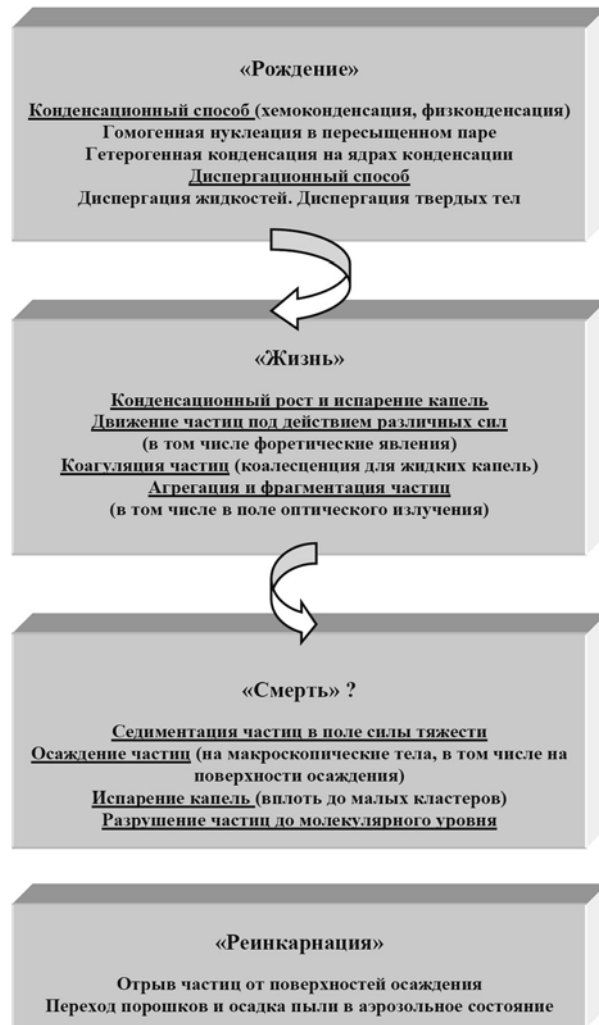


Рис. 4.1. Этапы и процессы эволюции аэродисперсных систем («жизненный цикл» аэрозолей)

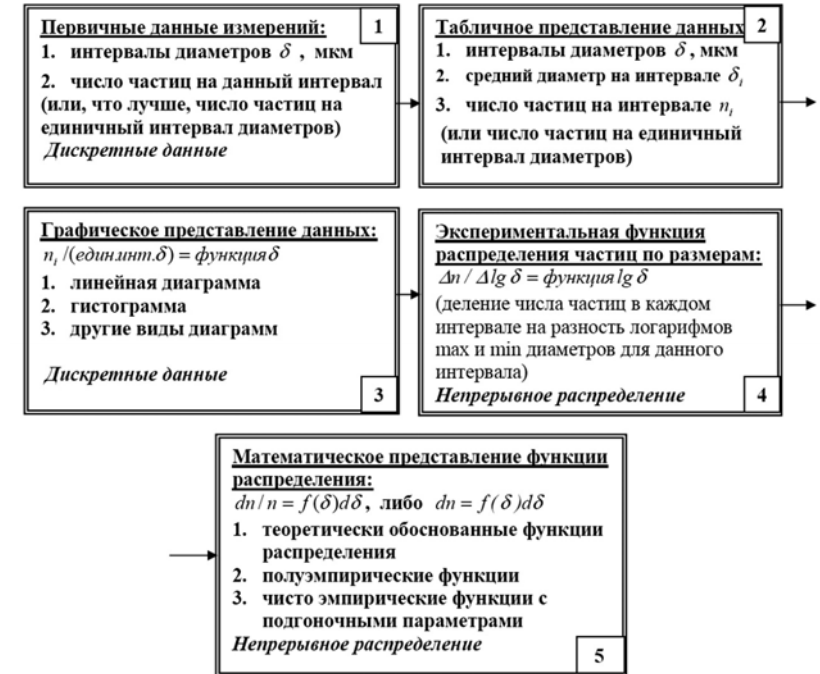


Рис. 4.2. Схема введения функции распределения частиц по размерам

Ранее был рассмотрен вопрос о введении системы эквивалентных диаметров для частиц, отличных по форме от сферических. Ниже, говоря о математических свойствах функции распределения, под диаметром частиц будем понимать тот или иной (в зависимости от конкретной задачи) эквивалентный диаметр δ , обычно измеряемый в естественных для аэрозолей единицах длины – микронах (мкм).

Первичные данные измерений получают с помощью различных приборов, причем до сих пор не существует универсального прибора (и вряд ли такой прибор скоро появится), который выполнял бы эту задачу одновременно для всех четырех характерных диапазонов размеров частиц. Например, широко используемые стандартные аэрозольные импакторы позволяют получить первичную информацию для отдельных фракций аэрозолей

(например, для среднedisперсных и грубодисперсных частиц) с той или иной степенью подробностей: чем больше измерительных каскадов прибора, тем детальнее получаемая информация об интервалах размеров частиц. Эти приборы дают число частиц, приходящихся на конкретный интервал диаметров, границы которого определяются возможностями импактора. Такого рода первичные данные обычно ступенчаты, дискретны, так как существует ограниченное (4-8) число каскадов импактора.

Эти данные удобно представлять в табличном виде, причем удобно ввести средний диаметр на каждом интервале δ_i , которому соответствует число зарегистрированных частиц на интервале n_i (или же число частиц на единичный интервал диаметров).

Графическое представление данных, основанное на этой таблице, может выглядеть как линейная диаграмма или гистограмма (что предпочтительнее). Обычно, глядя на достаточно подробную гистограмму такого рода, можно достаточно достоверно понять и оценить характер дисперсного состава частиц.

Гистограмма обычно служит основой для создания экспериментальной функции частиц по размерам в координатах, показанных на блоке 4 рис. 4.2. Обратите внимание на появление логарифмической шкалы для осей координат, что является общепринятым при представлении такого рода данных. Можно говорить, что на этом этапе происходит переход от дискретного к непрерывному представлению данных о дисперсном составе частиц.

Наконец, эти данные служат основой для восстановления математического вида функции распределения, которые можно классифицировать по трем основным типам (блок 5 рис.4.2).

На рис. 4.3 представлена экспериментальная функция распределения для так называемых атмосферных ядер конденсации, иллюстрирующая вышеописанную процедуру.

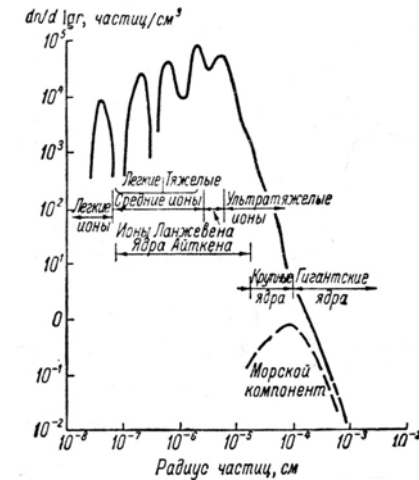


Рис. 4.3. Типичная функция распределения по размерам для атмосферных ядер конденсации (Грин и Лейн, 1972)

Математическое представление функции распределения

Различают два типа функций распределения частиц по размерам: дифференциальную и интегральную функции. Дифференциальная функция $f(\delta)$, введенная как

$$f(\delta) = \frac{dn}{n d\delta}, \quad (4.1)$$

определяет долю частиц из единицы объема, приходящуюся на единичный интервал диаметров (т.е. имеет смысл плотности вероятности). Для такого способа условия нормировки дает

$$\int_0^{\infty} f(\delta) d\delta = 1. \quad (4.2)$$

Существует и другой, альтернативный способ введения этой функции:

$$f(\delta) = \frac{dn}{d\delta}. \quad (4.3)$$

В этом случае функция $f(\delta)$ нормирована на полное число частиц в единице объема n (т.е. на счетную концентрацию частиц):

$$\int_0^{\infty} f(\delta) d\delta = n. \quad (4.4)$$

Иногда определяют n не как счетную концентрацию частиц, а как число частиц в некотором элементарном объеме вблизи точки \vec{r} . Здесь $f(\delta)$ – *счетная* дифференциальная функция распределения. Используют также *массовую* дифференциальную функцию $g(\delta)$, которая обычно нормирована на полную массу частиц m в единице объема

$$\int_0^{\infty} g(\delta) d\delta = m. \quad (4.5)$$

Если частицы сферические, а плотность их однородна, то переход от $f(\delta)$ к $g(\delta)$ является тривиальным; в других случаях эти функции имеют самостоятельное значение.

Дифференциальные функции распределения, особенно если они получены из первичных данных измерений при ограниченном их числе, достаточно сильно подвержены флуктуациям. Более устойчивыми в этом смысле являются *интегральные* функции распределения. Различают счетную и массовую интегральные функции распределения $F(\delta)$ и $G(\delta)$, которые определяют следующим образом

$$F(\delta) = \int_0^{\delta} f(\delta) d\delta, \quad (4.6)$$

$$G(\delta) = \int_0^{\delta} g(\delta) d\delta, \quad (4.7)$$

причем $F(0) = G(0) = 0$, $F(\infty) = G(\infty) = 1$. Смысл интегральных функций распределения таков: это доля частиц из их общего числа в единице объема (или доля массы частиц из их полной массы в единице объема) в интервале диаметров от 0 до δ . Существуют достаточно различающиеся способы введения дифференциальных и интегральных функций распределения, детали и

особенности рода отмечены в рекомендуемой литературе. Здесь мы придерживаемся стиля и способа, предложенного в монографии Фукса (1955).

Еще одной причиной введения интегральных функций распределения является их практическая полезность в разнообразных приложениях, например при очистке газов от аэрозолей и в промышленной гигиене.

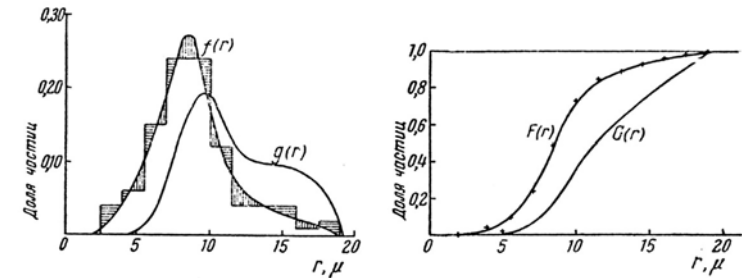


Рис. 4.4. Дифференциальные (слева) и интегральные (справа) счетные и массовые функции распределения частиц по размерам (Фукс, 1955)

Статистические параметры распределения

С математической точки зрения, для полной характеристики аэрозолей необходимо знание функций распределения частиц по размерам. На практике, однако, нередко приходится ограничиваться указанием некоего «среднего» размера частиц в тех случаях, когда полное исследование распределения частиц по размерам почему-либо не было произведено или просто невозможно. Кроме того, ниже будет показано, что знание функции распределения позволяет достоверно определить эти разнообразные «средние» диаметры, а также другие характеристики распределения. Самыми важными из них являются:

1. средний арифметический диаметр δ_{cp}

$$\delta_{cp} = \int_0^{\infty} \delta f(\delta) d\delta = \sum_i n_i \delta_i / n, \quad (4.8)$$

причем аналогично среднему арифметическому диаметру могут быть введены средний квадратичный и средний кубический диаметры, полезные в ряде частных случаев;

2. мода (или модальный диаметр) распределения δ_m – он соответствует максимуму счетной дифференциальной функции распределения $f(\delta)$;

3. средний геометрический диаметр δ_g , определяемый как

$$\lg \delta_g = \langle \lg \delta \rangle = \int_0^{\infty} \lg \delta \cdot f(\delta) d\delta = \sum_i n_i \lg \delta_i / n, \quad (4.9)$$

4. медиана (или массовый медианный диаметр) δ_{50} – он соответствует такому диаметру, по которому масса всех частиц из единицы объема делится пополам. Медиану находят по массовой интегральной кривой распределения, этот диаметр широко используется на практике;

5. дисперсия распределения σ^2 и средний квадратичный разброс σ , определяемые по формуле

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (\delta - \delta_{cp})^2 f(\delta) d\delta, \quad (4.10)$$

6. асимметрия (коэффициент асимметрии) распределения \sum_A

$$\sum_A = \frac{1}{\sigma^3} \int_0^{\infty} (\delta - \delta_{ch})^3 f(\delta) d\delta. \quad (4.11)$$

Если распределение симметрично (что свойственно практически мономодальному аэрозолю), то $\sum_A = 0$. Если $\sum_A > 0$, то кривая распределения растянута вправо, что характерно для большинства типов атмосферного аэрозоля.

Введенные выше параметры отнюдь не исчерпывают всего набора статистических параметров распределения, а являются наиболее характерными и широко используемыми.

Теоретически обоснованные функции распределения

Нормальное (гауссовское) распределение для мономодального аэрозоля. Практически все природные аэродисперсные системы полидисперсны, т.е. состоят из частиц различных размеров. С целью калибровки различных аэрозольных приборов в так называемых генераторах аэрозолей получают *мономодальный* аэрозоль хорошего качества, для которого $\sigma/\delta_{cp} \approx 0,02 \div 0,15$. Примером природных мономодальных порошков является ликоподий (споры папоротникообразных растений), для которых $\sigma/\delta_{cp} \approx 0,066$.

Естественно, что в так называемом мономодальном аэрозоле частицы на самом деле имеют определенное распределение по размерам, так как строго одинаковых частиц не может быть принципиально. Для мономодального аэрозоля с хорошей точностью выполняется нормальное (или гауссовское) распределение частиц по размерам:

$$f(\delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(\delta - \delta_{cp})^2}{2\sigma^2}\right], \quad g(\delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(\delta - \delta_{50})^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (4.12)$$

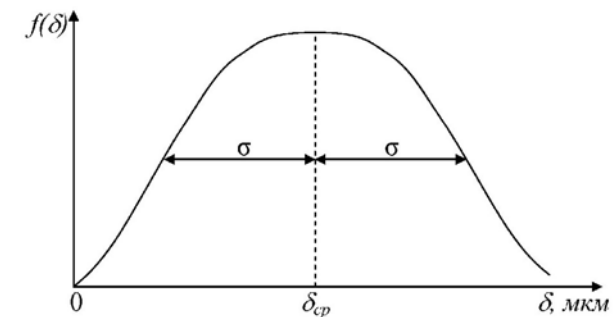


Рис. 4.5. Примерный вид нормального распределения для мономодального аэрозоля

Распределение Юнге. В начале 50-х годов 20-го века известный метеоролог Юнге обнаружил, что экспериментальные распределения по размерам для атмосферного аэрозоля имеют интересную особенность: масса частиц равномерно распределена в некоторых интервалах диаметров (например, интервал диаметров $0,15 \div 0,30$ мкм содержит ту же массу аэрозоля, что и интервал $0,30 \div 0,60$ мкм и т.д.).

Тогда, при предположении о сферичности частиц и их однородности можно утверждать, что

$$\frac{dm}{d \lg \delta} = \frac{\frac{\pi}{6} \delta^3 \rho_p dn(\delta)}{d \lg \delta} = const, \quad (4.13)$$

откуда

$$f(\delta) = A\delta^{-4}, \text{ где } A = const. \quad (4.14)$$

Однако, при $\delta \rightarrow 0$ в выражении (5.14) возникает расходимость, что противоречит наблюдательным фактам. Поэтому вводят два условных диаметра обрезания δ_{min} и δ_{max} , между которыми и справедливо распределение Юнге (4.14). Более общая, но уже полуэмпирическая формула для этого распределения записывается в виде

$$f(\delta) = A\delta^{-\gamma}, \text{ где } \gamma = 2 \div 5. \quad (4.15)$$

Данное распределение показало хорошую работоспособность для природного (метеорологического) аэрозоля (например, туманов), но недостаточно для описания других ситуаций.

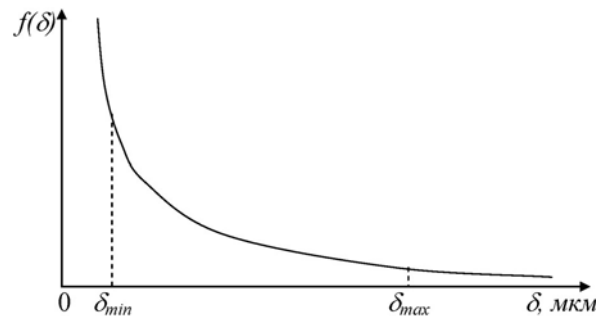


Рис. 4.6. Схематическое изображение распределения Юнге

Логарифмически-нормальное распределение. Особое место среди теоретически обоснованных функций распределения занимает и широко используется на практике так называемое *логарифмически-нормальное распределение (ЛНР)*.

При дисперсном анализе пылей, различного типа атмосферных аэрозолей, а также таких дисперсных систем как порошки, можно заметить, что для кривых дифференциальных распределений наблюдается некоторая симметрия относительно среднего диаметра частиц, хотя сами распределения принципиально асимметричны. Дело в том, что высокодисперсная фракция частиц обычно подвержена интенсивной коагуляции (при этом образуются частицы среднедисперсной фракции), а грубодисперсная фракция подвергается интенсивной гравитационной седиментации (осаждению).

Таким образом, в процессе эволюции аэрозолей идет обогащение среднедисперсной фракции и обеднение других фракций; в системе в основном накапливаются частицы каких-то характерных средних размеров. Очевидно, что какое-то общее распределение такого типа не будет нормальным, как для монодисперсного аэрозоля, но может быть использование логарифмов диаметров частиц вместо самих диаметров позволит к нему приблизиться? Фактически при этом на графиках мы пытаемся сжать ось диаметров для крупных частиц и растянуть ее для мелких частиц.

К такому же выводу приводит и методика формального преобразования координат графиков распределений с целью получить наиболее простой математический вид кривой (например, получить прямую вместо сложной кривой на рис. 4.7, для которой $\Sigma_A > 0$, т.е. кривая растянута для крупных частиц и сжата для мелких).

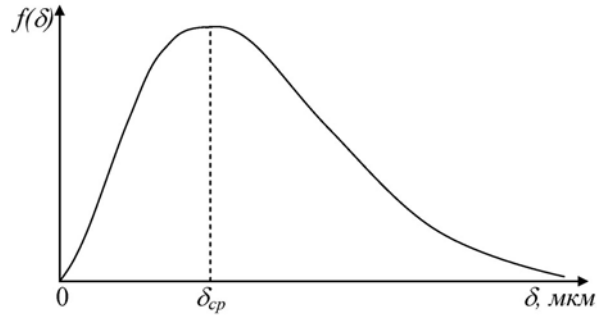


Рис. 4.7. Типичная кривая счетного дифференциального распределения частиц атмосферного аэрозоля в обычных координатах

Технически вся процедура выглядит следующим образом. Принимается гипотеза о возможности нормального распределения относительно $\delta_{ср}$ и используется масштаб $\lg \delta$ вместо δ для интегральной массовой или счетной функций распределения. Используя вид нормального распределения (4.12), для $G(\delta)$ получаем

$$G(\delta) = \frac{1(\text{или } 100\%)}{\sqrt{2\pi} \lg \sigma} \int_{-\infty}^{\lg \delta} \exp \left[-\frac{(\lg \delta - \lg \delta_{50})^2}{2(\lg \sigma)^2} \right] d(\lg \delta). \quad (4.16)$$

Удобно ввести новый аргумент $t = (\lg \delta - \lg \delta_{50}) / \lg \sigma$, причем $\bar{t} = 0$. Тогда

$$G(\delta) = \Phi(t) = \frac{1(\text{или } 100\%)}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^t \exp \left(-\frac{t^2}{2} \right) dt,$$

где $\Phi(t)$ – так называемая функция Крампа, изменяющаяся в пределах от 0 до 1 (или от 0 до 100%), причем $\bar{\Phi}(t) = \Phi(t=0) = 0,5(50\%)$. Функция Крампа связана с широко известной в статистике функцией ошибок (error function) и подробно табулирована в справочной литературе.

Далее вводится так называемая *логарифмически-вероятностная шкала (ЛВШ)*: по оси абсцисс откладывают величину $\lg \delta$, а наносят δ ; по оси ординат откладывают величину t , а наносят $\Phi(t)$ (или $G(\delta)$). Так как t линейно зависит от

$\lg \delta$, то в таких координатах логарифмически-нормальное распределение принимает вид прямой линии. Обратите внимание, что прямая линия получается для интегральной, а не дифференциальной массовой функции распределения.

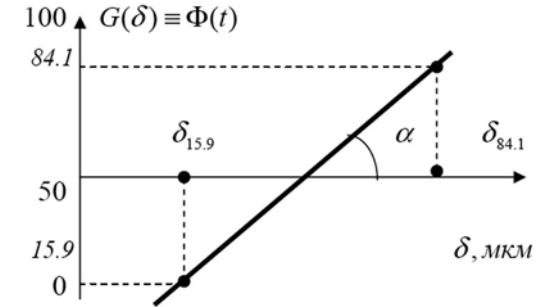


Рис. 4.8. Вид логарифмически нормального распределения для логарифмически-вероятностной шкалы

Описанный формализм широко применяют на практике для оценки параметров распределения частиц аэрозоля по размерам. Очень часто реальное распределение частиц отличается от логарифмически-нормального распределения на рис. 4.8 (экспериментальные точки не лежат на прямой на всей ее длине). Тогда выбирается линейный рабочий участок, и производится экстраполяция данных (при этом не следует насильно навязывать ЛНР тем аэродисперсным системам, где оно по различным причинам просто невозможно).

Видно, что график ЛНР предоставляет широкие возможности простого и удобного определения основных статистических параметров распределения. Поясним это на примере определения такого параметра, как средний квадратичный разброс распределения σ , который для монодисперсного аэрозоля равен нулю.

Действительно, при использовании введенных выше обозначений $\lg \sigma = (\lg \delta - \lg \delta_{50}) / t$; при $t = \pm 1$ получаем $\lg \sigma = \pm (\lg \delta - \lg \delta_{50})$. Таблицы функции Крампа дают $\Phi(t=+1) = 84,1\%$, $\Phi(t=-1) = 15,9\%$.

Тогда $\lg \sigma = \lg \delta_{84,1} - \lg \delta_{50} = \lg \delta_{50} - \lg \delta_{15,9}$, откуда $\sigma = \delta_{84,1} / \delta_{50} = \delta_{50} / \delta_{15,9}$. Значения величин $\delta_{84,1}$ и $\delta_{15,9}$ находят из экспериментального хода прямой ЛНР (см. рис. 4.8). Возможен и еще более простой вариант: величину $\lg \sigma$ находят по тангенсу угла наклона прямой α .

Отметим, что для логарифмически-нормального распределения (и только для него) существуют так называемые соотношения Хэча-Чоута

$$\lg \delta_m = \lg \delta_{50} - 2,3 \lg^2 \sigma, \quad \lg \delta_{50} = \lg \delta_m + 2,3 \lg^2 \sigma, \quad (4.17)$$

связывающие вместе три статистических параметра распределения.

В 1944 г. советский математик А.Н. Колмогоров показал, что логарифмически-нормальное распределение является асимптотическим видом функции распределения для частиц порошков, получаемых при измельчении твердых материалов при выполнении условия марковости процесса измельчения (размер и количество частиц порошка, получаемых на i -м шаге процесса не зависит от числа и размера частиц на $(i-1)$ -м шаге, т.е. идет полная потеря информации о предыстории процесса).

Таким образом, данное распределение имеет строгое теоретическое обоснование для твердых частиц диспергационного происхождения.

Распределение Левина и гамма-распределение. В 1954 г. на основе анализа многочисленных данных по распределению облачных капель известный советский метеоролог Л.М. Левин показал, что конденсационные аэрозоли также подчиняются логарифмически-нормальному распределению.

Кроме того, оказалось, что оно хорошо аппроксимируется известным математическим распределением (так называемым гамма-распределением):

$$f(\delta) = \begin{cases} 0, & \text{если } \delta < 0 \\ \frac{\delta^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)\beta^{\alpha+1}} \exp\left(-\frac{\delta}{\beta}\right), & \text{если } \delta > 0 \end{cases}, \quad (4.18)$$

где $\Gamma(\alpha+1) = \int_0^\infty \exp(-t)t^\alpha dt$.

Распределение (4.18) называется распределением Левина и является достаточно строго теоретически обоснованным для частиц (капель) аэрозоля конденсационного происхождения. Оно широко применяется в метеорологии для дисперсного анализа облачных капель.

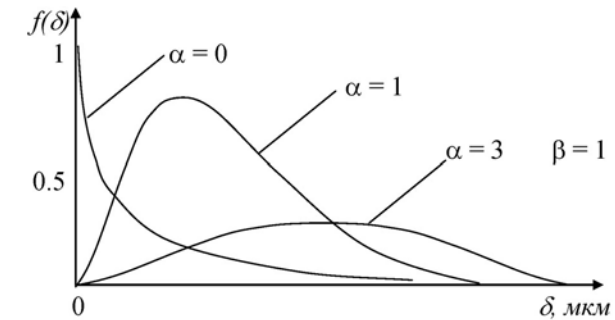


Рис. 4.9. Вид функции распределения частиц конденсационного происхождения при аппроксимации Г-распределением для $\beta=1$ и $\alpha=0, 1$ и 3

Полуэмпирические и эмпирические функции распределения

Существует очень большое число полуэмпирических или чисто эмпирических формул для распределения частиц порошковых материалов. Эти формулы также можно использовать и для количественного описания дисперсного состава некоторых типов пылей и других аэрозолей. В качестве единственного примера приведем широко известную формулу Гриффитса для порошковых материалов

$$G(\delta) = C_1 \delta^{-C_2} \exp\left(-\frac{C_3}{\delta}\right), \quad (4.19)$$

где C_1, C_2, C_3 - константы, причем $0 < C_2 < 2$. Формулу Гриффитса можно считать полуэмпирической, так как при ее записи принята следующая гипотеза: распределение числа молекул в частицах порошка аналогично распределению молекул газа по

энергиям в состоянии термодинамического равновесия из кинетической теории газов.

Вопросы по лекции

1. Распределения каких физико-химических характеристик атмосферных аэрозолей (помимо распределения по размерам) принципиально возможно рассматривать?
2. Почему до сих пор не существуют универсальные аэрозольные приборы, которые позволяли бы проводить дисперсный анализ для всего диапазона размеров аэрозольных частиц?
3. При введении функции распределения частиц по размерам нигде не фигурировал радиус-вектор \vec{r} , определяющий положение точки (или элементарного объема) наблюдения. Как следует понимать и трактовать отсутствие в формулах этой необходимой характеристики?
4. Каковы размерности различных видов функций распределения? Как они согласуются с общепринятыми обозначениями (см., например, рис. 4.3)?
5. Как следует понимать термин «нормальное распределение для частиц монодисперсного аэрозоля»? Нет ли здесь определенных терминологических противоречий?
6. Что является физическим обоснованием для введения в практику распределения Юнге?
7. Для какого вида функций распределения логарифмически-нормальное распределение представимо в виде прямой линии в соответствующих координатах?
8. Каковы пределы применимости логарифмически-нормального распределения как с фундаментальной точки зрения, так и при практическом использовании?
9. По каким причинам чисто математическое Г-распределение так удачно аппроксимирует данные измерений для частиц конденсационного происхождения? Каково соотношение этого распределения и распределения Левина?
10. В чем заключается удобство и ограниченность полуэмпирических и чисто эмпирических функций распределения частиц по размерам?

Рекомендуемая литература

Стандартное и компактное изложение вопроса представлено в учебниках Райста (1987), Белоусова (1988), Швыдкого и др. (2001). Классическое изложение вопроса отражено в монографии Фукса (1955). Углубленный и детальный анализ представлен в монографии:

Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 3-е изд., 1987.

Полезная информация об особенностях распределения частиц атмосферного (метеорологического) аэрозоля по размерам имеется в монографии:

Айвазян Г.М. Распространение миллиметровых и субмиллиметровых волн в облаках. Справочник. Л.: Гидрометеиздат, 1991.

ЛЕКЦИИ 5–6

ОБРАЗОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ:

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Диспергационный и конденсационный способы образования аэрозолей. – Диспергирование (распыление) жидкостей. – Диспергирование твердых тел.

Диспергационный и конденсационный способы образования аэрозолей

Существует всего два способа образования аэрозолей: *конденсационный*, в котором частицы образуются путем нуклеации молекул пересыщенного пара (спонтанной конденсации) и гетерогенной конденсации на ядрах конденсации (где требуемая степень пересыщения пара гораздо меньше), и *диспергационный* способ, в котором малые частицы образуются путем измельчения массивных образцов твердых тел или путем распыления жидкостей. Первый способ можно охарактеризовать как способ от малого к большому, а второй – от большого к малому. Но проявляются эти два основных способа во множестве вариантов и зачастую протекают самым неожиданным и непредусмотренным образом. Следует отличать способы образования аэрозолей от путей и источников их поступления в атмосферу (например, природные и антропогенные источники поступления).

Диспергирование (распыление) жидкостей

Основой для понимания процессов распыления жидкостей является следующее: сообщаемая объему жидкости энергия заставляет принять ее *неустойчивую* форму (классифицируются различные типы и виды неустойчивой формы жидкости) и *распасться на капли*. Силы поверхностного натяжения стабилизируют окончательную форму частиц образовавшейся дисперсной фазы (сферические капли).

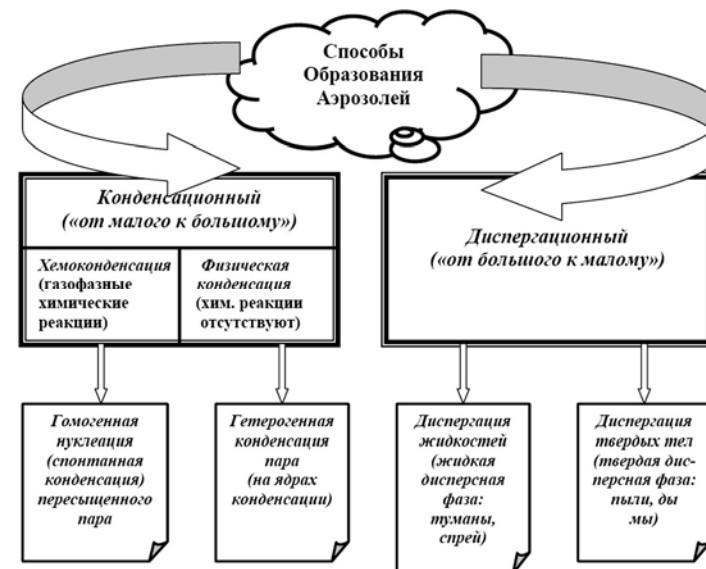


Рис. 5.1. Два различных способа образования аэрозолей

Побудительные причины исследования процессов распыления жидкостей понятны – данные явления находят широчайшее применение в технологических процессах и технических устройствах (от ракетных двигателей до струйных принтеров). Изучению физических механизмов распыления жидкостей в физике аэрозолей уделяется большое внимание; за последние десятилетия в этой области достигнут существенный прогресс, хотя и остаются непонятыми многие особенности процессов.

Итак, куда расходуется энергия, сообщаемая объему жидкости? Обычно выделяют три основных составляющих:

- 1) образование новой поверхности жидкости при дроблении ее на капли (площадь поверхности многократно увеличивается);
- 2) преодоление сил вязкостного трения, связанное с диссипацией энергии при изменении формы жидкости;
- 3) потери, обусловленные неэффективностью методов передачи энергии жидкости (обычно эта составляющая преобладает).

Среди *методов распыления жидкостей* различают следующие:

1. Пневматическое (или аэродинамическое) распыление;
2. Гидравлическое (или гидродинамическое) распыление;
3. Центробежное распыление;
4. Прочие методы (электростатическое, акустическое, с помощью пропеллентов и другие), каждый из которых можно выделить и в отдельную группу.

Теория Кастльмена. В основе различных методов распыления жидкостей лежат сходные физические процессы, классические теории и результаты которых полезно кратко проанализировать. Различают три стадии дробления струи жидкости под действием газового потока. Вначале на поверхности жидкости возникают небольшие возмущения в виде местных пульсаций, т.е. *утолщений и сужений* струи. Такого рода флуктуационные процессы возникают всегда и избежать их практически невозможно. Под действием *аэродинамических* сил, обусловленных воздушным потоком, эти возмущения развиваются, и из поверхности жидкости начинают вытягиваться жидкие *нити*. Нити затем распадаются на *отдельные капли* под действием сил поверхностного натяжения.

Известная теория Кастльмена (Castelman, 1931), основанная на классических результатах Рэлея (1878) по развитию поверхностных возмущений в жидкости, предсказывает, что с повышением скорости воздушного потока диаметр жидких нитей и время их жизни уменьшаются, а при распаде струи жидкости образуются все более и более мелкие капельки. Если имеется идеализированная цилиндрическая жидкая нить радиусом R и длиной L , которая при распаде дает капельки радиусом r , а поверхностные возмущения нити развиваются согласно закону Рэлея

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(qt), \quad (5.1)$$

то, согласно теории, разрыв нитей наиболее вероятен при максимальной величине безразмерного параметра в формуле Рэлея

$$q = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_{ж} R^3}} F(z), \quad (5.2)$$

где σ - коэффициент поверхностного натяжения, $\rho_{ж}$ - плотность жидкости; α_0 и α - амплитуды пульсаций в начальный момент и момент времени t ; $F(z)$ - безразмерная функция аргумента z - отношения длины нити L к ее диаметру $2R$.

Согласно результатам теории Кастльмена $F_{max} = 0,3432$ достигается при $z = 4,5$. Если из нити диаметром $2R$ образуется капля радиусом r , то они связаны соотношением $R = (2/3z)^{1/3} r$. Так, для капли воды при 20°C и $r = 5$ мкм, радиус нити равен $R = 2,7$ мкм, а величина $q = 6,8 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Согласно же экспериментальным данным, водяные нити распадаются при амплитуде $\alpha \approx 26,5$ мкм, а величина α_0 не может быть существенно меньше 0,001 мкм. Тогда верхний предел времени распада водяной нити согласно формуле Рэлея (5.1) составляет $t = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}$.

Теория Кастльмена описывает только один из механизмов диспергации жидкости (образование капель из жидкой нити) и не претендует, например, на количественное описание распада тонких пленок (пелен) жидкости. Однако физический механизм образования капель и в других ситуациях остается тем же самым и связан с развитием той или иной разновидности неустойчивости формы жидкости (обобщенно будем называть эти неустойчивости *неустойчивостью Рэлея* или *капиллярной неустойчивостью*).

На рис. 5.2 представлены фотографии стадий распада капли воды в воздушном потоке (Грин и Лейн, 1972). Капля диаметром 2,6 мм обдувается снизу стационарным потоком воздуха. При критической скорости потока 22,5 м/с капля становится почти плоской, а затем превращается в полый мешочек, прикрепленный к ободку, близкому по форме к кольцу. После разрыва мешочка образуются очень мелкие капельки, а ободок разрушается несколько позже и из него образуются немного более крупные капельки. На фотографиях отчетливо видно образование жидких нитей и последующий распад их на капли.

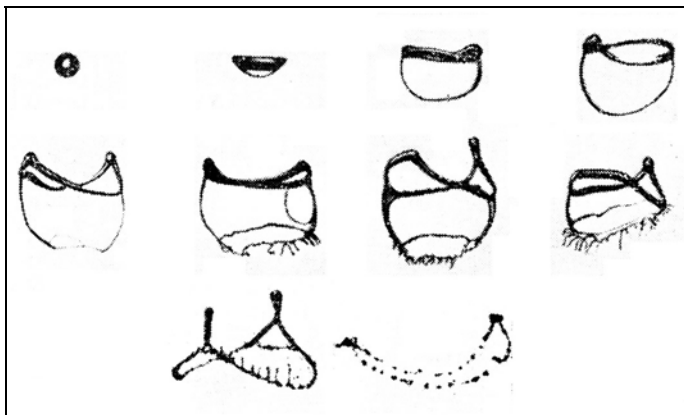


Рис. 5.2. Разрушение капли в установившемся потоке воздуха (Грин и Лейн, 1972)

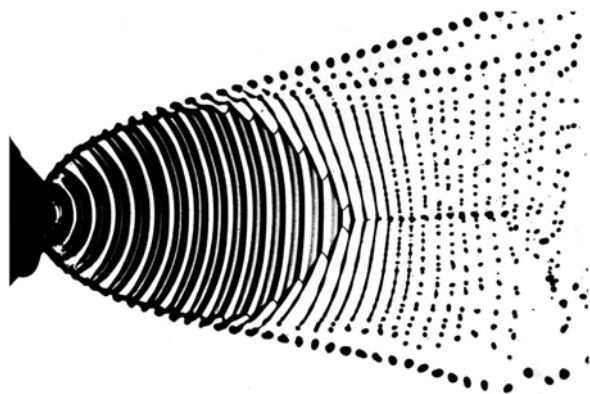


Рис. 5.3. Распад тонкой жидкой пелены на капли. Плоская ламинарная пелена воды выпускается из сопла с веерным распылением, колеблющемся в осевом направлении с резонансной частотой. Регулировка частоты колебаний управляет промежуточной стадией образования жидких нитей и размером образующихся капелек (Ван-Дайк, 1988)

При распаде тонкой пелены жидкости на капли также наблюдается промежуточная стадия образования жидких нитей (рис. 5.3). Таким образом, теория Рэлея – Кастльмена качественно описывает стадии распада различных типов и разновидностей неустойчивой жидкости на капли.

Механизм пневматического распыления жидкостей. В нем вытекающая из сопла жидкость дробится движущимся вокруг нее с большой скоростью воздухом или иным газом (скорость же подачи жидкости в сопло невелика). Технические устройства, основанные на этом механизме, разнообразны: краскораспылительные пистолеты, форсунки Вентури, лекарственные распылители и др. Спектр размеров образующихся капель отличается очень большим диапазоном. На рис. 5.4 и 5.5 представлены схемы известных пневматических распылителей жидкостей – распылителя Коллисона и распылителя Де Уилбиса.

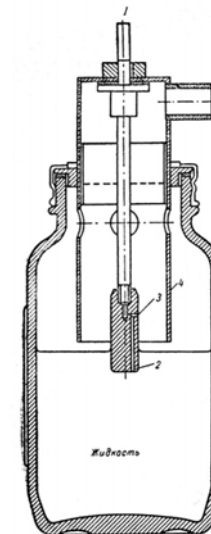


Рис. 5.4. Распылитель Коллисона: 1 – вход сжатого воздуха (сверху рисунка); 2 – канал для распыляемой жидкости; 3 – выход распыленной жидкости; 4 – цилиндрический отражатель крупных капель; 5 – выход сжатого воздуха. Генерирует туман из нелетучих жидкостей с очень небольшим содержанием капелек крупнее 10 мкм (Грин и Лейн, 1972)

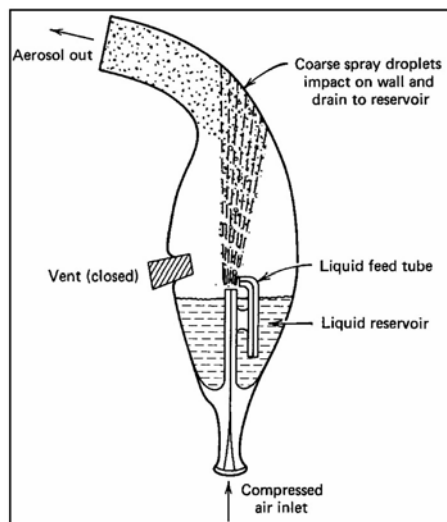


Рис. 5.5. Распылитель Де Уилбиса: распыляет полидисперсный жидко-капельный аэрозоль (чистые жидкости, растворы, суспензии) с размерами частиц $1 \div 10$ мкм ($\sigma_g = 1,5 \div 2,2$) и массовой концентрацией $5 \div 50$ г/м³

Механизм гидравлического распыления. Он также основан на распаде струи жидкости (вследствие ее гидродинамической неустойчивости), вытекающей из сопла с большой скоростью и дробящейся на специальных преградах и отверстиях. Отличие данного способа от способа пневматического распыления заключается в скорости истечения жидкости из сопла. Очевидно, что энергетически этот механизм менее выгоден по сравнению с пневматическим (большие затраты на прокачку объема жидкости, плотность которой на порядки отличается от плотности потока газа при пневматическом распылении).

Центробежное распыление. Оно широко используется в устройствах, называемых *дисковыми распылителями*. Принцип их работы таков: чистая жидкость (или суспензия) подается на быстро вращающийся диск или опрокинутый конус и сбрасывается с него в радиальном направлении в виде маленьких капель. Об-

разование капель у краев вращающегося диска во многом аналогично процессу отрыва капель под действием силы тяжести с неподвижного острия, только центробежное ускорение может многократно превышать ускорение силы тяжести (рис. 5.6).

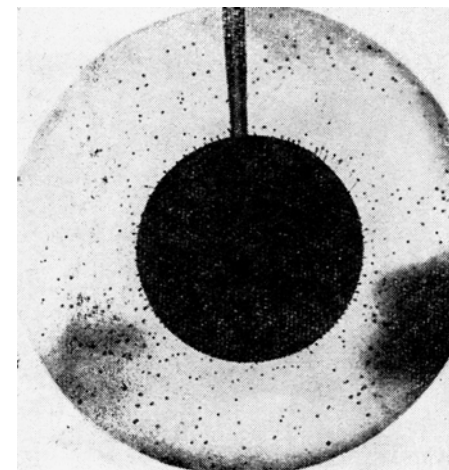


Рис. 5.6. Отрыв капель с краев вращающегося диска напоминает процесс отрыва капель с острия под действием силы тяжести (Грин и Лейн, 1972)

При хорошем смачивании поверхности диска жидкостью она стекает в виде тонкой пленки от центра к краю диска и накапливается там до тех пор, пока центробежная сила не превысит силы поверхностного натяжения, удерживающие жидкость на диске:

$$ma_{ц} \geq F_{нн}, \text{ т.е. } \frac{\pi}{6} d^3 \rho_{ж} \omega^2 \frac{D}{2} \geq \pi \sigma d,$$

где d - диаметр отрывающейся капли; $\rho_{ж}$ - плотность жидкости; ω - угловая скорость вращения диска (конуса); D - диаметр диска; σ - коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Дисковые распылители обычно работают в режиме, когда

$$d\omega \sqrt{\frac{D\rho_{ж}}{\sigma}} = const, \quad (5.3)$$

где величина константы составляет $3\div 5$. Если скорость подачи жидкости в центр диска невелика, то можно получить практически монодисперсный жидкокапельный аэрозоль. Размер капель легко регулируется изменением угловой скорости вращения диска. Подобные устройства находят широкое применение не только при получении тестовых частиц-капель в так называемых *генераторах аэрозолей* (рис.5.7 и 5.8), но и при распылительной сушке материалов, при увлажнении воздуха помещений и т.д.

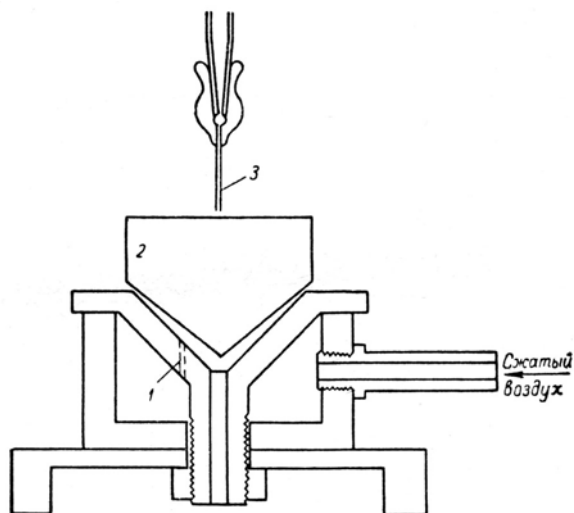


Рис. 5.7. Самобалансирующийся волчок Уолтона и Пруэтта. Приводится в действие сжатым воздухом (вход справа), угловая скорость вращения – несколько тысяч оборотов в секунду, радиальное ускорение – порядка миллиона g . Жидкость подается сверху из узкой трубки (3) в центр ротора (2) и растекается на его поверхности в виде тонкой пленки. Капли отрываются от конуса ротора, тонокодисперсный туман выходит в зазор между вращающимся ротором и корпусом волчка. Вторичные мелкие капли-сателлиты (если их присутствие нежелательно) можно удалить при помощи местного отсоса (Грин и Лейн, 1972)

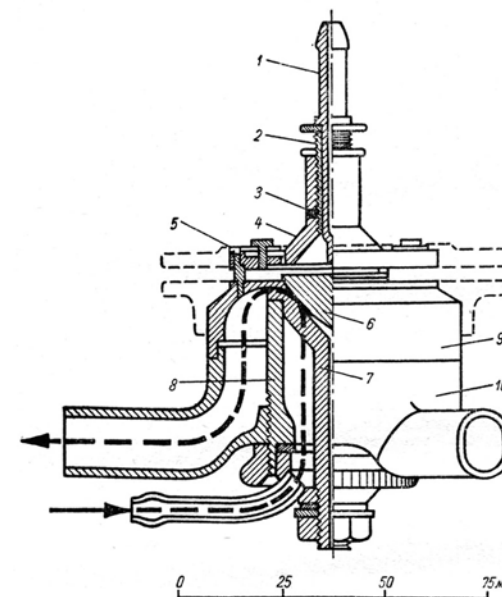


Рис. 5.8. Дисковый распылитель Мэя – популярный коммерческий распылитель. Имеет гораздо лучшие характеристики, чем дисковый распылитель-волчок Уолтона и Пруэтта. Капли-сателлиты удаляются автоматически, организовано более спокойное вращение ротора, уменьшен расход воздуха. Возможно распылять органические жидкости, масла, воду, водные растворы и суспензии, но возникают трудности при распылении эмульсий. Дает практически монодисперсный туман, минимальный размер капель вплоть до 6 мкм, максимальный – до 200 мкм. Средний размер капелек легко регулируется изменением расхода воздуха (Грин и Лейн, 1972)

Распыление жидкости ультразвуком. Этот метод основан на явлении кавитации (образовании и схлопывании пузырьков воздуха внутри жидкости). Считается, что ультразвуковое распыление не нарушает биологической активности лекарственных препаратов, поэтому ультразвуковые генераторы аэрозолей находят широкое применение в ингаляционной терапии.

Наиболее распространенными способами ультразвукового распыления являются следующие. На поверхность распыляемой жидкости фокусируется пучок сходящихся ультразвуковых волн

с помощью погруженного в нее вогнутого рефлектора или фокусирующего излучателя (например, из известного пьезоэлектрика – титаната бария). На поверхности жидкости образуется туман из капелек размерами 4-5 мкм. Образования тумана можно достичь и при разрушении тонкой пленки жидкости, покрывающей поверхность излучателя, вследствие образования на нем поверхностных волн. Размер капелек в тумане связан с частотой колебаний излучателя (десятки и сотни кГц); при этом образуются туманы с высокой счетной концентрацией, которую можно легко регулировать, изменяя акустическую мощность излучателя. Теория Ланга (1962) показывает, что средний диаметр образующихся капелек d может быть оценен по следующей формуле

$$d = 0,34 \cdot \sqrt[3]{\frac{8\pi\sigma}{\rho_{ж} f^2}}, \quad (5.4)$$

где f - частота ультразвуковых колебаний. На рис. 5.9 изображен так называемый ультразвуковой небулайзер Раабе – один из широко распространенных типов ультразвуковых распылителей.

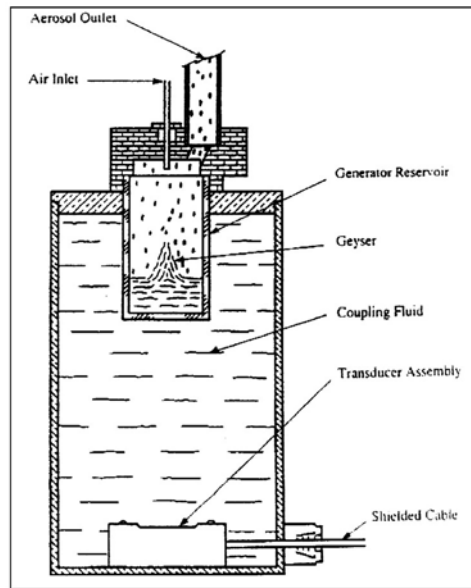


Рис. 5.9. Ультразвуковой генератор (небулайзер) Раабе

Электростатическое распыление жидкостей. Механизм образования капель – неустойчивость заряженной поверхности жидкости. При униполярной зарядке жидкости электрические заряды на поверхности расталкивают соседние элементы ее поверхности, снижая действие сил поверхностного натяжения. Впервые данный механизм подробно исследовал Зелени (1914), в настоящее время данный способ распыления нашел широкие практические приложения (например, при окраске металлических поверхностей). Подробнее мы коснемся данного вопроса при изучении электрических свойств аэрозолей.

Распыление с помощью пропеллентов. Механизм образования капель при распылении – вскипание струи низкокипящей (перегретой) жидкости при выходе из сопла устройства. Распыляемое вещество в виде эмульсии или суспензии в смеси с пропеллентом заливают в баллон. Пропеллент выполняет две функции: создает необходимое давление для подачи распыляемого вещества и диспергирует это вещество. Обычно это сжиженный газ, или, что привлекательнее, низкокипящая жидкость (ранее фреоны-хладоны, сейчас – их экологически менее вредные заменители).

Уникальность теплофизических свойств фреона-12 видна из следующих данных: температура кипения $T_{\text{кип.}}$ (при 1 атм) = $-29,8^{\circ}\text{C}$; давление насыщенных паров при 20°C $P_{\text{нас.}} = 5,78$ атм; а при 50°C – 12,4 атм. Такого высокого давления вполне достаточно, чтобы содержимое баллона выпустить через малое отверстие в клапане. Конструкции клапана и сопла тщательно отработаны: чем меньше диаметр отверстия, тем меньше размер капель. Диспергирование происходит в результате бурного вскипания пропеллента, находящегося в смеси с распыляемым веществом. Пузырьки пара изнутри разрывают струю, создавая облако диспергационного аэрозоля, называемого *спреем* (spray).

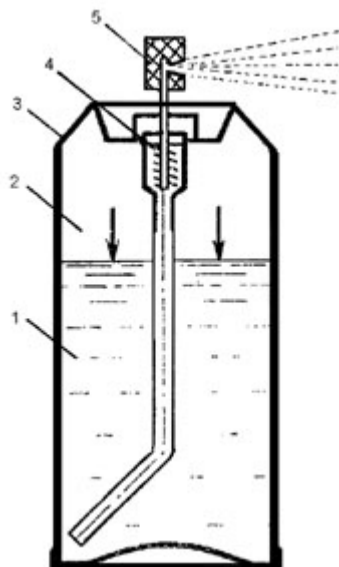


Рис. 5.10. Схема аэрозольного баллона с низкокипящим пропеллентом: 1 – распыляемая смесь; 2 – пары пропеллента; 3 – корпус; 4 – клапан; 5 – сопло (Белоусов, 1988)

Механизмы образования морского аэрозоля. Частицы морского аэрозоля начинают свое существование в земной атмосфере в виде капель морской воды. Одним из механизмов образования этих капель следует считать сдувание брызг с гребней разбивающихся волн. Другой механизм представляет собой образование капель при лопании большого числа пузырьков воздуха, по мере того как они достигают поверхности моря. Наконец, капли могут образовываться и многими другими путями, например при выпадении дождя или снега на поверхность воды.

Капли, образующиеся по первому механизму, весьма велики, и частицы морской соли соответствуют «гигантским частицам» по известной классификации ядер конденсации К. Юнге. Они характеризуются в силу своих больших размеров небольшим временем жизни в атмосфере, поэтому данный механизм вряд ли может считаться основным механизмом образования, как и последний механизм ввиду своей очевидной эпизодично-

сти и локального характера. Таким образом, основным механизмом поступления в атмосферу частиц морского аэрозоля следует считать механизм лопающихся пузырьков. По существующим оценкам, по крайней мере 0,3% поверхности мирового океана покрыта воздушными пузырьками. Считается, что при этом ежесекундно лопается не менее $10^{18} \div 10^{20}$ пузырьков, которые поставляют в атмосферу колоссальное количество (10^9 т/год) органических и неорганических веществ.

Следует различать две стадии в развитии интересующего нас механизма. На первой стадии (рис. 5.11а) пузырек, достигший водной поверхности или образовавшийся на ней, характеризуется некоторой поверхностью – так называемой верхушкой пузырька, являющейся частью границы раздела океан-атмосфера. Затем его верхушка начинает быстро уменьшаться благодаря так называемому гравитационному осушению и «отсасыванию» в областях отрицательной кривизны у границ пленки. Наступающая затем деструкция пузырька сопровождается резким сокращением пленки лопнувшей жидкости. Жидкость сокращающейся пленки лопнувшей верхушки пузырька под действием сил поверхностного натяжения со скоростью порядка десятков метров в секунду направляется к горловине (точки А и В) еще сохраняющейся подводной части пузырька и собирается в тороидальное кольцо (торос – рис. 5.11б). Благодаря образующимся градиентам поверхностного натяжения, градиентам толщины и микротурбулентности происходит частичная дезинтеграция этого тороса, сопровождающаяся образованием капелек, движущихся почти параллельно поверхности воды. Самые тяжелые капли такого рода не в состоянии находиться во взвешенном состоянии в приповерхностном слое воздуха. Часть этих тяжелых капель может упасть во внутрь образовавшейся полости лопнувшего пузырька и участвовать во второй стадии процесса. Часть более мелких капелек увлекается вверх потоком воздуха, вырвавшимся из лопнувшего пузырька, образует грибовидное облачко над полостью пузырька и способна существовать во взвешенном состоянии непосредственно над поверхностью воды (рис. 5.11в). Один пузырек может образовать 100-200 взвешенных капелек данного сорта, а солевые аэрозольные час-

тицы, возникающие при испарении этих капель, характеризуются максимальным диаметром около 0,9 мкм.

Во второй стадии торос со стремительным ускорением порядка $10^3 \div 10^6 g$ перемещается ко дну пузырька под действием давления, обусловленного кривизной поверхности пузырька. При достижении торосом дна пузырька дальнейшее развитие процесса идет по пути формирования симметричных выбросов вверх и вниз – «фонтанчиков» (рис. 5.11г). В формировании выброса вверх принимают участие слои жидкости, составляющие стенки пузырька. Образующийся выброс – фонтанчик в форме цилиндрической струйки, далее распадается на поток капелек диаметром порядка 0,1 размера пузырька. Наиболее мелкие пузырьки, образующиеся за счет развивающихся небольших волн, имеют диаметр около 100 мкм. Следовательно, поперечный диаметр наиболее мелких капель этого рода составляет около 10 мкм, что соответствует диаметру солевой частицы 2-2,5 мкм и более. Таким образом, две стадии пузырькового механизма инжектирования в приводный слой атмосферы капель морской воды обуславливают формирование там аэрозольных частиц, характеризующихся довольно широким спектром эффективных размеров. Затем частицы попадают в пограничный слой на первых 10 м от поверхности воды, откуда они могут вовлекаться в масштабные атмосферные процессы (по монографии Кондратьева и др., 1983).

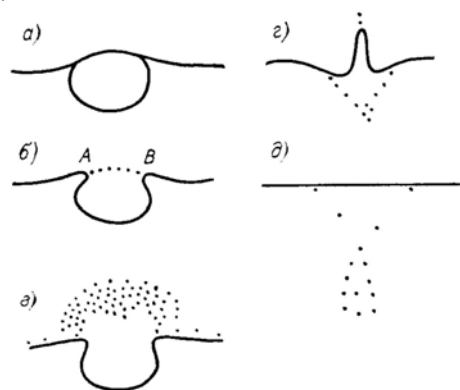


Рис. 5.11. Схематическое представление пузырькового механизма образования морского аэрозоля (Кондратьев и др., 1983)

Диспергирование твердых тел

Известно, что образовать аэрозоли с твердой дисперсной фазой можно двумя способами: либо подвергнуть массивные образцы твердых тел процессу диспергации, либо распылить в воздухе порошки. И те, и другие процессы широко распространены как в природных явлениях (выветривание горных пород, пылевые пустынные облака), так и в технологических приложениях (измельчение горных пород путем дробления, размола, бурения, взрыва).

К диспергации твердых тел приводят, в частности, процессы механического измельчения, когда к образцу прилагаются срезающие, растягивающие и крутящие усилия. При механическом измельчении, однако, невозможно получить частицы меньше допустимо минимальных размеров, так как устанавливается динамическое равновесие между образующимися в процессе измельчения самыми малыми частицами и их спеканием друг с другом за счет выделяющейся теплоты трения. Процесс спекания облегчает и такое свойство ультрадисперсных твердых частиц, как понижение температуры плавления по сравнению с массивными образцами (говорят, например, что малые металлические частицы подплавляют сами себя без какой либо передачи теплоты). О необычных физических свойствах таких малых частиц можно прочесть, например, в монографии Морохова и др. (1984). Известно, что взрыв не приводит к образованию очень мелких частиц, несмотря на его огромную энергию. Причина заключается в том, что большая часть энергии взрыва расходуется на приведение частиц в движение, но не их измельчение.

Частицы многих пылей и тонкодисперсных порошков легко агрегируют. Большинство взвешенных частиц в облаке пыли представляют собой бесформенные агрегаты, если не предпринимаются специальные меры для предотвращения этого. Причина – возникновение и проявление так называемых *адгезионных сил*, первопричиной которых является действие сил Лондона – Ван-дер-Ваальса (слабых притягивающих сил некулоновской природы). Рассмотрим пример, показывающий, что *адгезия* между двумя малыми частицами (содержащими, естественно, миллионы молекул или атомов) может иметь заметную величину.

Пусть имеются два твердых шарика с диаметрами d_1 и d_2 . Адгезионная сила притяжения между ними может быть рассчитана по формуле Лифшица (1954):

$$F_{ad.} \approx A \cdot \frac{1}{x^2} \cdot \frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}, \quad (5.5)$$

где x - величина зазора между шариками (который всегда существует в реальности), $A \approx 10^{-19}$ Дж – так называемая константа Гамакера. Пусть $d_1 = d_2 = 0,5$ мкм; $x = 5 \text{ \AA} = 0,0005$ мкм, тогда $F_{ad.} \approx 10^{-9}$ Н. На практике это совсем не малая величина, так как если величина зазора $x = const$, то $F_{ad.} \sim d$; силы же, стремящиеся разъединить частицы могут быть объемными ($\sim d^3$), либо поверхностными (аэродинамические силы, $\sim d^2$). Очевидно, что для реально малых зазоров они не конкурентоспособны по сравнению с адгезионными силами. Отсюда следует, что мелкие частицы гораздо труднее отделить друг от друга, нежели крупные.

Примером очень эффективного использования адгезионных сил являются композиционные материалы (композиты), получаемые прессованием под высоким давлением (так называемая «холодная сварка»). Если мелкие частицы покрыты пленкой жидкости, то возникают дополнительные капиллярные силы. Снижают действие адгезионных сил в порошках либо гидрофобными покрытиями частиц, либо их униполярной электрической зарядкой.

Весьма часто при испытании фильтров, тестировании новых приборов для отбора проб, в исследованиях пневмокониозов необходимо создавать искусственное запыление воздуха. Для этого используются весьма хитроумные устройства – так называемые питатели пыли. Пыли вначале прессуют в сухие и чистые порошковые брикеты, а частицы в них легко перевести в аэрозольное состояние путем соскребывания очень тонкого слоя с поверхности брикета в воздушном потоке. На рис. 5.12 представлен так называемый питатель пыли Райта. Это своего рода генератор аэрозолей с твердой дисперсной фазой (диспергатор порошков). На рис. 5.13 представлен другой генератор аэрозолей с твердой дисперсной фазой, построенный на принципе исполь-

зования псевдооживленного слоя, состоящего из воздуха и пыли высокой массовой концентрации.

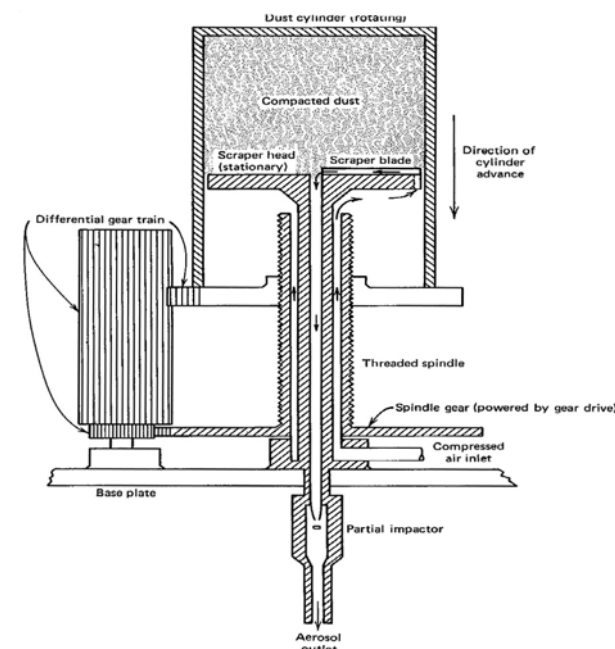


Рис. 5.12. Питатель пыли Райта. Нож скрепера снимает тонкий слой спрессованной пыли в верхнем вращающемся цилиндре, которая затем увлекается потоком сжатого воздуха от компрессора и выводится в нижней части устройства

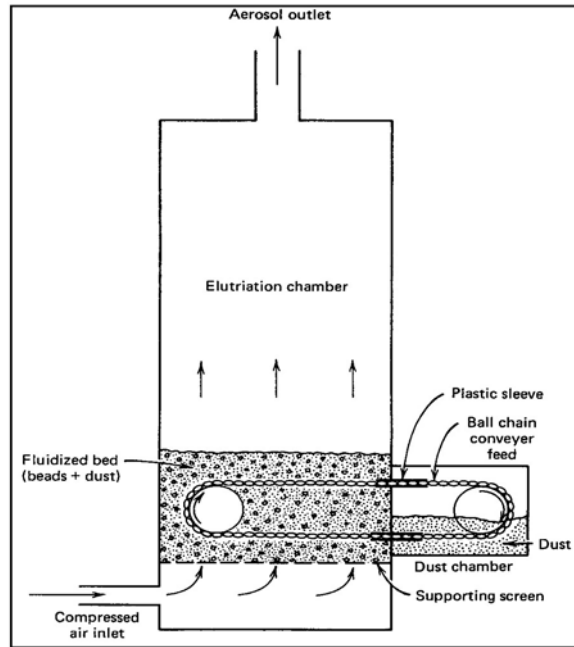


Рис. 5.13. Схема генератора аэрозолей с твердой дисперсной фазой при использовании псевдоожиженного слоя и последующей сепарации частиц по их размерам

Образование почвенного аэрозоля – явление сальтации частиц. Очень интересным и неожиданным проявлением особенностей перехода частиц почвы в аэрозольное состояние является процесс *сальтации* частиц почвенно-эрозионного аэрозоля. Начальная стадия изучения этой проблемы освещена в монографии Фукса (1955).

Известно, что почвенные частицы попадают в атмосферу Земли в результате процесса ветровой эрозии. Рассмотрим поведение крупинки эффективного диаметра d и плотности ρ , выступающих над самым верхним слоем почвы и подверженных действию турбулизированного приповерхностного потока воздуха (рис. 5.12). Каждая такая крупинка испытывает три типа давления газа:

- 1) положительное давление p_1 с наветренной стороны, действующей на частицу со стороны ветра (ветровое давление, $\sim v^2$), которое инициирует перемещение почвенной частицы;
- 2) отрицательное давление с подветренной стороны p_2 (вязкостное давление, являющееся функцией вязкости и плотности газа и первой степени скорости ветра v);
- 3) статическое отрицательное давление p_3 , действующее на крупинку сверху и вызванное известным эффектом Бернулли; оно создает эффект поднятия частицы вверх (здесь эффект Бернулли проявляется так: при увеличении скорости движения газа, обтекающего тело сверху, давление в вертикальном направлении понижается).

Обозначим результирующую силу, действующую на крупинку от давлений p_1 и p_2 через \vec{F}_c , а результирующую силу от давления p_3 и силы тяжести через \vec{L}_c . Полная результирующая сила \vec{F} приподнимает крупинку почвы под действием ветра.

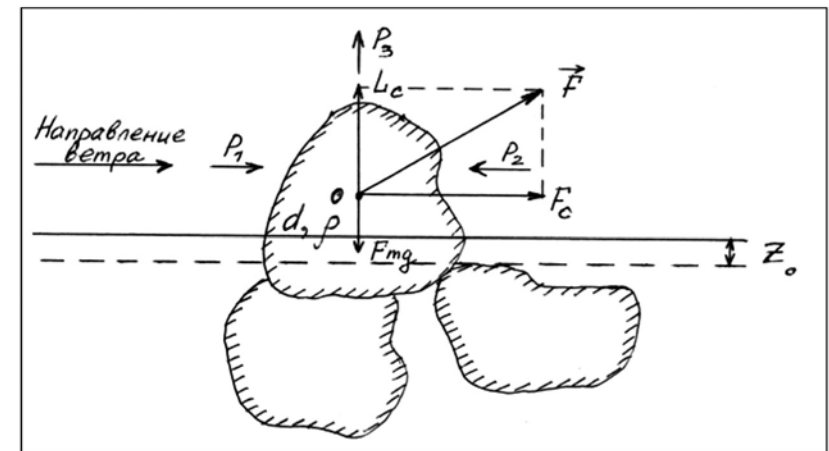


Рис. 5.14. Схематическое изображение сил, действующих на частицу почвы при ветровой эрозии: 0 – центр масс; Z_0 – средний уровень неровностей почвы (Кондратьев и Поздняков, 1981)

Поведение приподнятой почвенной крупинки в дальнейшем зависит от вертикального профиля приземного ветра, поскольку именно он определяет изменение сил \vec{F}_c и \vec{L}_c с высотой. В приземном слое ветра непосредственно над поверхностью со средним уровнем неровностей Z_0 , начиная с некоторого уровня $Z_0 + k$, называемого уровнем аэродинамической шероховатости, где скорость ветра равна нулю, вертикальный профиль скорости ветра имеет экспоненциальный характер, описываемый формулой Кармана:

$$v_z \approx 5,75 v_* \lg \frac{z}{k},$$

где v_* - так называемый индекс градиента скорости. Отсюда следует, что с набором высоты сила \vec{F}_c должна расти (скорость ветра с высотой увеличивается), а подъемная сила \vec{L}_c - уменьшаться (она пренебрежимо мала уже на высоте, равной нескольким диаметрам крупинки). Частица, пролетев под действием силы \vec{F} некоторое расстояние, ударяется о поверхность. При падении крупинка обычно движется под углом 9-12° к поверхности, испытывая *квазиупругое* столкновение с другими крупинками. После чего она вновь резко поднимается в воздух на высоту, значительно превышающую первоначальную. Это, в свою очередь, приводит к увеличению ее кинетической энергии за счет возрастания силы \vec{F}_c с высотой и, следовательно, к увеличению силы удара при следующем приземлении.

Такой «прыжковый» характер движения почвенных частиц получил название *сальтации* (англ. *saltation* – скачок, прыжок). Все усиливающиеся удары сальтирующей частицы по мере ее перемещения в направлении ветра вызывают движение частиц более крупных и более мелких, чем она сама. Они также вовлекаются в прыжковые движения по направлению потока ветра.

Известно, что вертикальные скорости турбулизированных потоков в реальной атмосфере превышают 1,5 м/с, что оказывается достаточным, чтобы поднять частицу неопределенно большую высоту, где ее дальнейшее движение будет определяться атмосферной циркуляцией. Пороговая скорость ветра, вызывающего

сальтацию начально покоящихся частиц, должна быть пропорциональна их массе и размерам:

$$v_t = a \sqrt{(\rho' / \rho_g) g d},$$

где ρ' - плотность утопленной части выступающей почвенной частицы; ρ_g - плотность приповерхностного воздуха; a - эмпирический коэффициент, величина которого характеризует эрозионную способность почвы. Экспериментально установлено, что этот коэффициент является функцией распределения по размерам частиц поверхностного слоя почвы, степени его шероховатости и от целого ряда метеорологических факторов. Экспериментальные данные для пороговой скорости ветра v_t , имеющие ярко выраженный минимум для определенных размеров почвенных частиц, приведены на рис. 5.15.

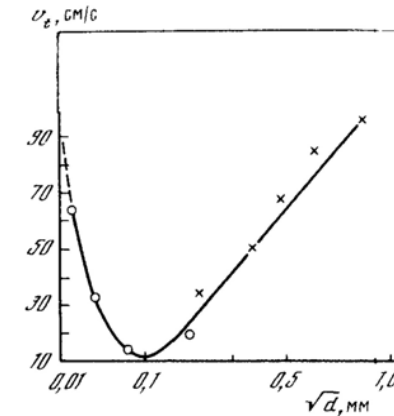


Рис. 5.15. Зависимость пороговой скорости ветра при сальтации от эквивалентного диаметра эрозионных частиц почвы (Кондратьев и Поздняков, 1981)

В монографии Фукса (1955) приведены результаты экспериментального исследования сальтации частиц песка и различных почв в аэродинамических трубах.

При скорости потока воздуха выше критической большая часть песчинок передвигается по трубе путем прыжков (их траек-

тории представлены на рис.5.16). Песчинки прыгают практически вертикально вверх, приобретают в воздушном потоке значительную горизонтальную скорость и падают на поверхность под очень острым углом к горизонтالي. Высота прыжков достигает нескольких десятков сантиметров. При ударе падающих песчинок о поверхность песка в ней образуются небольшие углубления. Песчинки иногда рикошетируют от поверхности, повторяя свой прыжок, иногда зарываются в песок и передают свой импульс другим песчинкам, которые начинают перекачиваться или, в свою очередь, подсакивают вверх. Таким образом, процесс переноса песка носит характер «цепной реакции». Многие прыгающие частицы вращаются с большой скоростью (200-1000 оборотов в секунду), что указывает на то, что перед прыжком они катились по поверхности. Крупные частицы обычно перекачиваются по поверхности, не испытывая прыжков, а самые крупные из них (размером более 1 мм) вообще остаются неподвижными. Самая тонкая фракция частиц испытывает эффективную сальтацию и переходит, в конечном счете, в аэрозольное состояние.

Движение песчинок всегда начинается в хвостовой части трубы и распространяется навстречу потоку. По-видимому, это связано с постепенным развитием турбулентности в потоке воздуха по мере его движения по трубе.

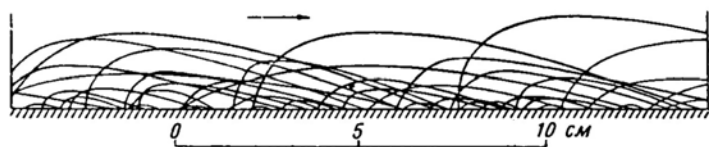


Рис. 5.16. Экспериментально определенные траектории прыгающих частиц при сальтации песка в аэродинамической трубе (Фукс, 1955)

Вопросы по лекции

1. Согласуется ли общепринятое утверждение о двух принципиально различных способах образования аэрозолей (конденсационном и диспергационном) с известными данными для атмо-

сферного аэрозоля (в частности, с классификационной схемой Уитби)?

2. В чем заключается универсальность представлений о физических механизмах диспергации жидкости при различных формах ее проявления?

3. Каковы физические причины возникновения неустойчивой формы жидкости на первоначальной стадии развития процесса?

4. Какой физический механизм действует на заключительной стадии образования капельного аэрозоля при диспергации жидкости?

5. Какой из способов распыления жидкостей – пневматический или гидравлический – энергетически более выгоден и почему?

6. Какой физический механизм лежит в основе метода распыления жидкости ультразвуком? В каких еще методах распыления жидкости также проявляется данный механизм?

7. Что такое спрэй? Каково место данного типа аэрозоля в классификационных схемах (это новый тип аэрозоля или его можно отнести к уже известным)?

8. Какова роль пропеллента в диспергации жидкостей в аэрозольных баллончиках? Какие вещества и с какими теплофизическими характеристиками для этого используются?

9. Что означает повсеместно используемое предупреждение «Ozone friendly» на корпусе аэрозольного баллончика?

10. Каковы основные физические механизмы образования частиц морского (океанического) аэрозоля? Какова генетическая взаимосвязь данных частиц и атмосферных ядер конденсации?

11. К каким физическим следствиям приводит действие адгезионных сил при диспергации твердых тел?

12. В чем заключается необычность теплофизических характеристик частиц твердых ультрадисперсных аэрозолей (особенно металлов)?

13. В чем принципиальная разница терминов «пыль», «осадок пыли» и «порошок»? Как производится искусственное запыление воздуха?

14. Каковы механизмы и стадии развития процесса сальтации частиц почвенного аэрозоля?

15. Почему в «прыжках» частиц при сальтации они поднимаются все выше и выше от поверхности почвы? Откуда черпается энергия для развития подобного процесса?

16. Какую роль механизм сальтации частиц играет в процессе эрозии почвы? Как возможно предотвратить развитие данного негативного процесса?

17. Проанализируйте классификацию основных типов атмосферного аэрозоля и выделите те из них, которые образованы посредством диспергации жидкости или твердых тел.

Рекомендуемая литература

Подборка научных экспериментальных фотографий о различных типах и формах неустойчивости жидкости и распаде ее на капли представлена в книге:

Ван-Дайк М. Альбом течений жидкости и газа. М.: Мир, 1986.

О механизмах образования морского аэрозоля и явлении сальтации частиц почвенного аэрозоля смотри в книгах:

Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И., Поздняков Д.В. Атмосферный аэрозоль. Л.: Гидрометеиздат, 1983.

Кондратьев К.Я., Поздняков Д.В. Аэрозольные модели атмосферы. М.: Наука, 1981.

О физических свойствах малых частиц и вопросах их диспергации смотри в монографии:

Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.

ЛЕКЦИИ 7–8

ОБРАЗОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ:

ГОМОГЕННАЯ И ГЕТЕРОГЕННАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ПАРА
Конденсационный способ. – Гомогенная конденсация пара. – Термодинамическая теория Гиббса. – Классическая феноменологическая теория спонтанной конденсации в пересыщенном паре. – Гетерогенная конденсация пара.

Конденсационный способ

В этой лекции мы попытаемся проанализировать второй возможный путь образования аэрозолей – способ «от малого к большому» – конденсационный способ, в котором принято различать возможности *гомогенной конденсации* пересыщенных паров и *гетерогенной конденсации* на уже имеющихся зародышах – ядрах конденсации. Здесь уместна цитата из книги известных специалистов в этой области Петрянова-Соколова и Сутугина (1989): «Сам по себе процесс рождения новой фазы из газа представляет собой нечто таинственное. Какая сила заставляет молекулы, безмятежно летающие в пространстве, соединяться в рои-кластеры, вырастающие в капли?». Недаром известный физик Ф. Жолио-Кюри в 1936 г. назвал спонтанную конденсацию самым интересным аспектом науки вообще, а не только науки об аэрозолях.

Гомогенная конденсация пара

Степень пересыщения пара. Из термодинамики известно, что в состоянии термодинамического равновесия бинарная система жидкость–пар характеризуется таким макроскопическим параметром как давление насыщенного пара жидкости над плоской границей раздела фаз при фиксированной температуре $p_{\infty}(T)$. Данная характеристика системы микроскопически подразумевает динамическое равновесие между молекулами, сконденсировавшимися в жидкую фазу, и молекулами, равновесно испарившимися из жидкости. Отношение фактического давления к давлению насыщенного пара обычно называют *пересыщением*

$S = p(T)/p_{\infty}(T)$. Если величина $S > 1$, то говорят о пересыщении пара при температуре T , а при $S < 1$ – о недосыщении пара. В ряде случаев удобно оперировать величиной *относительного пересыщения* $S' = (p(T) - p_{\infty}(T))/p_{\infty}(T)$.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры можно оценить из термодинамического уравнения Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dp_{\infty}(T)}{dT} = \frac{L(T)}{T(V'' - V')}, \quad (7.1)$$

где V'', V' – молярные объемы пара и жидкости соответственно, а $L(T)$ – скрытая теплота фазового перехода при температуре T . Если считать, что пар является идеальным газом и пренебречь объемом жидкой фазы по сравнению с паровой фазой, то интегрирование уравнения (7.1) дает:

$$p_{\infty}(T) = \exp\left(C - \frac{L(T)}{RT}\right), \quad (7.2)$$

где константа C определяется химическим составом рассматриваемого вещества. На практике очень часто пользуются эмпирическим соотношением

$$p_{\infty}(T) = \exp\left(A - \frac{B}{C + T}\right), \quad (7.3)$$

причем параметры A, B, C табулированы для достаточно широкого класса веществ.

Уравнение Кельвина. Известно, что над выпуклой кривой границей раздела фаз равновесное давление пара будет больше, а над вогнутой – меньше, нежели над плоской границей раздела фаз. Таким образом, капля с ее криволинейной поверхностью не может находиться в равновесии с паром при давлении $p_{\infty}(T)$, т.е. в условиях насыщения при $S = 1$. Она будет необратимо испаряться при сохранении в окружающем пространстве условий насыщения. Если рассмотреть не идеализированную систему жидкость – собственный насыщенный пар, а более реальную систему жидкость – собственный пар – неконденсирующийся газ, то все вышесказанное будет справедливо, если ввести поня-

тие *парциального давления насыщенного пара*. Попробуем получить соотношение, соответствующее условию термодинамического равновесия системы капля – парогазовая смесь. При термодинамическом равновесии должно выполняться условие равенства химических потенциалов пара и жидкости:

$$\mu''(p, T) = \mu'(p, T).$$

Так как сжимаемость жидкости мала по сравнению с паром, то воспользуемся разложением μ' в ряд Тейлора вблизи состояния насыщения:

$$\mu'(p, T) \approx \mu'(p_{\infty}, T) + \left. \frac{\partial \mu'(p, T)}{\partial p} \right|_{p=p_{\infty}} \cdot (p - p_{\infty}).$$

Известно, что разница в давлениях внутри капли и в паровой фазе равна $p - p_{\infty} = 2\sigma/r$ (формула Лапласа), где σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, а r – радиус капли. Кроме того, $\partial \mu'/\partial p = V'/N_A$ (в правой части стоит удельный объем одной молекулы жидкости). Для плоской границы раздела фаз в условиях равновесия очевидно равенство

$$\mu''(p_{\infty}, T) = \mu'(p_{\infty}, T), \text{ тогда } \mu''(p, T) - \mu''(p_{\infty}, T) = \frac{2\sigma V'}{rN_A}.$$

Если насыщенный пар считать идеальным газом и вновь использовать соотношение $\partial \mu'/\partial p = V'/N_A$, то эту разность можно также переписать в виде:

$$\mu''(p, T) - \mu''(p_{\infty}, T) = kT \ln(p/p_{\infty}).$$

Окончательно получаем

$$p(T) \equiv p_r(T) = p_{\infty} \exp\left(\frac{2\sigma V'}{rkTN_A}\right) = p_{\infty} \exp\left(\frac{2\sigma M}{r\rho_{жс}RT}\right), \quad (7.4)$$

или, что эквивалентно,

$$\ln S = \ln \frac{p_r(T)}{p_{\infty}(T)} = \frac{2\sigma M}{r\rho_{жс}RT}, \quad (7.5)$$

где M – молярная масса вещества, R – универсальная газовая постоянная. Соотношения (7.4)-(7.5) носят название *уравнения Кельвина* (в литературе также часто встречается название *уравнение Томсона – Гиббса*). Данное термодинамическое уравнение определяет кривую равновесия системы капля–пар. Ввиду его

чрезвычайной важности для теории спонтанной конденсации оно многократно проверялось экспериментально. Было установлено, что для различных жидкостей в широком интервале температур оно справедливо в среднем для капелек с размерами $r \geq 0,005$ мкм.

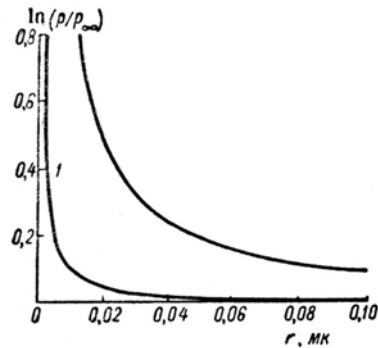


Рис. 7.1. Кривая равновесия капли и ее собственного пара по уравнению Кельвина при комнатной температуре: нижняя кривая – вода, верхняя – диоктилфталат. Выше кривой наблюдается конденсационный рост, ниже – испарение капли (Грин и Лейн, 1972)

Ввиду чрезвычайной важности и значимости уравнения Кельвина в теории гомогенной конденсации необходимо оценить пределы его применимости. Очевидно, что при $r \approx 0,005$ мкм (т.е. 50 \AA) становится проблематичным использование макроскопических термодинамических параметров σ , $\rho_{ж}$ и даже просто радиуса капли r . Дискуссия по этим вопросам продолжается не одно десятилетие, причем особое внимание в ней уделяется зависимости коэффициента поверхностного натяжения σ от радиуса кривизны r . Среди результатов в этой области отметим широко используемое уравнение Кирквуда–Баффа (1949) и уравнение Щербакова (50-е годы 20-го века). Современные данные, основанные на результатах компьютерного моделирования, позволяют с определенными оговорками утверждать, что и на таких малых масштабах у вещества уже начинают проявляться макроскопические свойства, что позволяет применять термодинамические методы анализа.

Таблица 7.1
Равновесные значения параметров в уравнении Кельвина
для капель воды при $T=300 \text{ K}$

r , мкм	P_r , мм рт. ст.	S
1,0	17,5	1,001
0,1	17,7	1,01
0,01	19,6	1,12
0,001	53	3,0
0,00078	70	4
0,00067	88	5*
0,00060	105	6
0,00056	122	7
0,00052	140	8

* Примечание: для спонтанной конденсации каплей воды из пересыщенного пара необходимо пересыщение $S_{кр} \approx 5$.

Термодинамическая теория Гиббса

Американскому физiku Дж. У. Гиббсу принадлежит авторство ряда принципиально важных для теории гомогенной конденсации результатов, полученных методами классической термодинамики. Рассмотрим постановку следующей идеализированной задачи. В чистом пересыщенном паре некоего вещества по каким-то причинам образовалась макроскопическая сферическая капелька жидкости того же вещества радиусом r , причем температура системы T поддерживалась в процессе постоянной. Рассчитаем изменение термодинамического потенциала Гиббса при протекании данного процесса:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (N_v g_v + N_l g_l + 4\pi r^2 \sigma)_2 - (N_l g_v)_1 =$$

$$N_l (g_l - g_v) + 4\pi r^2 \sigma = \left(\frac{4\pi r^3}{3v_l} \right) (g_l - g_v) + 4\pi r^2 \sigma, \quad (7.6)$$

где N_v – число молекул пара в системе; N_l – число молекул жидкости; $N_l = N_v + N_l$ – полное число молекул (первоначально только молекулы пара); g_v, g_l – потенциал Гиббса в расчете на одну молекулу в паровой и жидкой фазе соответственно; v_l –

удельный объем в расчете на одну молекулу жидкой фазы; σ - коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Так как $dG = Vdp - SdT$, то $dg = vdp - sdT$ (здесь v - объем в расчете на одну молекулу), а при $T = \text{const}$ $dg = vdp$.

Тогда $d(g_l - g_v) = (v_l - v_v)dp \approx -v_v dp = -\frac{kT}{p} dp$ при пренебре-

жении удельным объемом жидкой фазы по сравнению с паровой и использовании для пара уравнения состояния идеального газа. Откуда $g_l - g_v = -kT \ln(p/p_\infty) = -kT \ln S$. Окончательно

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{kT}{v_l} \ln S + 4\pi r^2 \sigma = -\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{жс} \frac{RT}{M} \ln S + 4\pi r^2 \sigma, \quad (7.7)$$

где $\rho_{жс}$ - плотность жидкости при температуре T . Данный результат, полученный Гиббсом в 1895 г., указывает на существование энергетического (термодинамического) барьера при образовании капельки жидкости из собственного пересыщенного пара. Из рис. 7.2 видно, что при $S > 1$ (это обязательное и необходимое условие образования капельки) в зависимости ΔG от r существует так называемый критический радиус капельки-зародыша r^* , при преодолении которого капля способна к неограниченному росту при сохранении условий пересыщения пара.

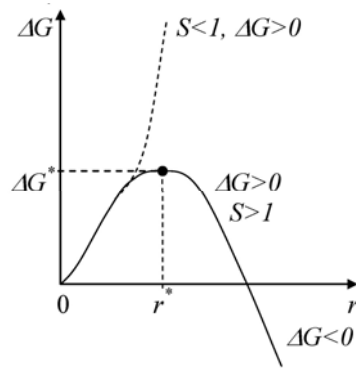


Рис. 7.2. Зависимость термодинамического потенциала Гиббса от радиуса капли-зародыша при различных значениях пересыщения пара

Значения радиуса критического зародыша r^* и числа молекул вещества в нем N_l^* определяются из условия экстремума (максимума) величины ΔG :

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r}\right)_{T,p} = 0, \quad r^* = \frac{2\sigma v_l}{kT \ln S}, \quad N_l^* = \frac{32}{3} \cdot \frac{\pi \sigma^3 v_l^2}{(kT \ln S)^3}. \quad (7.8)$$

Зародыши с $r < r^*$ абсолютно неустойчивы и должны распадаться на молекулы пара, а при $r > r^*$ (формально достаточно добавки в зародыш одной молекулы жидкой фазы) способны к неограниченному конденсационному росту. Очевидно, что из термодинамической теории Гиббса как логическое ее следствие вытекает уравнение Кельвина

$$p(T) = p_\infty \exp\left(\frac{2\sigma M}{r \rho_{жс} RT}\right),$$

а также еще один чрезвычайно важный результат – оценка работы, необходимой для изотермического образования критического зародыша:

$$W \equiv \Delta G_{\max} = \frac{16}{3} \pi \sigma^3 \left(\frac{v_l}{kT \ln S}\right)^2 = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma. \quad (7.9)$$

Таким образом, работу, затраченную на образование критического зародыша, можно представить в виде суммы двух работ: отрицательной работы (работы внешних сил) по переносу молекул из паровой фазы в жидкую и положительной работы (работы самой системы) по образованию поверхности новой фазы. Суммарная работа равна одной третьей свободной энергии поверхности образовавшейся капли.

Таблица 7.2

Критический радиус r^* и критическое число молекул в капле N_l^*
для воды по термодинамической теории Гиббса

Пересыщение S	$T = 273K$		$T = 298K$	
	$r^*, \text{\AA}$	N_l^*	$r^*, \text{\AA}$	N_l^*
1	∞	∞	∞	∞
2	17,3	726	15,1	482
3	10,9	182	9,5	121
4	8,7	91	7,6	60
5	7,5	58	6,5	39

Таблица 7.3

Равновесное давление пара над каплей чистой воды при $T = 298 K$
по теории Гиббса

$r, \text{мкм}$	0,50	0,25	0,050	0,025	0,0050	0,0025
Относительное пересыщение S'	0,0021	0,0042	0,021	0,043	0,23	0,52

Таблица 7.4

Расчетные и экспериментальные значения критических пересыщений
для различных паров (Грин и Лейн, 1972)

Вещество	$T, ^\circ\text{C}$	$M, \text{г/моль}$	$\rho_{\text{ж}}, \text{г/см}^3$	$\sigma, \text{дин/см}$	$S^* = p^*/p_\infty$	
					теория	эксперимент
Вода	264	18	1,00	77,0	4,85	4,85
Метиловый спирт	270	32	0,81	24,8	1,84	3,20
Этиловый спирт	273	46	0,81	24,0	2,30	2,34
Пропиловый спирт	270	60	0,82	25,4	3,20	3,05
Изопропиловый спирт	265	60	0,81	23,1	2,90	2,80
Бутиловый спирт	270	74	0,83	26,1	4,50	4,60
Нитрометан	252	61	1,20	40,6	6,25	6,05
Этилацетат	240	88	0,94	30,8	11,0	12,3

Классическая феноменологическая теория гомогенной конденсации

История развития теории. Итак, Гиббсом в самом конце 19-го века было показано существование энергетического барьера при образовании новой жидкокапельной фазы в пересыщенном паре, однако термодинамический подход не позволяет предложить микроскопического механизма преодоления этого барьера. Более того, статистическая механика предсказывает, что в состоянии термодинамического равновесия согласно распределению Больцмана должно выполняться условие

$$N_l = N_g \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (7.10)$$

где N_l имеет смысл числа молекул жидкости в кластере-зародыше. Но чем больше величина ΔG , тем меньше статистический вес такой системы, а при критическом (и максимальном) значении ΔG^* статистический вес такого кластера вообще исче-

зающе мал. Таким образом, для образования критического зародыша необходима сборка из молекул пара достаточно большого кластера (см. табл. 7.2), но статистическая механика предсказывает его крайнюю неустойчивость – он должен распасться на молекулы пара. Таким образом, *гомофазное флуктуационное* зарождение критических зародышей жидкой фазы кажется невероятным.

Данная ситуация побудила известного советского физика Я.И. Френкеля в 1944 г. высказать гипотезу о существовании другого типа флуктуаций – так называемых *гетерофазных флуктуаций*. Суть его рассуждений, изложенных в известной монографии «Кинетическая теория жидкостей» (1944), следующая. Согласно общим принципам статистической механики, даже в термодинамически устойчивой системе должны происходить флуктуации, т.е. местные и преходящие отклонения от нормального состояния, которые приводят систему в состояния с большим термодинамическим потенциалом, т.е. менее вероятные. В обычной статистической теории однородных молекулярных систем рассматриваются небольшие флуктуации плотности, лежащие в пределах, совместимых с сохранением данного агрегатного состояния системы. Это так называемые гомофазные флуктуации. Наряду с ними существуют и такие флуктуации плотности, которые выходят за пределы, совместимые с исходным агрегатным состоянием системы, т.е. соответствуют образованию зародышей другой фазы вещества (например, капелек жидкости в паре или пузырьков пара в жидкости). Подобные флуктуации назовем гетерофазными. Таким образом, принципиально возможно образование жидкой фазы в объеме пересыщенного пара (а не только на ограждающих поверхностях и стенках сосуда). К сожалению, только введением новой гипотезы и соответствующей новой терминологии проблема разрешена быть не может.

В 1926 г. были опубликованы результаты теории немецких ученых Фольмера и Вебера, которые в рамках методов статистической термодинамики впервые проанализировали проблему гомогенной нуклеации в достаточно общей (хотя и модельной) постановке. Рассматривается обратимый процесс образования жидкой капельки в объеме пара с заданным пересыщением S .

Выбирается термодинамический путь, по которому необходимое количество пара расширяется от давления p до давления p_∞ ; пар конденсируется в жидкость с плоской границей раздела при $T = \text{const}$, из которой потом и образуется капля; вычисляется минимальная работа W образования капли в таком процессе (данный этап анализа фактически сводится к известным термодинамическим результатам Гиббса). Вычисленная работа полагается равной энергии активации в распределении Больцмана, на основе чего вычисляется так называемая скорость нуклеации J – число критических зародышей с радиусом r^* , образующихся в пересыщенном паре в единице его объема за единицу времени:

$$J \propto K \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = K \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (7.11)$$

Данный подход развивался далее другими авторами с целью достижения большей физико-математической строгости в постановке задачи и получаемых результатах. В частности, Сциллардом и Фаркашем в 1927 г. была предложена так называемая модель *мономолекулярной конденсации*, сыгравшая важную роль в развитии теории. Данная микроскопическая модель предполагает, что пересыщенный пар можно представить как динамическую систему, состоящую из мономеров (молекул пара) и молекулярных агрегатов – кластеров, так называемых i -меров. Эти агрегаты растут или уменьшаются в размерах только за счет присоединения или отсоединения единичных молекул пара – мономеров. Изменение размеров агрегатов за счет коагуляции и распада i -меров запрещено. Изменение числовой концентрации мономеров в ходе процесса нуклеации пренебрежимо мало, а сам процесс протекает в изотермических условиях. Несомненно, что при малом отклонении от состояния термодинамического равновесия (т.е. в квазиравновесных условиях) такая модель представляется достаточно корректной и приемлемой.

В 1935 г. немецкие физики Беккер и Дёринг предложили свой, весьма строгий и последовательный вариант постановки задачи. Его основные особенности заключались в следующем: рассматривался изолированный сосуд с пересыщенным паром, в котором и образуются критические зародыши. Они немедленно

удаляются из системы при достижении условия $r \geq r^*$, а изменение полной массы вещества в сосуде компенсируется вводом эквивалентного количества молекул пара. Термодинамические параметры системы контролируются и фиксированы: $p = const, T = const, S = const$. Таким образом, налицо стационарная квазиравновесная постановка задачи. Данные результаты на сегодняшний день считаются классическими.

Наконец, советские физики Зельдович (1942) и Френкель (1944) фактически завершили этап создания данной классической феноменологической теории. Они сумели корректно расширить применимость результатов Беккера и Дёринга на случай малого, но конечного отклонения концентрации критических зародышей от их равновесного значения, предсказываемого распределением Больцмана (7.11).

Основные результаты теории. Если посмотреть на математические цели развиваемой теории с общей точки зрения, то становится ясным, что речь идет о попытках разных авторов получить те или иные приближенные решения так называемого *кинетического уравнения для скорости нуклеации* (оно носит и другие названия, например «уравнение для заселенности уровней»). Попробуем феноменологически сформулировать его, не ограничиваясь использованием модели мономолекулярной конденсации Сцилларда–Фаркаша:

$$J(g, t) \equiv \frac{dn_g}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \beta_{ij} \gamma_{ij} n_i n_j - \sum_{i,j} \alpha_{ij}^g n_g + \sum_k \alpha_{gk} n_{g+k} - \sum_k \beta_{kg} \gamma_{kg} n_k n_g \quad (7.12)$$

где n_g - числовая концентрация кластеров из g мономеров; t - время; $\beta_{ij}, \gamma_{ij}, \alpha_{ij}^g, \alpha_{gk}, \beta_{kg}, \gamma_{kg}$ - вероятности кинетических процессов, которые должны быть получены из решения отдельных элементарных задач о тех или иных процессах с кластерами. Первое слагаемое в правой части уравнения учитывает образование кластера нужного размера из g мономеров за счет столкновения кластеров размерами i и j ; второе слагаемое - распад рассматриваемого кластера на кластеры размерами i и j ; третье

- испарение кластера размером k из кластера размером $g+k$; четвертое - столкновения кластеров размерами k и g и уход вследствие этого из системы кластеров размером g . По-видимому, в уравнении (7.12) учтены все возможные процессы, приводящие к изменению концентрации кластеров размером g . По умолчанию будем предполагать, что речь идет о кластерах критических размеров r^* . Все вышеперечисленные авторы классической феноменологической теории фактически решали упрощенное кинетическое уравнение, в котором пренебрегалось целым рядом процессов как маловероятных или слишком трудных для корректного включения в теорию. Оно отвечало кинетической схеме модели мономолекулярной конденсации:

$$J(g, t) \equiv \frac{dn_g}{dt} = v(g-1)n(g-1, t) + v(g+1)n(g+1, t), \quad (7.13)$$

где $v(g-1)$ - частота столкновений мономеров с кластером размером $g-1$; $v(g+1)$ - частота испарения мономеров из кластера размером $g+1$. Отметим, что уравнение (7.13) - это уравнение марковского процесса, так как частоты полагались не зависящими от времени, т.е. от стадии процесса. Техника решения упрощенного кинетического уравнения (7.13) рассмотрена, в частности, в обзоре Лушников и Сутугина (1976). Здесь только заметим, что хотя кинетические уравнения (7.12)-(7.13) принципиально нестационарные (т.е. описывают временную эволюцию концентрации критических зародышей), фактически все авторы рассматривают стационарную ситуацию вблизи равновесия критических зародышей и пересыщенного пара, т.е. полагают $n_g \approx const$.

Основным результатом рассматриваемой теории является выражение для скорости гомогенной нуклеации в пересыщенном паре, которое может быть представлено в форме:

$$J = S_{нов}^* \cdot \omega \cdot n(g^*) \cdot Z, \quad (7.14)$$

где $S_{нов}^* = 4\pi r^2$, $\omega = \alpha_{конд} p^* / \sqrt{2\pi m k T}$, $n(g^*) = K \exp(-\Delta G^*/kT)$

$Z = \sqrt{6\pi g^* / \ln S^*}$, $\alpha_{конд}$ - феноменологический коэффициент

конденсации молекул пара на поверхности критического зародыша, m - масса молекулы пара. Этот результат зачастую представляют также в следующем виде:

$$J = 2 \cdot \left(\frac{\alpha_{\text{конд}} P}{\sqrt{2\pi m k T}} \right) \cdot v_l^{2/3} \cdot \sqrt{\frac{\sigma v_l^{2/3}}{k T}} \cdot N_v \exp \left(- \frac{16\pi\sigma^3 v_l^2}{3(kT)^3 (\ln S)^2} \right). \quad (7.15)$$

Первый сомножитель в уравнении (7.15) трактуют как потоков мономеров на каплю-зародыш; второй – площадь поверхности зародыша; третий представляет собой отношение поверхностной энергии зародыша к его тепловой энергии; четвертый – равновесное число критических зародышей в паре. Очевидна необычно сильная зависимость скорости нуклеации от определяющих параметров – пересыщения и коэффициента поверхностного натяжения.

Таким образом, для расчетов по уравнениям (7.14)–(7.15) необходимо задаться значениями феноменологических параметров теории (коэффициентов поверхностного натяжения и конденсации молекул пара на поверхности кластера, например) и последовательно вычислить ряд входящих в них величин, начиная с пересыщения S . В таблице 7.5 представлены результаты расчетов, а на рис. 7.3 показаны типичные зависимости скорости нуклеации от пересыщения S для паров воды, полученные по данной классической теории.

Таблица 7.6

Скорость гомогенной нуклеации как функция пересыщения S
для воды при $T = 293\text{ K}$

S	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2
$J, \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$	0,00012	1	120	10^4	$4 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^6$

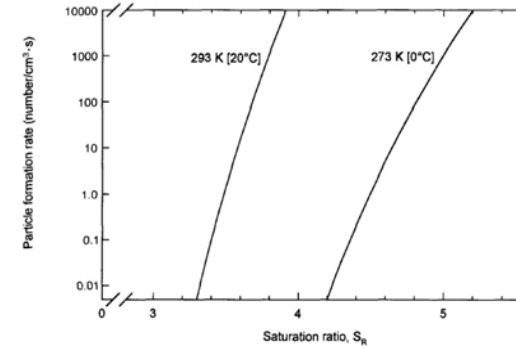


Рис. 7.3. Типичная форма представления результатов теории для скорости гомогенной нуклеации в зависимости от пересыщения S для паров воды при $T = 293\text{ K}$ и $T = 273\text{ K}$ (Hinds, 1999)

Большой интерес представляет сопоставление результатов классической теории с экспериментом. На рис. 7.5 представлено отношение теоретических и экспериментальных значений для скорости нуклеации паров толуола C_7H_8 при различных температурах. Очевидно, что классическая теория гомогенной нуклеации дает сильно заниженные значения J по сравнению с экспериментом, что побуждало и побуждает многих авторов пересматривать ее результаты и искать новые теоретические подходы к решению проблемы. Расчеты по одной из таких альтернативных теорий, исправляющей некоторые очевидные неточности классической теории, представлены на рисунке 7.4.

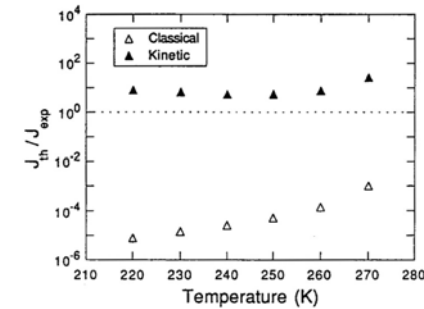


Рис. 7.4. Сопоставление теоретических и экспериментальных значений для скорости гомогенной нуклеации паров толуола при различных температурах (Girshick and Chiu, 1990)

Одним из наиболее достоверных и плодотворных методов экспериментального исследования процессов гомогенной нуклеации в условиях, близких к равновесным, является метод *термодиффузионной камеры* (рис. 7.5).

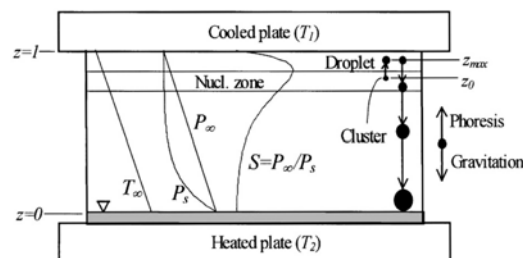


Рис. 7.5. Схема динамического поведения капелек, образовавшихся из критических зародышей, в объеме стационарной термодиффузионной камеры (Bakanov et al, 2001)

Камера обычно представляет собой цилиндр большого диаметра и достаточной высоты, нижняя пластина которого покрыта тонким слоем исследуемой жидкости и нагрета до температуры T_2 , большей, чем температура T_1 верхней пластины. Помимо собственного пара жидкости в объеме камеры обычно находится и неконденсирующийся газ при контролируемом полном давлении парогазовой смеси. После выхода камеры на стационарный режим (что может занимать по времени несколько суток), в ней устанавливаются постоянные градиенты температуры и концентрации компонентов смеси, и в зоне нуклеации вблизи верхней пластины (в зоне максимального пересыщения пара вблизи z_0) начинается спонтанное образование критических зародышей. Они малы по размерам (см. табл. 7.3) и практически невозможны для наблюдения и подсчета по методикам рассеяния света. Но в дальнейшем они способны к конденсационному росту при наличии пересыщения пара (рис. 7.2), к форе́тическим движениям в полях градиентов температуры и концентрации, а также к осаждению в поле силы тяжести. Наблюдая и фиксируя число таких достаточно больших по размерам капель, принципиально возможно из таких измерений извлечь и значения скорости го-

могенной нуклеации. Для этого, конечно же, необходимо иметь детальную физико-математическую модель основных процессов, происходящих в объеме термодиффузионной камеры. Данный метод позволяет получить наиболее надежные и достоверные данные по скорости нуклеации, пригодные для сравнения с теорией.

В целом же при экспериментальном изучении спонтанного зародышеобразования наиболее часто используются следующие методы создания пересыщения пара:

1) метод камеры Вильсона; 2) метод проточной или стационарной термодиффузионной камеры; 3) турбулентное смешение разнотемпературных потоков пара и газа; 4) создание пересыщения в ламинарном потоке; 5) адиабатическое расширение в сверхзвуковом сопле. Последние два метода используются при изучении гомогенной нуклеации при высоких скоростях зародышеобразования ($J \approx 10^{20} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ и выше), а первые три – при низких и умеренных скоростях ($J \approx 10^4 \div 10^{15} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$).

Дальнейшее развитие теории гомогенной нуклеации. Итак, в 30–40 годы 20-го века была создана классическая феноменологическая теория гомогенной нуклеации в пересыщенном паре (ее также часто называют теорией Беккера–Дёринга–Френкеля–Зельдовича по фамилиям исследователей, внесших наиболее весомый вклад в ее создание). Несомненно, что она подтвердила принципиальную возможность образования новой жидкокапельной фазы из пересыщенного пара, что было невозможно понять, основываясь только на представлениях равновесной статистической механики. Эксперименты качественно подтверждали предсказываемые закономерности, однако количественные расхождения были чрезмерно велики. Ввиду большой практической значимости рассматриваемой проблемы (технологические приложения требовали корректных предсказаний скорости нуклеации в различных процессах), предпринимались многочисленные попытки устранения возникших противоречий, смысл которых был понят достаточно недавно.

Здесь уместно процитировать введение из обзора Петрянова-Соколова и Сутугина (1989): «В 30-е годы завершилось

оформление теории образования дисперсной фазы в пересыщенном паре, основы которой были заложены Гиббсом, Фольмером, и затем доведены Беккером и Дёрингом до формы, которая многим исследователям показалась допускающей сопоставление с экспериментом. Несколько позже Френкель в свое время подчеркивал чисто качественный характер классической теории, но это не остановило ни многочисленных экспериментаторов, ни специалистов по применению математического формализма, стремившихся внести усовершенствования в теорию, не задумываясь ни о ее соответствии реальным экспериментальным объектам, ни о чувствительности расчетных параметров к всевозможным поправкам. Создатели классической теории нуклеации отдавали себе отчет в существовании таких теоретически неразрешимых (по крайней мере до самого последнего времени) трудностей, как сложность идентификации статистико-механических параметров с термодинамическими, выражаемыми через феноменологические, как сложность размерных эффектов этих последних величин».

Попытаемся перечислить основные направления развития теории гомогенной нуклеации после классического периода:

1. Развитие статистических теорий гомогенной нуклеации, предполагающих широкое использование представлений и методов физики малых агрегатов–кластеров, что снимает трудности феноменологического характера при описании процесса;

2. Лоте и Паунд (1962) предложили радикально пересмотреть термодинамические результаты Гиббса, являющиеся составной частью классической теории. Предложенная ими иная термодинамическая схема расчета работы по образованию критических зародышей увеличивает расчетные значения скорости нуклеации в $10^{17} \div 10^{18}$ раз. В настоящее время у этой теории осталось довольно мало сторонников и последователей.

3. Развитие варианта теории на основе методов термодинамики необратимых процессов (группа авторов, 60-е годы 20-го века). Существенно новых результатов получено не было.

4. Понимание чрезвычайной сложности и многообразия процессов при гомогенной конденсации пересыщенных паров, необходимость новой классификации протекающих процессов и нахождения в ней места классической теории, попытка форму-

лировки в целом новой физико-математической модели явления (неизотермичность процессов, явление истощения пара, волновой характер процесса нуклеации, учет до- и закритических кластеров, «быстрая» и «медленная» нуклеация, роль коагуляции в процессах нуклеации и т.д.).

Таким образом, в настоящее время можно констатировать, что результаты классической феноменологической теории можно рассматривать как частный случай описания явления в целом – *они удовлетворительно описывают процесс медленной нуклеации в практически стационарных квазиравновесных условиях.*

Гетерогенная конденсация пара

Условия, необходимые для гетерогенной конденсации. Расчеты показывают, что спонтанная нуклеация водяного пара при обычных температурах возможна только при $S \approx 5$, что совершенно нереально для земных атмосферных условий. Но также известно, что уже при относительной влажности в 30% в атмосфере начинается образование жидкокапельного водного аэрозоля. Причиной данного процесса является наличие в атмосфере так называемых *ядер конденсации*, а процесс образования на них как на уже готовых зародышах капелек воды связан с *гетерогенной конденсацией паров*.

Теория гетерогенной нуклеации имеет большую и интересную историю развития. В ней также можно выделить стадии термодинамического и статистического анализа, но она сложнее и многограннее теории гомогенной нуклеации, так как в ней приходится учитывать разнообразные физико-химические и электрические свойства ядер конденсации, являющихся уже готовой заправкой для конденсационного процесса. Полезный обзор результатов (в особенности для так называемых смачиваемых растворимых ядер) имеется в статье Куни и др. (2001) и в учебном пособии Щекина и др. (2002).

Как и в случае гомогенной конденсации, для начала процесса гетерогенной конденсации требуется *пересыщение пара*, которое, однако, значительно меньше вследствие наличия уже готового зародыша – ядра конденсации. Если сконденсировавшиеся пары растворили ядро конденсации, то их давление над по-

верхностью капельки раствора будет меньше, нежели для чистой жидкости (Райт, 1936):

$$\frac{p_r}{p_\infty} = \exp\left(\frac{2\sigma M}{r\rho_{жс}RT}\right) - \frac{\delta p}{p}, \quad (7.16)$$

где $\delta p/p \propto CN$ согласно закону Рауля (здесь C - константа, определяемая химическим составом раствора, N - число молей растворенного вещества). Более строгое выражение имеет вид:

$$\frac{p_{rs}}{p_\infty} = \exp\left(\frac{2\sigma_s M_{жс}}{r\rho_s RT}\right) \left[1 + \frac{im_n M_{жс}}{M_n} \left(\frac{4\pi r^3 \rho_s}{3} - m_n\right)\right]^{-\rho_{жс}/\rho_s}, \quad (7.17)$$

где p_{rs} - равновесное давление пара растворяющей жидкости над капелькой раствора; p_∞ - давление ее равновесных паров над плоской поверхностью раздела фаз; индекс s относится к образовавшемуся раствору; индекс $жс$ - к чистой растворяющей жидкости; индекс n - к веществу растворенного ядра; m_n - масса растворенного вещества (ядра конденсации); i - так называемый фактор Вант-Гоффа, характеризующий степень диссоциации растворенного вещества; $M_{жс}$ и M_n - молярные массы растворяющей жидкости и вещества ядра соответственно. Изменение размера частиц-капелек в процессе растворения ядра смачивающей жидкостью, например водой, очень часто описывают простой и удобной эмпирической формулой Кастена:

$$r = r_0(1 - f)^{-\varepsilon}, \quad (7.18)$$

где f - относительная влажность паровоздушной смеси; r_0 - начальный радиус частицы; ε - эмпирический параметр, слабо зависящий от размера частиц, их химической природы и относительной влажности, для различных атмосферных аэрозолей принимают $0,180 \leq \varepsilon \leq 0,285$. Таким образом, равновесное давление пересыщенных паров жидкости над капелькой раствора меньше, чем вычисленное по формуле Кельвина для капельки чистой жидкости. Этот факт объясняет возможность конденсации паров воды на растворимых ядрах даже при относительно небольших пересыщениях в атмосфере, но отнюдь не исчерпывает все возможные варианты и типы гетерогенной конденсации.

Атмосферные ядра конденсации, их классификации. Различают следующие типы ядер конденсации в атмосферных условиях (Ивлев и Довгалюк, 1999):

- 1) гигроскопические частицы, растворяющиеся в воде;
- 2) смачиваемые, но не растворяющиеся частицы;
- 3) частично смачивающиеся частицы;
- 4) смешанные ядра.

Совершенно очевидно, что такое разнообразие условий и деталей гетерогенной конденсации подразумевает разработку нескольких различных теорий данного процесса. Кроме того возникает необходимость разработки теории гетерогенной нуклеации в бинарных и многокомпонентных парах, нуклеации на заряженных растворимых ядрах и т.д.

Образование капель на ядрах первого типа хорошо изучено экспериментально и теоретически. Это, в первую очередь, солевые частицы морского аэрозоля. Вначале на их обычно хорошо смачиваемой поверхности образуется пленка конденсата воды, затем идет растворение ядра и превращение частицы в каплю раствора. Для раствора NaCl, например, достаточно относительной влажности воздуха $f \geq 75\%$, чтобы начался интенсивный конденсационный рост капли (уже при $r \geq 0,5$ мкм давление паров над поверхностью капли практически не отличается от равновесного давления над плоской поверхностью). К нерастворимым смачиваемым ядрам относятся частицы почвы и горных пород, дымов, ряда органических веществ, микроорганизмы. Это в основном представители континентального атмосферного аэрозоля. Массовая концентрация их значительно больше, чем гигроскопических ядер. Содержание ядер третьего типа в атмосфере также велико (например, это частицы сажи и кремнезема). Смешанные ядра обычно представляют собой конгломераты мелких ядер различных типов. Такие частицы по своей способности к конденсационному росту похожи на гигроскопические частицы. По другой известной классификации ядер конденсации по размерам, предложенной Юнге, следует различать ядра Айткена ($0,001 \div 0,4$ мкм), большие ядра ($0,4 \div 2,0$ мкм) и гигантские ядра ($> 2,0$ мкм). Счетная концентрация ядер – величина, меняющаяся даже в приземном слое атмосферы в широких пределах. В сред-

нем можно считать, что на континентах их концентрация у земной поверхности составляет 10^4 см^{-3} , а в городах доходит до 10^5 см^{-3} . С высотой концентрация убывает примерно в 10 раз на каждые 2 км. Концентрация ядер в облаках оказывается значительно меньше, чем под облаком и выше его (этот факт обусловлен захватом каплями и кристаллами облака ядер конденсации, что подтверждается анализом облачных проб).

Ядра кристаллизации. Некоторые из аэрозольных частиц могут служить центрами кристаллизации переохлажденной воды. Экспериментально подтверждено, что в лабораторных условиях мелкие капельки ($r < 5 \text{ мкм}$) хорошо очищенной воды удается переохладить до -40°C . Такое состояние переохлаждения метастабильно и обусловлено отсутствием ядер кристаллизации. Считается поэтому, что устойчивость жидкокапельных облаков при $t < -15^\circ\text{C}$ говорит о малочисленности эффективных естественных ядер кристаллизации в атмосфере. До настоящего времени не решен принципиальный вопрос о строении таких частиц. Первоначально существовало мнение, что они должны быть изоморфны льду, но оно не подтвердилось (оказалось, что такими ядрами могут быть даже аморфные частицы). В последние годы была выдвинута гипотеза о том, что льдообразующие свойства зародышей определяются одновременно как подобием кристаллических решеток зародыша и льда, так и характером взаимодействия молекул воды с молекулами вещества зародыша. При этом обнаружили подходящие реагенты как среди неорганических, так и органических относительно дешевых химических соединений. В экспериментах в камере Вильсона обнаружился следующий интересный факт: ледяные кристаллы в облаке не могут образоваться без вмешательства жидкой фазы, а замерзание жидких капель начинается с твердого нерастворимого ядра кристаллизации. Особенно эффективно стимулируется замерзание переохлажденных капель введением в туман частиц AgI и PbI_2 .

Ионы как ядра конденсации. Если в паре по тем или иным причинам содержатся ионы, то необходима более низкая степень

пересыщения пара для процесса конденсации, чем в их отсутствие. Пусть капля захватила заряд величиной q , равномерно распределенный по ее поверхности. Заряд стремится разъединить молекулы в капле, увеличить ее поверхность и понизить давление пара, в то время как действие сил поверхностного натяжения противоположно. Произведем аналогично рассуждениям (7.6)-(7.7) расчет изменения термодинамического потенциала Гиббса для этого случая (Томсон, 1928):

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\text{жс}} \frac{RT}{M} \ln S + 4\pi r^2 \sigma - \frac{q^2}{2r} \cdot \frac{1}{\varepsilon_n}, \quad (7.19)$$

где ε_n - диэлектрическая проницаемость пара (система единиц CGSE). Уравнение Кельвина в этом случае приобретает вид:

$$\ln S = \frac{M}{\rho_{\text{жс}} RT} \left[\frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{8\pi r^4} \cdot \frac{1}{\varepsilon_n} \right]. \quad (7.20)$$

Если капля несет только один элементарный заряд, то формула несколько изменится (появится зависимость от электрических свойств жидкости-конденсата):

$$\ln S = \frac{M}{\rho_{\text{жс}} RT} \left[\frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{8\pi r^4} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{жс}}} \right) \right], \quad (7.21)$$

где $\varepsilon_{\text{жс}}$ - диэлектрическая проницаемость жидкости. При этом величины ε_n и $\varepsilon_{\text{жс}}$ могут значительно отличаться от значений, свойственных большим объемам жидкости и пара. Если предположить, что величина σ не зависит от размеров капель, то равновесные пересыщения могут быть представлены кривой 1 на рис. 7.7, где величина $\ln(p_r/p_\infty)$ имеет максимум при

$$r = \left[\frac{q^2}{4\pi\sigma} \left(\frac{1}{\varepsilon_n} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{жс}}} \right) \right]^{1/3}.$$

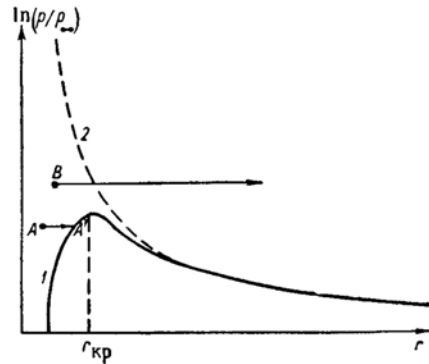


Рис. 7.6. Равновесное давление пара заряженных (1) и незаряженных (2) капелек. Точки на кривых 1 и 2 характеризуют равновесные состояния. Точки ниже кривой 1 соответствуют испарению капель. Капли, соответствующие точкам выше кривой 1 будут расти по одному из двух путей: $A \rightarrow A'$ - в точке A' рост капли остановится; от точки B - заряженная капля растет неограниченно, пока внешние факторы не снимут пересыщение пара (Грин и Лейн, 1972)

Экспериментально обнаружено, что для начала конденсационного роста капель на ионах разных знаков требуются разные пересыщения, чего не может объяснить теория Томсона (табл. 7.7).

Таблица 7.7

Критические пересыщения паров на ионах (Грин и Лейн, 1972)

Вещество	Молярная масса M , г/моль	ρ , г/см ³	σ , дин/см	p/p_∞		Знак иона
				теор.	эксп.	
Вода	18	1,00	76,5	4,46	4,14	—
Этиловый спирт	46	0,81	23,1	2,52	1,94	+
Метиловый спирт	32	0,81	24,7	2,07	2,95	+
Бензол	78	0,92	33,3	11,4	4,94	+—
Четыреххлористый углерод	154	1,63	31,1	12,7	6,0	+—
Хлороформ	119	1,50	30,3	7,4	3,45	+
Хлорбензол	112	1,15	38,0	30,0	8,9	—

В заключение приведем общепринятую классификацию ионов как ядер конденсации: *легкие ионы* (несколько сотен в обычном воздухе и несколько тысяч в особо чистом); *средние ионы* (до 10^4 в обычном и менее 100 в чистом воздухе); *тяжелые ионы* (до $5 \cdot 10^4$ в обычном воздухе, в чистом воздухе отсутствуют).

Вопросы по лекции

1. В чем принципиальная разница образования аэрозолей диспергационным и конденсационным способами?
2. Какова функциональная зависимость давления насыщенного пара над плоской границей раздела фаз от температуры?
3. В чем принципиальная разница между термодинамическими уравнениями Кельвина и Клапейрона – Клаузиуса?
4. Какова область применимости термодинамического уравнения Кельвина? Какие его обобщения вам известны? Для чего необходимы такие обобщения?
5. Каковы основные результаты термодинамической теории Гиббса в задаче гомогенной конденсации? На какой принципиальный вопрос она не в состоянии дать ответ?
6. Используя формализм метода Гиббса, получите уравнение Кельвина.
7. Почему в методе Гиббса используется условие изотермичности процесса? К каким неточностям в описании процесса гомогенной конденсации может привести такой подход?
8. Что такое гомофазные и гетерофазные флуктуации плотности? Какую принципиальную возможность открывает использование концепции гетерофазных флуктуаций в теории гомогенной нуклеации?
9. Кто из исследователей внес существенный и принципиальный вклад в классическую феноменологическую теорию гомогенной нуклеации? Перечислите основные идеи и концепции авторов в этом вопросе.

10. Каковы основные результаты классической феноменологической теории гомогенной нуклеации? Почему она так называется?
11. Какие методы экспериментального исследования процесса гомогенной нуклеации вам известны?
12. Как в целом можно охарактеризовать достоинства и недостатки классической теории? Исчерпывает ли она все возможные варианты процесса гомогенной нуклеации?
13. Может ли процесс гомогенной нуклеации эффективно проявляться в реальных атмосферных условиях? Если нет, то почему?
14. Какова оценка величины относительной влажности воздуха, при которой в атмосфере может начаться процесс гетерогенной конденсации водяного пара?
15. Почему необходимое пересыщение пара при наличии у частицы растворимого ядра конденсации существенно меньше, чем для капли чистого вещества?
16. В каком агрегатном состоянии может находиться атмосферная вода, в том числе в облаках различных типов?
17. Что такое ядра кристаллизации? В чем их отличие от атмосферных ядер конденсации?
18. По какой физической причине ионы могут являться эффективными ядрами при гетерогенной конденсации пара?
19. Какие реальные физические объекты подразумеваются под легкими, средними и тяжелыми ионами в классификационной схеме ионов как ядер конденсации?
20. Проанализируйте классификацию основных типов атмосферного аэрозоля и выделите те из них, которые образованы тем или иным типом конденсационного способа.

Рекомендуемая литература

Стандартное изложение вопроса представлено в книгах Грина и Лейна (1972), Швыдкий и др. (2001), Петрянова-Соколова и Сутугина (1989), Ивлева и Довгалюк (1999).

Классическая теория гомогенной нуклеации достаточно полно отражена в монографиях Амелина (1972) и Н. Vehkamäki (2006).

С историческими аспектами ее создания можно познакомиться в книгах:

Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.

Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.

Основы теории гетерогенной конденсации изложены в учебном пособии:

Щёкин А.К., Куни Ф.М., Татьянаенко Д.В. Термодинамика нуклеации на нерастворимых макроскопических ядрах: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002.

Кроме того, рекомендуются обзорные статьи в журналах:

Сутугин А.Г. Спонтанная конденсация пара и образование конденсационных аэрозолей // Успехи химии. 1969. Т. 38, № 1. С. 166-191.

Лушников А.А., Сутугин А.Г. Современное состояние теории гомогенной нуклеации // Успехи химии. 1976. Т. 45, № 3. С. 385-415.

Петрянов И.В., Сутугин А.Г. История развития представлений о процессах образования конденсационных аэрозолей и их современное состояние // Коллоидный журнал. 1989. Т. 51, № 3. С. 480-489.

Куни Ф.М., Щёкин А.К., Гринин А.П. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // Успехи физических наук. 2001. Т. 171, № 4. С. 345-385.

ЛЕКЦИИ 9–10

ЭЛЕМЕНТЫ МЕХАНИКИ АЭРОЗОЛЕЙ

Предмет и задачи механики аэрозолей. – *Прямолинейное равномерное движение частиц.* – *Прямолинейное неравномерное движение частиц.* – *Режимы движения частицы в зависимости от числа Рейнольдса.* – *Силы, действующие на частицы в неоднородных газах.* *Термофорез аэрозолей.*

Предмет и задачи механики аэрозолей

Автор термина и основатель важнейшего раздела физики аэрозолей Н.А. Фукс (1955) дал следующую характеристику этой дисциплины: «Изучение движения частиц аэрозоля, их осаждения и коагуляции составляют предмет весьма важного раздела учения об аэродисперсных системах, который можно назвать *механикой аэрозолей* (этот термин применяется в литературе впервые). Сюда же целесообразно отнести тесно примыкающий к проблемам осаждения и коагуляции вопрос о явлениях, происходящих при соприкосновении частиц друг с другом и с макроскопическими телами, а также весьма важный, но чрезвычайно мало изученный вопрос об обратных процессах – отрыве частиц от стенок и переходе порошкообразных тел в аэрозольное состояние».

Таким образом, *предметом механики аэрозолей* (как частного раздела физики аэрозолей) является изучение явлений и процессов с аэрозолями после стадии их образования, т.е. явлений и процессов эволюции аэрозолей. Здесь наблюдается полная аналогия с пониманием механики как одного из разделов физики.

Задачи механики аэрозолей – разработка адекватных физико-математических моделей процессов и явлений эволюции аэрозолей и создание эффективных экспериментальных методик их исследования, которые не только верифицируют теоретические предсказания, но и открывают новые стороны явлений и процессов. В результате мы должны объяснить существующие факты в данной научной области, а также получить возможность предсказывать с необходимой точностью ход процессов. Основные направления, где необходимы результаты решения данных

задач – процессы в аэрозольных технологиях, газоочистка, механика атмосферного аэрозоля.

Основные теоретические методы механики аэрозолей. Аэрозоли – это многокомпонентная смесь, причем число компонентов очень велико – различные сорта молекул газов и аэрозольные частицы различного происхождения, размеров, химического состава. Для описания механических и теплофизических свойств такой системы необходимо разработать *физико-математическую модель* явления или процесса.

Общая методология математического моделирования какого-либо физического процесса (объекта) предполагает реализацию трех последовательных этапов:

- построение математической *модели* процесса, отражающей важнейшие свойства исследуемого объекта;
- разработку адекватных модели, экономичных и адаптирующихся к особенностям решаемой задачи *алгоритмов* для ее компьютерной реализации;
- создание конкретных эффективных *программ*, являющихся «электронным» эквивалентом изучаемого объекта и пригодными для непосредственного испытания на «экспериментальной установке» - компьютере.

Запись полной системы определяющих уравнений в такой модели достижима лишь в идеале, асимптотически. Мы всегда чего-нибудь не знаем – хорошо, если это касается второстепенных деталей процессов и явлений. Во-вторых, идеальная полная система уравнений должна быть чрезвычайно большой и громоздкой, а значит – не реализуемой технически. В-третьих, остается открытым вопрос об ее универсальности для широкого класса процессов и явлений. Как же математически грамотно и корректно необходимо поступать в этих ситуациях?

На рис. 9.1 представлена возможная схема реализации физико-математической модели (ФММ) процесса, отражающая общепринятые подходы в теплофизике и физике аэрозолей.



Рис. 9.1. Реализация физико-математической модели процесса

Итак, после осознания невозможности реализовать идеальную ФММ процесса, обычно пытаются сформулировать ее упрощенный вариант (заменяя точные, сложные связи на приближенные, более простые). Получаемая более простая модель не обязана быть универсальной для описания широкого круга явлений и процессов. Кроме того, данный феноменологический подход к построению ФММ процесса зависит от опыта конкретного исследователя и потенциально может служить причиной грубых

просчетов и промахов. По этой причине, на начальном этапе исследований более предпочтительно использование методов теории подобия, которые позволяют выявить основные закономерности процесса и корректно сформулировать в дальнейшем ФММ определенного уровня сложности.

В настоящее время широко распространенными и популярными являются методы вычислительного эксперимента различного физико-математического содержания (например, методы молекулярной динамики, Монте-Карло, дискретные численные методы и др.). Они в большой степени снимают ограничения феноменологического подхода к построению ФММ, позволяют наглядно представить результаты анализа процессов для сложных физических систем, хотя и не лишены принципиальных недостатков. Во-первых, эти методы, как правило, требуют построения микроскопических моделей элементарных процессов. Во-вторых, они не так универсальны как методы теории подобия (например, при анализе процессов в реальном масштабе времени зачастую приходится заново формулировать и решать математически однотипные задачи).

Для придания конкретности вышеприведенным рассуждениям необходимо проанализировать известные феноменологические модели аэродисперсных систем. Один из подходов к их конструированию схематично представлен на рис. 9.2.

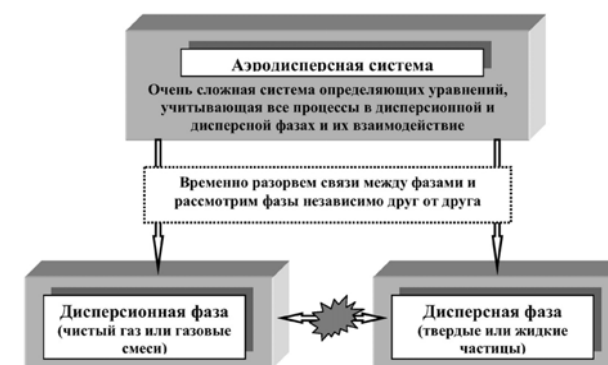


Рис. 9.2. Способ построения феноменологических моделей аэродисперсных систем

Если временно разорвать связи между дисперсионной и дисперсными фазами системы (чего никогда не происходит с аэрозолем в реальности), то появляется возможность по отдельности рассмотреть приемлемые ФММ для их описания. Несмотря на то, что такой подход является феноменологическим, он приводит к полезным и физически корректным результатам.

Для дисперсионной (газовой) фазы допустимыми являются следующие модели:

1. Континуальная (сплошная) среда, описываемая уравнениями физико-химической гидрогазодинамики;
2. Дискретная (молекулярная) среда, описываемая на основе газокINETического уравнения Больцмана (или газокINETическими модельными уравнениями);
3. Комбинация предыдущих моделей, учитывающая наличие кнудсеновского слоя вблизи поверхности частиц дисперсной фазы (модель так называемой «гидрогазодинамики со скольжением»).

Для дисперсной (частичной) фазы допустимы следующие модельные представления:

1. Сплошная среда (континуум) с некоторыми усредненными по частицам свойствами, описываемая уравнениями физико-химической гидрогазодинамики и тепломассопереноса;
2. Модель (или приближение) одиночной частицы в бесконечном объеме газа. Используются уравнения Ньютона для описания динамики частицы, уравнения макро- или микроскопической электродинамики, химической кинетики, тепломассопереноса для описания процессов внутри частицы и на ее поверхности. Коллективные свойства дисперсной фазы и ее взаимодействие с дисперсионной средой оцениваются через соответствующие характеристики для одиночной частицы.

Приближение одиночной частицы в бесконечном объеме газа.

Рассмотрим подробнее вторую модель дисперсной фазы аэрозольных систем. Она наиболее часто используется в механике аэрозолей, позволяя сформулировать целый класс важных элементарных задач, описывающих процессы с частицами в газе. Фукс (1955) указывал, что из трех категорий сил, действующих на частицу (внешних сил, силы сопротивления среды и сил

взаимодействия между частицами), последние в большинстве случаев гораздо меньше остальных и ими можно пренебречь, считая движения частиц *независимыми друг от друга*. Таким образом, анализ проблемы может быть сведен к теоретическому и экспериментальному исследованию движения отдельных частиц, а в случае необходимости следует вводить поправки на эффект взаимодействия между частицами (рис. 9.3). Следует отметить, что аналогично дело обстоит и с некоторыми другими, не механическими свойствами аэрозолей (например, оптическими).

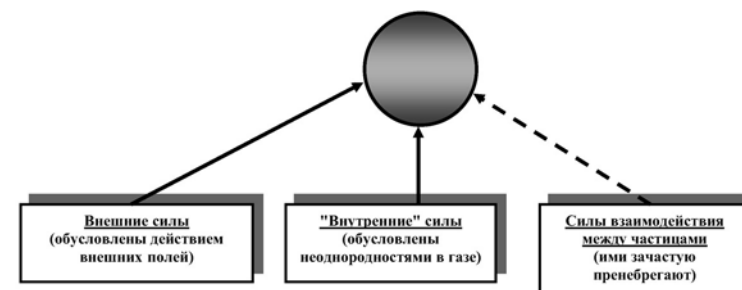


Рис. 9.3. Силы, действующие на аэрозольную частицу в неоднородном газе

В известной монографии Хайди и Брока (1970) также приведено убедительное обоснование приближения одиночной частицы. Так как многие аэродисперсные системы (в особенности – атмосферные аэрозоли) характеризуются чрезвычайно малыми концентрациями частиц, то часто бывает полезным рассматривать поведение одиночной аэрозольной частицы, находящейся в бесконечном объеме газа. Другие частицы, границы сосуда, или другие объекты в газе подразумеваются расположенными на достаточно больших расстояниях от частицы, поведение которой представляет интерес. Авторы предлагают количественный критерий для данного приближения: если отношение $R_p/\lambda_g \gg 10$ (где R_p – характерный размер (радиус) одиночной частицы, λ_g – характерный аэродинамический размер в газа (например, средняя длина свободного пробега молекул)), то данное приближение вполне оправдано. Таблица 9.1 иллюстрирует обоснования данного приближения для частиц атмосферного аэрозоля.

Таблица 9.1

Типичные диапазоны изменения основных параметров,
характеризующих атмосферный аэрозоль (Хайди и Брок, 1970)

Параметр	Аэрозольные частицы	Воздушная среда
Числовая плотность (частиц в см ³)	$n_p \approx 10^2 \div 10^4$	$n_g \approx 10^{19}$
Средняя температура (К)	$T_p \approx T_g$	$\approx 240 \div 310$
Среднемассовая или тепловая скорость (см/с)	$q_p \approx 10^{-2} \div 10^3$	$q_g \approx 0 \div 10^3$
Средняя длина свободного пробега (см)	$\lambda_p \geq 10^2$	$\lambda_g \approx 6 \cdot 10^{-6}$ (N ₂)
Радиус частицы (см)	$R_p \approx 10^{-7} \div 10^{-3}$	$R_g \approx 1,9 \cdot 10^{-8}$ (N ₂)
Масса частицы (г)	$m_p \approx 10^{-13} \div 10^{-9}$	$m_g \approx 4,6 \cdot 10^{-23}$ (N ₂)
Заряд (число элементарных зарядов)	$Q_p \approx 0 \div 100$	слабоионизированный газ

Итак, основные идеи приближения одиночной частицы в бесконечном объеме газа сводятся к следующему:

1. Аэрозольные частицы сильно «разбавлены» газом и находятся на больших (в среднем) расстояниях друг от друга, при этом силами взаимодействия между частицами обычно можно пренебречь;
2. Рассматриваются основные элементарные процессы, которые могут происходить с одиночными частицами (испарение и конденсационный рост, движение под действием различных сил, рассеяние и поглощение излучения, процессы коагуляции, электрическая зарядка частиц и т.д.). Анализ таких элементарных процессов составляет предмет *микрофизики аэрозолей*;
3. Если существует необходимость учета взаимодействия между частицами, то по возможности вводятся поправки в характеристики элементарных процессов с одиночной частицей;
4. Коллективные свойства аэродисперсной системы оцениваются по свойствам одиночных частиц (для этого необходимо знать функцию распределения аэрозольных частиц по размерам или по другим физико-химическим характеристикам).

Основные безразмерные критерии подобия для описания аэродисперсных систем. Они возникают при анализе и обезразмеривании определяющих уравнений, описывающих тот или иной элементарный процесс с одиночной частицей (рис. 9.1). Кроме того, данные критерии имеют самостоятельное значение (даже без анализа конкретной проблемы) для понимания специфики и закономерностей процессов и явлений с аэрозолями. Перечислим ниже только основные из них.

1. **Число Кнудсена** $Kn = \lambda_g / R_p$, где λ_g – средняя длина свободного пробега молекул газа, R_p – радиус частицы. Оно возникает при анализе уравнения Больцмана, применяемого для описания дисперсионной газовой среды, и характеризует структурность газа. Формальный диапазон изменения критерия $0 < Kn < \infty$. Для атмосферных аэрозолей $0.001 \text{ мкм} \leq R_p \leq 100 \text{ мкм}$; $\lambda_g \approx 0.065 \text{ мкм}$ при н.у., тогда

$10^{-3} \leq Kn \leq 100$. Данная оценка показывает, что решение элементарных задач в механике аэрозолей может явиться сложной и трудоемкой проблемой, обусловленной известными математическими свойствами уравнения Больцмана

2. **Число Маха** $M = q_p / q_g$, где q_p и q_g – характерные скорости движения частицы и газа соответственно. Оно возникает при анализе уравнений газовой динамики и характеризует скоростные режимы движения аэрозольной частицы относительно центра масс газа. Диапазон изменения критерия: от очень малых значений до единицы. Для атмосферных аэрозолей характерен диапазон $M \ll 1$, поэтому можно сказать, что динамика аэрозолей – это низкоскоростная аэродинамика. Умеренные числа $M \approx 1$ могут быть характерны для ряда технологических аэрозольных приложений.

3. **Число Рейнольдса** $Re = \rho_g u_g R_p / \eta_g$, где ρ_g, u_g, η_g – плотность, среднемассовая скорость и вязкость газа соответственно. Оно возникает при анализе уравнений газовой динамики и выражает соотношение сил инерции и сил вязкого трения в газе. Диапазон изменения критерия – от нуля до очень больших значений. Для атмосферных и технологических аэрозолей число Re

изменяется от очень малых (гравитационное осаждение частиц) до очень больших значений (турбулентный перенос частиц, газоочистные аппараты).

4. *Число Стокса* $Stk = u_g \tau / L_g$, где τ - время механической релаксации частицы, L_g - некоторый характерный размер процесса. Оно возникает при анализе уравнений движения частицы в механике аэрозолей и характеризует соотношение между силами инерции частицы и силами вязкого трения в газах. Можно сказать, что оно является «аэрозольным» аналогом числа Рейнольдса. Диапазон изменений критерия может быть достаточно большим (особенно для процессов с технологическим аэрозолем).

5. *Число Брауна* $Br = v_p / v_g$, где v_p и v_g - характерные тепловые скорости движения аэрозольной частицы и молекул газа соответственно. Возникает при анализе уравнений броуновского движения аэрозолей, характеризует интенсивность броуновского движения аэрозольных частиц. Диапазон изменения критерия - от нуля до единицы. Для атмосферных аэрозолей обычно число Брауна $Br \ll 1$ (за исключением ультрадисперсного аэрозоля, где $Br \leq 1$).

Прямолинейное равномерное движение частиц

Задача Стокса. Анализ данного вопроса удобно провести на примере результатов для классической задачи о прямолинейном и равномерном движении сферической частицы в вязкой несжимаемой среде (задача Стокса, 1851). Отметим, что она является образцом использования приближения одиночной частицы в бесконечном газе. Газ (дисперсионная среда) описывается системой уравнений Навье-Стокса (частный случай уравнений газодинамики для вязкого несжимаемого газа) в изотермическом приближении:

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0, \quad (\vec{v} \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho_g} \operatorname{grad} p_g + \frac{\eta_g}{\rho_g} \Delta \vec{v}, \quad (9.1)$$

где \vec{v} - среднемассовая скорость газа, p_g - давление в газе.

Оценивая порядки слагаемых во втором уравнении, получаем

$$(\vec{v} \nabla) \vec{v} / ((\eta_g / \rho_g) \Delta \vec{v}) = 2R_p \rho_g U_\infty / \eta_g = \operatorname{Re}.$$

При $\operatorname{Re} \rightarrow 0$ (и $M \ll 1$, что уже подразумевается в уравнениях Навье-Стокса) получаем так называемую систему уравнений Стокса, описывающих криповое («ползущее») обтекание газом частицы:

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0, \quad -\frac{1}{\rho_g} \operatorname{grad} p_g + \frac{\eta_g}{\rho_g} \Delta \vec{v} = 0. \quad (9.2)$$

Тогда формулировка и решение интересующей нас краевой задачи сводится к следующему:

1. Запись уравнений Стокса в сферических координатах;
2. Постановка граничных условий:
при $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ $\vec{v} = \vec{U}_\infty$, при $|\vec{r}| = R_p$ $\vec{v} = 0$ (условие прилипания), $T_g = T_p$ (равенство температур частицы и газа);
3. Определение поля скоростей в газе вокруг неподвижной частицы;
4. Отыскание тензора вязких напряжений на поверхности частицы по известному полю скоростей;
5. Вычисление силы, действующей со стороны газа на закрепленную неподвижную частицу:

$$\vec{F} = \int_S (-\sigma_{rr} \cos \theta + \sigma_{r\theta} \sin \theta) dS.$$

В результате получаем классическую формулу Стокса для силы, действующей на закрепленную неподвижную частицу при обтекании ее низкоскоростным потоком газа \vec{F} , или силы сопротивления со стороны газовой среды, действующей на движущуюся частицу \vec{F}_d :

$$\vec{F}_d = -\vec{F} = -6\pi\eta_g \vec{U}_\infty R_p. \quad (9.3)$$

Основные допущения и предположения в задаче Стокса. При выводе формулы Стокса явно или неявно были сделаны следующие допущения и предположения:

1. несжимаемость газовой среды,
2. очень малая скорость движения частицы,
3. отсутствие скольжения газа на поверхности частицы,

4. твердость (жесткость) частицы,
5. постоянство скорости движения частицы,
6. бесконечная протяженность газовой среды,
7. сферичность частицы.

Дадим краткий комментарий к каждому из пунктов. Класс уравнений Навье–Стокса принципиально не описывает эффекты сжимаемости газа, который начинает проявляться при скоростях движения частиц, близких к звуковой. Как было отмечено выше, и для атмосферных, и для технологических аэрозолей движения при $M \approx 1$ практически не реальны (возможные исключения – движения частиц при взрывах, выброс частиц несгоревшего топлива из двигателей ракет). Но в этих случаях вряд ли возможно говорить об «аэрозольном» поведении таких частиц, так как дисперсионная и дисперсная фазы практически не взаимодействуют (можно сказать, что дисперсная система «расслаивается» на отдельные невзаимодействующие фазы).

Второй пункт ограничений является более критичным. В реальных ситуациях с технологическим аэрозолем число Re может быть достаточно большим. Данный класс задач принципиально важен для теоретического анализа процессов газоочистки. Однако для атмосферных аэрозолей (за исключением, быть может, процессов турбулентного переноса аэрозолей), малость числа Re является приемлемым приближением для ряда важных проблем.

Третий пункт также принципиален для ряда важных задач механики аэрозолей. Достаточно давно теоретическими и экспериментальными методами кинетической теории газов было обнаружено, что газ может проскальзывать относительно поверхности обтекаемого тела, а его температура – отличаться от температуры газа в потоке. Таким образом, классические граничные условия прилипания и равенства температур следует заменить на условия скольжения и температурного скачка в так называемом кнудсеновском слое (толщиной порядка средней длины свободного пробега молекул газа вблизи поверхности тела).

Фактически речь идет об изменении модели дисперсионной среды: вблизи поверхности частицы газ дискретен, а начиная с границы кнудсеновского слоя (в навье-стоксовской области) до-

пустимо континуальное, бесструктурное описание газа (рис. 9.4). Подобная гибридная модель получила название «гидрогазодинамики со скольжением». Она сумела объяснить целый ряд важных аэрозольных эффектов, в том числе так называемые фортетические явления в газах (термо-, фото-, диффузиофорез – движение частиц в полях температуры, излучения и концентрации в неоднородных газах).

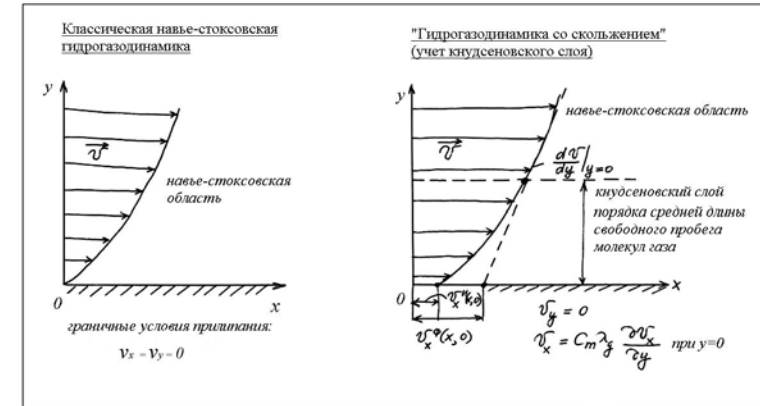


Рис. 9.4. Отличие классической навье-стоксовской гидрогазодинамики от гидрогазодинамики со скольжением

Четвертый пункт может быть важен для описания динамики капель жидкости в атмосферных аэрозолях, которые не отвечают условию твердости (жесткости) частиц. В частности, в каплях может развиваться внутренняя циркуляция жидкости, которая (согласно принципу Ле-Шателье) уменьшает силу сопротивления частицы при ее движении. Известная формула Адамара – Рыбчинского уточняет формулу Стокса при учете данного эффекта и имеет вид

$$\vec{F}_d = -6\pi\eta_g \vec{U}_\infty R_p \frac{1 + 2\eta_g/3\eta_p}{1 + \eta_g/\eta_p}, \quad (9.4)$$

где η_g и η_p – коэффициенты вязкости газа и жидкости внутри капли соответственно. Оценки показывают, что для капель водных туманов в атмосфере эта поправка незначительна (менее

1% по сравнению с жесткой частицей без внутренней циркуляции).

Пятый пункт будет подробно обсуждаться в разделе о нестационарном движении частиц. Здесь же отметим только, что анализ задачи о движении сферической аэрозольной частицы из состояния покоя позволяет ввести и оценить величину так называемого времени механической релаксации частицы τ . Если вначале частица двигалась неравномерно, то через характерное время порядка τ она достигнет стационарной скорости движения.

Шестой пункт, с одной стороны, касается условий применимости приближения одиночной частицы в бесконечном объеме газа. Если же частица находится вблизи других частиц, или вблизи ограничивающих поверхностей, то возникает необходимость анализа двух важных классов задач механики аэрозолей: описания процессов коагуляции частиц и процессов осаждения частиц на поверхности.

Несферичность частиц (седьмой пункт ограничений) также приводит к очень интересным явлениям и результатам в механике аэрозолей. Здесь отметим лишь задачу о движении фракталоподобных частиц, механические свойства которых принципиально невозможно свести к свойствам эквивалентных по объему или массе сферических частиц.

Подводя итог анализу допущений и предположений, сделанных при решении задачи Стокса, можно заключить, что фактически каждое из них привело в дальнейшем к развитию новых направлений в механике аэрозолей, имеющих важное прикладное значение.

Прямолинейное неравномерное движение частиц аэрозоля

Малые числа Рейнольдса. Общее дифференциальное уравнение одномерного движения частицы в вязкой среде при малых числах Re было впервые получено французским математиком и механиком Буссинеском в 1903 г. (Фукс, 1955):

$$m_p \frac{dq_p}{dt} = F(t) - \frac{2}{3} \pi R_p^3 \rho_g \frac{dq_p}{dt} - 6\pi \eta_g R_p q_p - 6R_p^2 \sqrt{\pi \eta_g \rho_g} \int_0^t \frac{dq_p}{dx} \frac{dx}{\sqrt{t-x}}, \quad (9.5)$$

где m_p , q_p – масса и скорость движения частицы, t – текущее время, x – координата. Рассмотрим физический смысл слагаемых в правой части данного уравнения.

Первое слагаемое: внешняя сила, действующая на частицу и зависящая в общем случае от времени (гравитационная, электрическая сила и т.д.)

Второе слагаемое: характеризует затраты энергии на приведение в движение среды. Оно выражает сопротивление идеальной жидкости *неравномерному* движению сферического тела и сводится к кажущемуся увеличению массы тела на половину массы вытесненной им среды. Для аэрозолей (но не гидрозолей) этот эффект не существен, т.к. $\rho_g / \rho_p \ll 1$.

Третье слагаемое: выражает сопротивление вязкой среды при *постоянной* скорости движения, равной значению этой скорости в данный момент времени согласно формуле Стокса.

Четвертое слагаемое: вновь характеризует затраты энергии на приведение в движение среды. Данное интегральное слагаемое учитывает *инерционные свойства* движущейся частицы, оно приводит к небольшому уменьшению ускорения частиц, причем его величина не зависит ни от размера частиц, ни от вязкости среды, а исключительно от $\sqrt{\rho_g / \rho_p}$ (Боджо, 1907 г.). Для аэрозолей его неучет не приводит к существенным погрешностям при описании движения частицы.

Анализ указанных особенностей уравнения Буссинеска позволил Фукусу (1955) сделать следующее важное обобщение:

Независимо от размера частицы ее движение можно считать практически безинерционным, т.е. отвечающим сопротивлению среды при постоянной скорости движения, равной ее значению в данный момент времени.

Критерием безинерционности движения частицы является время механической релаксации частицы, которое в случае малых чисел Re имеет вид

$$\tau = \frac{m_p}{6\pi\eta_g R_p} = \frac{2}{9} \frac{R_p^2 \rho_p}{\eta_g}. \quad (9.6)$$

Рассматривая движение частицы за промежуток времени, больший, чем время τ , можно обоснованно полагать, что частица с самого начала движется со стационарной скоростью V_S .

Таким образом, при рассмотрении движений, продолжительность которых велика по сравнению со временем механической релаксации τ , можно считать, что частицы неподвижны по отношению к среде (если на них не действуют внешние силы), или же движутся со скоростью $V(t) = BF(t)$, где $F(t)$ – мгновенное значение внешней сил, B – подвижность частицы. Такое движение частиц называется квазистационарным (Фукс, 1955).

Таблица 9.2

Время механической релаксации τ и время достижения стационарной скорости оседания (с.с.о.) 7τ (при этом q_p отличается от V_S на 0,1%) для сферических частиц плотностью 1 г/см^3 при нормальном атмосферном давлении и $t = 20^\circ\text{C}$

Диаметр частицы, мкм	Время механической релаксации, с	Время достижения с.с.о., с
0,05	$4,00 \cdot 10^{-8}$	$2,80 \cdot 10^{-7}$
0,1	$9,15 \cdot 10^{-8}$	$6,41 \cdot 10^{-7}$
0,5	$1,03 \cdot 10^{-6}$	$7,19 \cdot 10^{-6}$
1,0	$3,57 \cdot 10^{-6}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$
5,0	$7,86 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-4}$
10,0	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$
50,0	$7,62 \cdot 10^{-3}$	$5,33 \cdot 10^{-2}$

Обратите внимание, что времена механической релаксации частиц очень малы: их значения скорее характерны для процессов атомной физики, нежели для процессов с достаточно крупными по атомным масштабам аэрозольными частицами.

Умеренные и большие числа Рейнольдса. В этом случае уравнение Буссинеска (9.5) неприменимо, а аналитический вид требуемого дифференциального уравнения из литературы не известен. Однако, в учебнике Райста (1987) приведен интересный способ анализа указанной проблемы.

Запишем одномерное дифференциальное уравнение движения частицы в отсутствие внешних сил

$$m_p \frac{dq_p}{dt} = F(t) + F_d(t) \quad (9.7)$$

и выразим силу сопротивления через так называемый коэффициент сопротивления, широко используемый в аэродинамике

$$F_d(t) = C_d(Re) \pi R_p^2 \frac{\rho_g q_p^2}{2}.$$

Выражая скорость неравномерного движения частицы $q_p(t)$ из определения числа Re и подставляя ее и выражение для $F_d(t)$ в ур. (9.7), получаем следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{d Re}{dt} = \frac{3}{16} \frac{\eta_g}{\rho_p R_p^2} C_d(Re) Re^2. \quad (9.8)$$

Его формальное интегрирование дает

$$t = \frac{16}{3} \frac{\rho_p R_p^2}{\eta_g} \int_{Re_1}^{Re_2} \frac{d Re}{C_d(Re) Re^2},$$

$$x = q_p(Re) \cdot t = \frac{8}{3} \frac{\rho_p}{\rho_g} R_p \int_{Re_1}^{Re_2} \frac{d Re}{C_d(Re) Re}. \quad (9.9)$$

Удобство и эффективность использования коэффициента сопротивления $C_d(Re)$ заключается в наличии для него многочисленных надежных экспериментальных данных (по крайней мере, для сфер и других тел простой формы). Используя их, возможно

провести численные расчеты по ур. (9.9). Кроме того, в настоящее время имеется большое количество теоретических, чисто эмпирических и полуэмпирических формул для коэффициента сопротивления сферической частицы. Самые известные из них, включая формулу Стокса, следующие:

Формула Стокса: $C_d = \frac{24}{Re}$, $Re \rightarrow 0$

Формула Озеена: $C_d = \frac{24}{Re} + \frac{9}{2}$, $Re \leq 0,1$

Формула Клячко: $C_d = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt[3]{Re}}$, $3 < Re < 400$

Формула из учебника Райста (1987): $C_d = \frac{14}{\sqrt{Re}}$, $1 < Re < 1000$

Использование этих формул позволяет получить аналитическое решение ур. (9.9) с достаточной для большинства целей точностью.

Режимы движения частицы в зависимости от числа Рейнольдса

Рассмотрим качественную картину изменений в характере потока газа, обтекающего сферическую частицу при последовательном возрастании числа Рейнольдса (по Фейнману и др., 2004).

На рис. 9.5 представлена зависимость коэффициента сопротивления C_d от числа Рейнольдса Re . Она имеет достаточно сложный вид, отражающий радикальные перестройки в характере движения газа при последовательном увеличении числа Re .

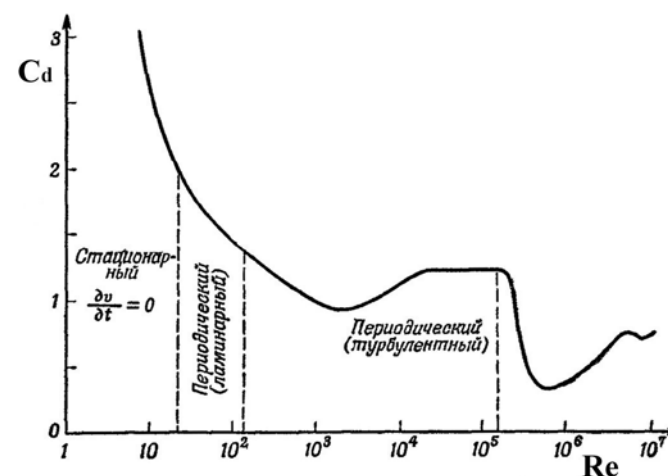


Рис. 9.5. Зависимость коэффициента сопротивления для прямого кругового цилиндра от числа Рейнольдса (Фейнман и др., 2004)

Данную зависимость удобно анализировать совместно с картинами линий тока газа для разных диапазонов по числу Re , которые схематично представлены на рис. 9.6.

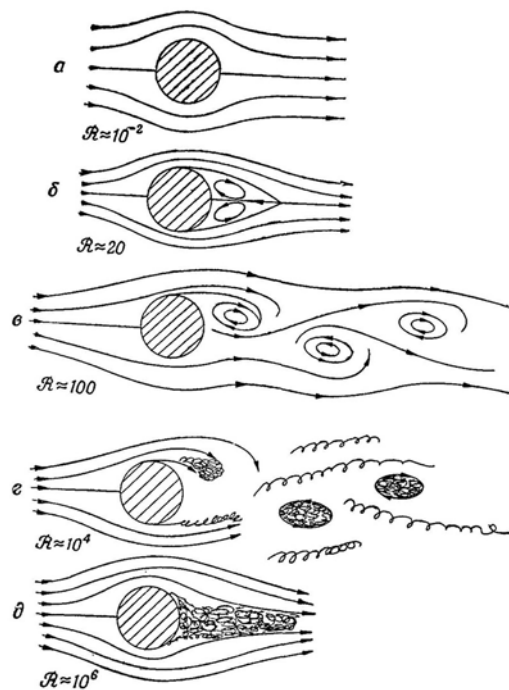


Рис. 9.6. Схематичное изображение линий тока в газе, обтекающем частицу, для различных диапазонов изменения числа Рейнольдса (Фейнман и др., 2004)

Когда число Рейнольдса мало ($Re \approx 10^{-2} \div 10^{-1}$ и меньше), то поток стационарен, скорость потока в любой точке постоянна, наблюдается криповое («ползущее») течение газа вокруг частицы. Этот случай соответствует стоксовскому стационарному режиму течения газа (рис. 9.6а). При увеличении числа Рейнольдса ($Re \approx 10$) в тыльной области частицы возникает пара симметричных отделившихся рециркуляционных вихря, поток газа при этом становится нестационарным (рис. 9.6б). Это так называемый периодический ламинарный режим течения газа (надстоксовская область). При дальнейшем увеличении числа Рейнольдса в диапазоне $Re \approx 20 \div 40$ характер движения претерпевает резкое изменение: один из вихрей в тылу частицы отрывает-

ется и движется вместе с газом, на его месте образуется новый вихрь; затем отрывается другой вихрь и т.д. Такой поток вихрей называется вихревой дорожкой Кармана (рис. 9.6в). Здесь происходит переход от ламинарного режима течения газа к турбулентному. При больших значениях числа Рейнольдса ($Re \geq 1000$) нестационарный турбулентный характер движения газа становится все более отчетливым, вихри хаотически распространяются в обширную область потока (рис. 9.6г), а коэффициент сопротивления выходит на плато, соответствующее периодическому турбулентному режиму течения (рис. 9.5). Однако при дальнейшем увеличении скорости основного потока у вихрей уже не хватает времени на расплывание на большие расстояния, и они начинают заполнять тонкую ленту – образуется отчетливый турбулентный след (рис. 9.6д). Коэффициент сопротивления при этом резко падает: говорят о так называемом кризисе сопротивления (рис. 9.5). В настоящее время проведены эксперименты и за пределами этой области, свидетельствующие о появлении новой периодичности течения, хотя детали процессов пока не ясны.

Детальные экспериментальные фотографии линий тока для ламинарного периодического режима ($Re \approx 10 \div 100$) представлены на рис. 9.7.

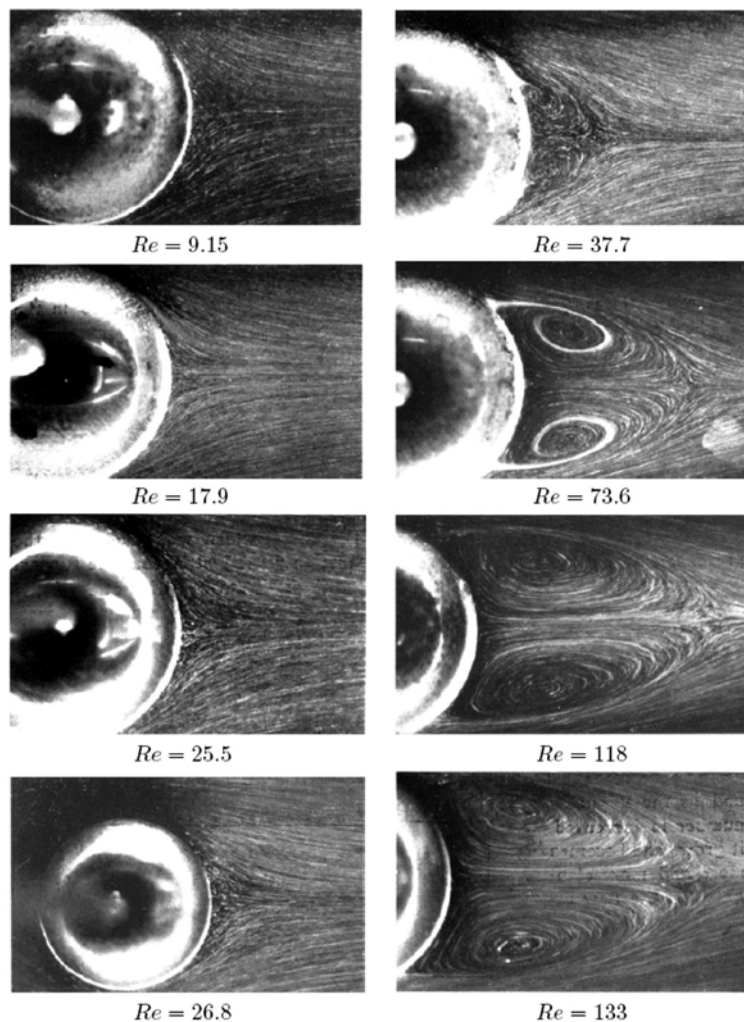


Рис. 9.7. Линии тока течения газа за сферой при ламинарном периодическом режиме (Ван Дайк, 1986)

Силы, действующие на частицы в неоднородных газах. Термофорез аэрозолей

Как упоминалось выше, можно выделить три категории сил, действующих на аэрозольные частицы в неоднородных газах (Фукс, 1955). Во-первых, это внешние силы, порожденные действием внешних полей (гравитационным, электрическим, полем излучения). Во-вторых, это силы, действующие на частицы со стороны движущегося или покоящегося газа, в котором существуют неоднородности давления, температуры, концентрации компонентов. В-третьих, это силы взаимодействия между частицами (рис. 9.3).

Силы первой категории – это, как правило, объемные силы (они пропорциональны объему или массе частиц). К ним относится сила тяжести, которая играет определяющую роль в процессах вертикального движения и осаждения аэрозолей на поверхности; электрические силы, действующие на заряженные частицы со стороны приложенного внешнего поля; силы светового давления и т.д. Вторые силы – силы в основном поверхностные, обусловленные взаимодействием неоднородного газа с развитой поверхностью аэрозольных частиц. Эта категория сил особенно интересна, так как они специфичны именно для малых частиц, взвешенных в газе, и не проявляются эффективно для массивных образцов вещества.

Среди этих сил (помимо силы сопротивления, о которой говорилось выше) следует выделить класс так называемых *форетических явлений*. Например, если в газе существует градиент температуры, то на аэрозольную частицу действует так называемая *термофоретическая сила*, сложным образом зависящая от соотношения давления газа и размера частицы, ее теплопроводности, характеристик взаимодействия молекул газа с поверхностью частицы. Термофорез аэрозолей (наряду с фотофорезом) представляет собой частный случай проявления так называемых *радиометрических явлений* в газах, заключающихся в возникновении сил, действующих на неоднородно нагретые тела в разреженном газе. Термофорез аэрозолей – чисто кинетическое явление, его невозможно описать в рамках классической навье-

стоксовской гидрогазодинамики (она принципиально не предсказывает возникновение радиометрических сил в газе).

Рассмотрим механизмы возникновения термофореза аэрозолей в различных по числам Кнудсена режимах течения газа (рис. 9.7–9.8).

1. Неоднородно нагретый газ (в нем существует малый градиент температуры) посредством взаимодействия молекул с частицей создает температурную неоднородность ее поверхности. Величина наведенного градиента температуры по частице зависит от отношения теплопроводностей частицы и газа $\Lambda = \lambda_p / \lambda_g$. Если $\Lambda \rightarrow 0$, то градиент температуры по частице ∇T_p максимален, а при $\Lambda \rightarrow \infty$ температура частицы однородна по объему.

2. Молекулы газа взаимодействуют с неоднородной по температуре поверхности частицы, в результате чего возникает некомпенсированный поток импульса, приводящий к возникновению силы. Пусть газ является слаборазреженным (число Кнудсена $Kn = \lambda_g / R_p \ll 1$, где λ_g – средняя длина свободного пробега молекул газа, R_p – радиус частицы). Тогда можно воспользоваться феноменологической моделью «гидрогазодинамики со скольжением» (рис. 9.4) и соответствующей ей терминологией.

Итак, неоднородно нагретый газ создает на поверхности частицы механические напряжения, направленные от горячей области газа в холодную (рис. 9.8). Напряжения, создаваемые неоднородно нагретой поверхностью частицы в газе, наоборот направлены из холодной области в горячую. Так как газ (в отличие от вещества частицы) является подвижной средой, то эти напряжения порождают в газе *термокриповый поток*, направленный против градиента температуры в газе $\nabla T_{g\infty}$. Подобный эффект также называют тепловым скольжением газа. Это весьма необычное явление, так как закон Фурье предписывает противоположное направление потока тепла в неоднородном газе – против градиента температуры. Поток термокрипа локализован вблизи поверхности частицы в кнудсеновском слое, но не в объеме газа (рис. 9.4).

По третьему закону Ньютона частица получает импульс от поверхностного термокрипового потока, направленный в противоположную сторону, в результате чего частица под действием возникшей термофоретической силы движется против градиента температуры в газе $\nabla T_{g\infty}$, т.е. в холодную его область.

Термофорез в газах

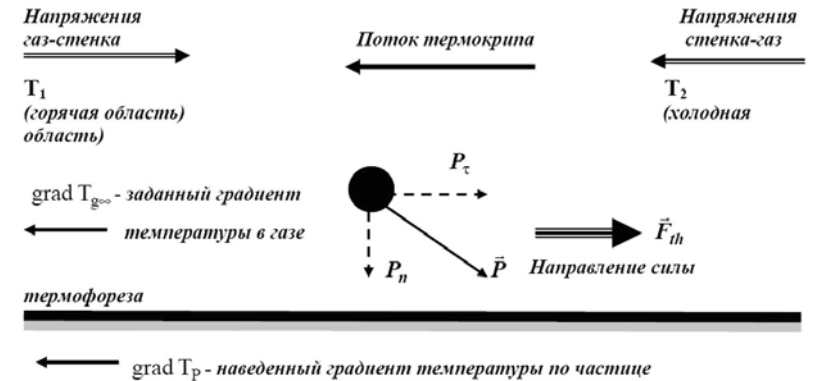


Рис. 9.8. Механизм возникновения термофоретической силы при малых числах Кнудсена

В другом предельном по числу Кнудсена режиме течения газа – свободномолекулярном режиме ($Kn \rightarrow \infty$) – нет необходимости в использовании вышеуказанной «поточковой» терминологии. Здесь возникновение термофоретической силы, направленной против градиента температуры в газе, легко понимается как результат подсчета полного потока импульса, переданного частице налетающими и отраженными молекулами газа (рис. 9.9). В промежуточном по числу Кнудсена режиме течения термофорез порождается суперпозицией указанных механизмов.

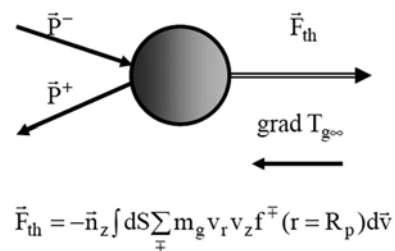


Рис. 9.9. Механизм возникновения термофоретической силы в свободномолекулярном режиме

Вопросы по лекции

1. Какие из этапов «жизненного цикла» аэрозолей целесообразно анализировать методами механики аэрозолей?
2. Какова возможная методология построения феноменологических моделей аэродисперсных систем?
3. В чем могут проявляться недостатки и опасности такого подхода?
4. Какие феноменологические модели дисперсионной среды используются в механике аэрозолей? В чем их сходство и коренное различие?
5. Какие феноменологические модели дисперсной среды наиболее часто используются в механике аэрозолей?
6. Какова, на ваш взгляд, общая процедура использования континуальной модели дисперсной среды в механике аэрозолей? Каково ее соответствие с соответствующей процедурой для модели одиночной частицы в бесконечном объеме газа?
7. Какую цель преследует введение модели «гидрогазодинамики со скольжением» в механике аэрозолей? Почему недостаточно модели на основе классической навье-стоксовской гидрогазодинамики?
8. Какую самостоятельную роль играют безразмерные критерии подобия в задачах механики аэрозолей?
9. В чем заключается сходство и различие числа Рейнольдса и числа Стокса в механике аэрозолей?

10. Являются ли независимыми три основных «газовых» критерия подобия: число Рейнольдса, число Маха и число Кнудсена?
11. Сформулируйте основные предположения и допущения для задачи Стокса.
12. Что характеризует время механической релаксации частицы в задачах механики аэрозолей?
13. Какой тип движений аэрозольных частиц Фукс (1955) предложил назвать квазистационарным?
14. Какой физический смысл подвижности частицы?
15. Как определяется коэффициент сопротивления тела в аэродинамике и механике аэрозолей?
16. Какие характерные особенности имеет коэффициент сопротивления в зависимости от числа Рейнольдса?
17. Чем обусловлен так называемый «кризис сопротивления» для данной зависимости?
18. Что такое радиометрические явления (эффекты) для аэрозолей?
19. Как возникает тепловое скольжение газа вдоль неоднородно нагретой поверхности частицы? В чем его необычность с термодинамической точки зрения?
20. Почему термофоретическая сила и скорость движения частицы направлены против градиента температуры в газе?

Рекомендуемая литература по лекции

Стандартные подходы к рассматриваемым вопросам представлены в книгах Фукса (1955), Райста (1987), Ивлева и Довгало (1999), Швыдкого и др. (2001).

Для углубленного изучения вопроса рекомендуются монографии Фридлендера (2000), Вильямса и Лойалки (1991), а также Хэппель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.

Hidy G.M., Brock J.R. The dynamics of aerocolloidal systems. Oxford: Pergamon Press, 1970.

Clift R., Grace J.R., Weber M.E. Bubbles, drops, and particles. N.Y.: Academic Press, 1978.

Brennen C.E. Fundamentals of multiphase flows. Cambridge University Press, 2005.

ЛЕКЦИЯ 11

ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИОННЫЙ РОСТ КАПЕЛЬ

Общая характеристика проблемы испарения и конденсационного роста капель. – Теория Максвелла для диффузионного режима испарения. – Уравнение Ленгмюра для времени испарения капли. – Формула Герца–Кнудсена для кинетического режима испарения. – Современное состояние вопроса.

Общая характеристика проблемы испарения и конденсационного роста капель

Испарение капель жидкости в газообразной среде и обратный процесс конденсационного роста при наличии пересыщения пара играют большую роль в атмосферных процессах и технологических приложениях. Достаточно вспомнить, что природный цикл воды проходит через стадию конденсации паров на содержащихся в атмосфере гигроскопических частицах (ядрах конденсации) с образованием облачных капель, причем значительная часть этих ядер образуется в результате испарения брызг морской воды. При выпадении дождя происходит испарение падающих дождевых капель, и нередко они не успевают достигнуть поверхности земли. Существует большое количество технологических приложений, связанных с процессами испарения и конденсационного роста капель: испарение капель горючего в двигателях внутреннего сгорания, распылительная сушка растворов и охлаждение горячих газов распыленной водой, образование конденсационных туманов от авиадвигателей и т.д. Конденсационного происхождения большинство частиц в облаке, образующемся при взрыве мощных бомб (в том числе и атомных). Конденсация паров на газовых ионах давно является важным экспериментальным средством исследования в атомной физике. Процессы адсорбции и абсорбции газов на твердых и жидких аэрозольных частицах во многих случаях сходны с процессом конденсации пара на каплях.

В реальных условиях рассматриваемые процессы носят сложный характер: сразу испаряется (или конденсируется) множество капель; процесс имеет нестационарный характер и про-

текает в среде с неоднородной температурой и концентрацией пара; капли движутся в газе и могут деформироваться, а внутри них возникает циркуляция жидкости; теплообмен между каплями и средой осуществляется тремя различными механизмами – теплопроводностью, конвекцией и излучением. Это предполагает рассмотрение вначале достаточно идеализированной модели процесса, которая в дальнейшем может уточняться посредством введения поправок на неучтенные факторы (Фукс, 1958).

В рамках такого подхода к проблеме испарения и конденсационного роста был получен ряд фундаментальных результатов, рассмотрению которых и будет посвящена данная лекция.

Вследствие кривизны своей поверхности капля может испаряться даже в термодинамически насыщенном паре (см. уравнение Кельвина (7.4) в лекции 7). Однако, для устойчивого конденсационного роста капель обязательным условием является пересыщение пара. Его конкретное значение будет определять величину потока конденсирующегося пара на каплю и, как следствие, значение скорости конденсационного роста.

По аналогии с описанием процессов движения частиц в механике аэрозолей, Фуксом (1958) было введено понятие *квазистационарного режима испарения (конденсации) капель*. В таком режиме скорость процесса в каждый момент времени равна скорости аналогичного стационарного процесса с граничными условиями, существующими на данный момент. Было показано, что такое приближение с приемлемой точностью описывает процессы испарения и конденсационного роста атмосферных капель (Фукс, 1958). Однако, в ряде относительно новых атмосферных приложений (например, при воздействии мощного лазерного излучения на облачные системы и атмосферные аэрозоли) эту модель следует заменить на более адекватную.

К какому этапу эволюции аэродисперсной системы (см. лекцию 4) можно отнести рассматриваемые процессы? В процессе гомогенной нуклеации (лекции 7-8) могут образовываться кластеры критического размера r^* , которые при небольшом пересыщении окружающего пара могут вырасти в дальнейшем в достаточно большие капли путем конденсационного роста. При гетерогенной конденсации пара в атмосфере (в особенности – на

растворимых ядрах конденсации) конденсационный рост приводит к увеличению размеров облачных капель и формирует спектр их распределения. При образовании капель на заключительной стадии диспергации жидкости (см. лекции 5-6) недосыщение или пересыщение пара также приводит к включению этих процессов. Таким образом, испарение и конденсационный рост капель в пересыщенном паре наряду с процессами их движения соответствуют этапу эволюции («жизни», рис. 4.1) аэродисперсных систем.

Теория Максвелла для диффузионного режима испарения

Основоположником теории испарения капель в газовой среде был выдающийся английский ученый Дж. К. Максвелл. В 1887 г. он впервые рассмотрел следующую идеализированную задачу.

Одиночная сферическая капля радиусом R_p покоится в неограниченном объеме идеальной парогазовой смеси (рис. 11.1). Полное давление смеси $p = \text{const}$; давление пара над каплей равно давлению насыщенного пара над плоской границей раздела фаз p_s , причем $p_s/p \ll 1$; температуры капли и парогазовой смеси одинаковы и постоянны $T_p = T = \text{const}$. По современной газокинетической терминологии это означает, что число Кнудсена $Kn = \lambda_v/R_p \rightarrow 0$ (здесь λ_v - средняя длина свободного пробега молекул пара), а кнудсеновский слой вблизи поверхности капли отсутствует (см. лекции 9-10).

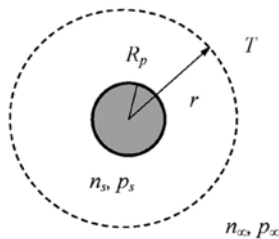


Рис. 11.1. Постановка задачи об испарении или конденсационном росте капли в диффузионном режиме

В рассматриваемом случае стационарного испарения диффузионный поток пара вещества капли N (размерностью 1/с) через любую concentрическую с каплей сферическую поверхность радиусом r является постоянным, определяемым из решения уравнения Лапласа $\Delta n = 0$, где n - числовая концентрация молекул пара (размерностью 1/м³) в точке с координатой r . Использование уравнения Лапласа обусловлено математическими аналогиями в теориях диффузии и электрического потенциала, из чего исходил Максвелл. Поток числа молекул пара выражается уравнением

$$N = -4\pi r^2 \frac{dn}{dr} D, \quad (11.1)$$

где D - коэффициент диффузии пара (размерностью м²/с). Знак «-» в уравнении означает преимущественный поток пара от капли, что соответствует процессу испарения. Интегрируя ур. (11.1), получаем $n = N/(4\pi r D) + c$, где c - константа интегрирования. Она определяется из граничных условий для числовой концентрации пара: $n = n_s$ при $r = R_p$; $n = n_\infty$ при $r \rightarrow \infty$. Подстановка полученного результата в ур. (11.1) приводит к формуле Максвелла:

$$N = 4\pi R_p D (n_s - n_\infty). \quad (11.2)$$

Таким образом, оцененный поток пара (иногда не совсем точно называемый скоростью испарения) полностью определяется скоростью диффузии пара в среде, поэтому данный режим испарения называют диффузионным или диффузионно-контролируемым. Заметим также, что в данном режиме $N \sim R_p$.

Если пар считать идеальным газом, то $p_s = n_s k T$, а формулу Максвелла можно записать в более удобном для практических целей виде

$$I = \frac{4\pi R_p D M}{R T} (p_s - p_\infty), \quad (11.3)$$

где $I = mN$ - массовый поток пара (размерностью кг/с), m и M - масса молекулы пара и его молярная масса соответственно, R - универсальная газовая постоянная.

Строго говоря, испарение капль не может быть стационарным процессом, так как радиус капль, а значит и скорость испарения непрерывно уменьшаются в этом процессе. Однако, если отношение плотностей пара и жидкости капли мало (что допустимо в большинстве реальных ситуаций), то и отношение линейной скорости испарения капли к тепловой скорости движения молекул парогазовой смеси также мало

$$(dR_p / dt) / \bar{v}_g \ll 1.$$

Тогда можно считать режим испарения капли *квазистационарным* процессом, т.е. принять, что скорость испарения в любой момент времени выражается ур. (11.2) или (11.3), где радиус капли $R_p(t)$ считается известным (Фукс, 1958).

Единственным примером строго выполняющегося условия стационарности режима является случай испарения маленьких капелек в атмосфере, насыщенной паром, за счет повышенного давления капль вследствие эффекта Кельвина (Нестле, 1932). В этом случае скорость испарения является постоянной величиной и не зависит от радиуса капли

$$I = \frac{8\pi m n_\infty \sigma M D}{\rho_p R T},$$

где ρ_p и σ – плотность и коэффициент поверхностного натяжения вещества капли соответственно (Фукс, 1958).

Уравнение Ленгмюра для времени испарения капли

Так как $I = -dm_p / dt$, а масса капли $m_p = (4/3)\pi R_p^3 \rho_p$, то

$$-\frac{dR_p^2}{dt} = \frac{2DM}{\rho_p R T} (p_S - p_\infty).$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$R_{p0}^2 - R_p^2 = \frac{2DM}{\rho_p R T} (p_S - p_\infty) t, \quad (11.4)$$

где R_{p0} – радиус капли в начальный момент времени. Таким образом, площадь поверхности капли есть линейная функция

времени при ее испарении. Этот вывод также относится и к процессу конденсационного роста капль в пересыщенном паре: при этом значение p_∞ должно быть больше значения p_S .

Переформулировав полученный результат, найдем время испарения капли с начальным радиусом R_p до конечного радиуса R_{p0} :

$$t = \frac{\rho_p R T (R_p^2 - R_{p0}^2)}{2DM(p_S - p_\infty)} = -\frac{\rho_p R T (R_p^2 - R_{p0}^2)}{2DM p_\infty (1 - S)}, \quad (11.5)$$

где S – степень пересыщения пара. Данное уравнение называется уравнением Ленгмюра (1915). Естественно, что оно справедливо только для диффузионного режима испарения.

Формула Герца – Кнудсена для кинетического режима испарения

Если формула Максвелла соответствует диффузионному режиму испарения или конденсационного роста капль (число Кнудсена очень мало), то известные результаты Герца и Кнудсена (1882, 1911) описывают другой предельный режим испарения при $Kn \rightarrow \infty$ – кинетический или свободномолекулярный.

В условиях свободномолекулярного режима средняя длина свободного пробега молекул пара значительно превышает радиус капли. Плотность потока паровых молекул на каплю в условиях термодинамического равновесия согласно кинетической теории газов оценивается как $(1/4)n_\infty \bar{v}_g$, где $\bar{v}_g = \sqrt{8kT/\pi m}$ – характерная тепловая скорость движения молекул пара, n_∞ – числовая концентрация молекул пара вдали от капли. Доля α_m из числа падающих молекул пара конденсируется в жидкую фазу, а доля $(1 - \alpha_m)$ молекул – отражается от поверхности капли, не претерпев конденсации (α_m называется коэффициентом испарения/конденсации). Таким образом, плотность потока сконденсировавшихся молекул равна $J^- = (1/4)\alpha_m n_\infty \bar{v}_g$. С поверхности капли испаряется поток молекул плотностью

$J^+ = (1/4)\alpha_m n_0 \bar{v}_g$, где n_0 – числовая плотность молекул насыщенного пара, взятая при температуре капли. Оценив плотность результирующего потока числа молекул пара и проведя интегрирование по поверхности капли, для массового потока пара (скорости испарения) получаем:

$$I = \frac{1}{4} \pi R_p^2 \frac{M}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \alpha_m (p_0 - p_\infty). \quad (11.6)$$

Данная формула носит название формулы Герца – Кнудсена. Отметим, что в кинетическом режиме испарения (конденсации) массовый поток пропорционален квадрату радиуса частицы, в то время как в диффузионном режиме – первой степени радиуса.

Современное состояние вопроса

Приведенные результаты, несмотря на их фундаментальность и классический характер, отнюдь не исчерпывают всего многообразия особенностей процессов испарения и конденсационного роста капель, а также обладают существенными ограничениями. Коротко перечислим основные направления дальнейших исследований, которые на сегодняшний день привели к достаточно исчерпывающему теоретическому описанию проблемы, надежно подтвержденному экспериментально.

1. Большой вклад в решение проблемы внес Н.А. Фукс. В частности, он предложил способ существенного уточнения формул Максвелла и Ленгмюра, используя концепцию кнудсеновского слоя вблизи поверхности капли. Он предположил, что диффузионный процесс начинается не непосредственно на поверхности частицы, а на расстоянии порядка средней длины свободного пробега молекул пара от нее. Его результаты, полученные в рамках так называемого метода «граничной сферы», по сегодняшний день широко используются в инженерных расчетах, обладая достаточной точностью.

2. При выводе формул Максвелла и Герца – Кнудсена предполагалось, что температура капли и парогазовой смеси одинаковы (случай изотермического испарения/конденсации). Такое приближение отнюдь не является универсальным, поэтому учету

скрытой теплоты фазового перехода в исследуемых процессах впоследствии уделялось пристальное внимание. К настоящему времени процессы неізотермического испарения или конденсационного роста капель достаточно хорошо исследованы теоретически.

3. Большое значение для рассматриваемой проблемы имеет состав газовой среды. В частности, за прошедшие годы был достигнут существенный прогресс в описании процессов испарения/конденсации в парогазовых смесях различного состава. Ранний же этап исследований в основном касался процессов испарения/конденсации в собственном паре вещества частицы.

4. Проблемы испарения/конденсационного роста капель – это типичные задачи кинетической теории газов и динамики разреженных газов. В настоящее время появилась принципиальная возможность исследования этих процессов на кинетическом уровне, т.е. основываясь на решении граничных задач на основе уравнения Больцмана (включая методы прямого статистического моделирования и молекулярной динамики). Такой уровень описания проблемы («из первых принципов») позволяет оценить пригодность и ограничения полученных ранее феноменологических результатов. Кроме того, эти методы позволяют проанализировать проблему во всем диапазоне чисел Кнудсена – от континуального до свободномолекулярного режимов.

5. Рассмотренные выше процессы квазистационарного (или «слабого») испарения/конденсации капель являются частными случаями широкого класса нестационарных явлений, управляемых величиной интенсивности теплоотвода от капли. При этом могут организовываться всевозможные варианты газодинамических процессов, исследование которых не завершено и на сегодняшний день.

6. Очень важны экспериментальные исследования рассмотренных проблем. В этой области достигнут огромный прогресс по сравнению с уровнем результатов, представленных в монографии Фукса (1958). В частности, было прояснено влияние на скорость испарения возможных значений коэффициентов испарения/конденсации. Например, для капель воды значение α_m может изменяться от 0,04 до 1, что примерно также изменяет и

скорость испарения капель. Большой интерес представляет и экспериментальное исследование процессов испарения для электрически заряженных капель.

7. Полученные результаты в данной области в настоящее время широко используются в прикладных исследованиях. В частности, можно привести пример регулирования и управления выпадением осадков посредством модификации спектров размеров облачных капель за счет пассивации их поверхности пленками из неиспаряющихся веществ. Развитие методов воздействия мощного лазерного излучения на облачные системы также интенсифицировало исследования в данной области.

Вопросы по лекции

1. Приведите примеры атмосферных и технологических приложений для проблем испарения и конденсационного роста капель.
2. Как следует понимать термин «квазистационарный режим испарения»? Какие трудности в описании проблемы снимает использование данного приближения?
3. Какие термодинамические условия необходимы для реализации процессов испарения и конденсационного роста капель?
4. Почему капля жидкости может испаряться даже в среде собственного насыщенного пара?
5. Учитывается ли в теории Максвелла структурность (молекулярность) газовой среды? Если учитывается, то на каком уровне описания?
6. Что является движущей силой процессов испарения/конденсации согласно формулам Максвелла и Герца – Кнудсена?
7. Как вы понимаете термины «диффузионный» и «кинетический» режимы испарения? Какие еще режимы процессов также принципиально возможны?
8. Пусть капля испарилась от некоторого начального радиуса R_p до ситуации $R_p = 0$ (превратилась в молекулярный кластер, который затем распался). Используя формулу Ленгмюра, оцените время такого процесса.
9. Какой физический смысл имеет коэффициент испарения α_m ?

10. Почему в диффузионном режиме скорость испарения пропорциональна R_p , а в кинетическом режиме – R_p^2 ?

11. Как вы понимаете сущность метода «граничной сферы» в теории Фукса? Что данный метод уточняет в теории Максвелла?

Рекомендуемая литература по лекции

Стандартные подходы к вопросу рассмотрены в книгах Фукса (1958), Райста (1987), Грина и Лейна (1972), Амелина (1972), Швыдкого и др. (2001). Полезное качественное обсуждение проблемы представлено у Петрянова-Соколова и Сутугина (1989).

Для углубленного изучения рекомендуются следующие монографии и статьи:

Фукс Н.А., Сутугин А.Г. Высокодисперсные аэрозоли. М.: ВИНТИ, 1969.

Зуев В.Е., Копытин Ю.Д., Кузиковский А.В. Нелинейные оптические эффекты в аэрозолях. Новосибирск: Наука, 1980.

Кучеров А.Н. Режимы испарения капли водного аэрозоля // Теплофиз. высоких темпер. 1991. Т. 29. № 1. С. 144–152.

Hinds W.C. Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles. 2nd ed. N.Y.: Wiley–Interscience, 1999.

Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. N.Y.: Wiley–Interscience, 1998.

ЛЕКЦИЯ 12

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ И ДИФфуЗИЯ ЧАСТИЦ

Причины и характер броуновского движения аэрозольных частиц. – Законы, описывающие броуновскую диффузию частиц. – Теория броуновского движения Эйнштейна. – Диффузионно–седиментационное равновесие и «барометрическое» распределение частиц. – Влияние массы частицы на коэффициент броуновской диффузии. – Кажущийся средний свободный пробег аэрозольной частицы.

Причины и характер броуновского движения аэрозольных частиц

Частицы могут выводиться из аэрозольной системы двумя путями: 1) они способны коагулировать (агрегировать) с другими частицами и укрупняться до таких размеров, что будут интенсивно оседать на поверхности под действием силы тяжести; 2) могут мигрировать к поверхностям осаждения, ударяться о них и оставаться связанными с ними.

Процессы, вследствие которых аэрозольные частицы перемещаются к поверхности либо друг к другу без действия на них внешних сил, называются диффузионными, а движение частиц в таких процессах – броуновским движением.

Также часто употребляется термин *броуновская диффузия аэрозолей*, он подразумевает перенос частиц из областей с большей их концентрацией в области с меньшей концентрацией.

В механике аэрозолей броуновское движение и броуновская диффузия аэрозолей практически полностью определяют транспортные свойства субмикронных частиц, что будет проиллюстрировано ниже.

Аэрозольные частицы, взвешенные в газе, беспорядочно перемещаются из-за соударений с молекулами газа. Можно сказать, что броуновское движение аэрозолей «проявляет» скрытое тепловое молекулярное движение. Это явление в 1828 г. впервые наблюдал в жидкостях шотландский ботаник Броун, в честь которого оно и получило свое наименование. В 1881 г. Бодашевский изучил броуновское движение аэрозолей (частиц дыма) и

нашел, что оно подобно хаотическому движению молекул газа, постулируемому кинетической теорией.

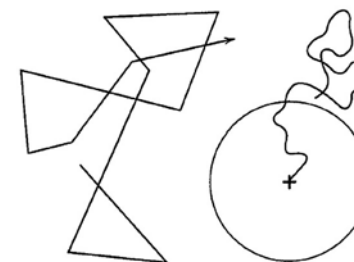


Рис. 12.1. Схематическое изображение траекторий движения молекул газа (хаотическое тепловое движение, слева) и аэрозолей (броуновское движение частиц, справа)

Законы, описывающие броуновскую диффузию частиц

Аэрозольные частицы можно представить себе как один из компонентов многокомпонентной газовой смеси, тогда возможны и справедливы известные физические и математические аналогии с процессами диффузии в газах.

Когда аэрозольные частицы однородно распределены в газе, броуновское движение будет изменять расположение отдельных частиц, но не ансамбля частиц как целого (ситуацию можно представить как своеобразную вибрацию такого ансамбля). Если же наблюдаются какие-либо неоднородности распределения частиц в пространстве, то броуновское движение будет способствовать выравниванию концентраций частиц в газе: из областей с высокими концентрациями они будут перемещаться в области с низкими концентрациями. Этот процесс диффузии частиц описывается теми же феноменологическими законами, что и процессы молекулярной диффузии – законами Фика (Райст, 1987).

Согласно первому закону Фика

$$J = -D_B \nabla n, \quad (12.1)$$

где J – плотность потока частиц ($1/(m^2 \cdot c)$), n – числовая концентрация ($1/m^3$), D_B (m^2/c) – коэффициент броуновской диффузии

частиц. Этот закон описывает процесс стационарной диффузии и формулируется следующим образом:

Плотность потока аэрозольных частиц через поверхность, нормальную к направлению переноса, пропорциональна градиенту концентрации частиц, взятому с обратным знаком.

Согласно второму закону Фика

$$\partial n / \partial t = D_B \Delta n. \quad (12.2)$$

Он описывает процесс нестационарной диффузии частиц в пространстве и формулируется так:

Производная концентрации аэрозольных частиц по времени в данной точке пространства пропорциональна лапласиану концентрации в этой точке.

Законы Фика (12.1)–(12.2) являются феноменологическими и не могут расшифровать структуру коэффициента броуновской диффузии D_B (для этого требуется разработка микроскопической модели процесса броуновской диффузии). Если же эта задача будет решена, то ур. (12.1)–(12.2) с соответствующими начальными и граничными условиями в принципе позволяют решать любые задачи диффузии аэрозолей в пространстве.

Теория броуновского движения Эйнштейна

В 1905–1906 гг. А. Эйнштейн опубликовал результаты, которые сегодня считаются основополагающими и классическими в теории броуновского движения аэрозольных частиц. В частности, им были получены выражения для среднего квадрата смещения частицы при ее броуновском движении и коэффициента броуновской диффузии частиц D_B .

В учебнике Райста (1987) приведен вывод выражения для D_B , фактически повторяющий метод Эйнштейна на основе использования понятия осмотического давления. В учебнике Белюсова (1988) представлен упрощенный схематичный способ получения данного выражения. Здесь сразу будут приведены окончательные результаты теории Эйнштейна и их обсуждение.

Средний квадрат смещения частиц при поступательном броуновском движении. Рассмотрим задачу об одномерном броуновском движении системы из N частиц, в начальный момент времени сосредоточенных в элементарном объеме вблизи точки $x=0$. Требуется определить числовую плотность (концентрацию) частиц $n(x, t)$ в произвольный момент времени. Используем второй закон Фика для нестационарной диффузии в одномерном случае

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 n}{\partial x^2},$$

его известное решение дает нормальное (гауссовское) распределение для концентрации частиц:

$$n(x, t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi D_B t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_B t}\right), \quad (12.3)$$

причем $N = \int_{-\infty}^{+\infty} n(x) dx$ (условие нормировки).

Оценим среднее смещение частиц в этом процессе

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x n(x) dx / \int_{-\infty}^{+\infty} n(x) dx = 0,$$

однако среднее значение квадрата смещения уже не равно нулю

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n(x) dx / \int_{-\infty}^{+\infty} n(x) dx = 2D_B t. \quad (12.4)$$

При трехмерном движении смещение за любой период времени будет меньше, чем при одномерном, так как часть времени частица будет смещаться под прямым углом к интересующему нас направлению. Поэтому при трехмерном движении средне-квадратичное смещение частицы составляет $\langle s^2 \rangle = (4/\pi) D_B t$ (Райст, 1987).

Коэффициент поступательной броуновской диффузии частиц. Рассмотрение задачи о броуновской диффузии частиц по аналогии с известной проблемой возникновения осмотического давления растворенного вещества в растворителе в коллоидной химии, позволило Эйнштейну получить универсальное соотношение для коэффициента броуновской диффузии, расшифровав

его структуру в простых и понятных терминах механики аэрозолей (Райст, 1987)

$$D_B = kTB, \quad (12.5)$$

где B – подвижность частицы (скорость, приобретаемая частицей под действием единичной силы), T – температура газа, k – постоянная Больцмана. Подвижность частицы B выражается через время механической релаксации частицы τ , а значит – через характеристики задачи о силе сопротивления

$$B = \frac{\tau}{m_p} = \frac{C_c}{6\pi\eta R_p}, \quad (12.6)$$

где C_c – эмпирическая поправка Каннингема, учитывающая отклонение закона сопротивления от формулы Стокса при конечных числах Кнудсена (Райст, 1987).

При нормальных условиях для частицы с $R_p = 0,5$ мкм $D_B \approx 2,7 \cdot 10^{-11}$ м²/с, что примерно в миллион раз меньше, чем для значений коэффициентов молекулярной диффузии.

Таблица 12.1

Характеристики поступательного броуновского движения частиц

Диаметр частицы d_p , мкм	Подвижность частицы B , м/(Н·с)	Коэффициент диффузии B_p , м ² /с	Тепловая скорость частицы \bar{v}_p , м/с
0,00037*	—	$2,0 \cdot 10^{-5}$	460*
0,01	$1,3 \cdot 10^{13}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$	4,4
0,1	$1,7 \cdot 10^{11}$	$6,9 \cdot 10^{-10}$	0,14
1,0	$6,8 \cdot 10^9$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	0,0044
10	$6,0 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	0,00014

* Диаметр и скорость молекулы азота

Пример. Аэрозоль табачного дыма, содержащий частицы диаметром 0,25 мкм, собрали в сферическую колбу диаметром 5 см. Какое время потребуется частице, находящейся в центре колбы, для достижения стенки?

Оценка коэффициента броуновской диффузии частиц указанного размера по ур. (12.6) дает $D_B = 1,6 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Из ур. (12.4) получаем $t = \langle x^2 \rangle / (2D_B) = 35,5$ суток. Таким образом, данный пример показывает, что учет броуновской диффузии частиц исключительно важен в двух случаях:

- 1) при рассмотрении поведения частиц, находящихся вблизи каких-либо поверхностей осаждения,
- 2) когда аэрозольные частицы настолько малы (субмикронные аэрозоли), что величина D_B приближается к значениям коэффициентов молекулярной диффузии.

Броуновское вращение частиц. Помимо поступательного броуновского движения, хаотическое тепловое движение молекул газа и их столкновения с частицей может приводить и к броуновскому вращению частиц. Его характеристики описываются следующим соотношением (Фукс, 1955)

$$\langle \theta^2 \rangle = 2D_\theta t, \quad (12.7)$$

где $\langle \theta^2 \rangle$ – среднее значение квадрата угла поворота частицы относительно выбранной оси вращения за время t . Для крупных сферических частиц

$$D_\theta = kT / (8\pi\eta R_p^3). \quad (12.8)$$

Из ур. (12.6) и (12.8) видно, что коэффициенты броуновской диффузии частиц (как поступательной, так и вращательной) являются функциями вязкости газа как дисперсионной среды и размера частиц.

Пример. Определить среднее число оборотов N , которое совершает за 1 минуту частица диаметром 5 мкм в воздухе при 20° С.

Из ур. (12.7)–(12.8) получаем $\langle \theta^2 \rangle = 67,5$ рад.², $\sqrt{\langle \theta^2 \rangle} = 8,22$ рад., $N = \sqrt{\langle \theta^2 \rangle} / 2\pi = 1,31$ об/мин, т.е. достаточно крупная частица вращается достаточно медленно.

Оценки такого рода показывают, что частицы неправильной формы с эквивалентным диаметром менее 1 мкм вращаются настолько быстро, что глаз не в состоянии уловить их мерцание

при освещении за счет эффекта светорассеяния, а для частиц с диаметром более 20 мкм броуновское вращение очень медленное. Таким образом, наблюдаемое мерцание частиц пыли при освещении позволяет грубо оценить их размер в $1 \div 20$ мкм.

Диффузионно-седиментационное равновесие и «барометрическое» распределение частиц

Рассмотрим одномерные вертикальные процессы броуновской диффузии и гравитационной седиментации для аэродисперсной системы (они обычно сопоставимы по величине эффекта). Плотность диффузионного потока частиц вдоль оси z равна

$$J_D = -D_B \frac{dn}{dz},$$

плотность потока частиц за счет седиментации составляет

$$J_S = nV_S,$$

где V_S - средняя скорость гравитационной седиментации частиц. Она определяется из условия равенства сил тяжести $m_p g$ и сопротивления среды $KV_S = V_S/B = kTV_S/D_B$, откуда

$$V_S = D_B \frac{m_p g}{kT}, \text{ а } J_S = nD_B \frac{m_p g}{kT}.$$

Если в системе наступает так называемое диффузионно-седиментационное равновесие, то $J_D = J_S$,

$$-D_B \frac{dn}{dz} = nD_B \frac{m_p g}{kT}, \quad \frac{dn}{n} = -\frac{m_p g}{kT} dz, \\ n = n_0 \exp\left(-\frac{m_p g}{kT} z\right). \quad (12.9)$$

Полученное выражение отражает так называемое «барометрическое» распределение частиц по высоте z над поверхностью осаждения в спокойной атмосфере (без конвективных токов воздуха). Его название обусловлено совпадением формы уравнения с так называемой «барометрической формулой» в кинетической теории газов (распределением Больцмана для молекул газа по величине их потенциальной энергии).

Полученная формула несколько идеализированно описывает ряд интересных эффектов в проблемах осаждения частиц. При нормальных условиях эффектами броуновской диффузии можно пренебрегать для частиц крупнее 0,3 мкм (для них уже нет диффузионно-седиментационного равновесия, преобладает седиментация), и они беспрепятственно достигнут поверхности осаждения. В случае частиц с диаметрами 0,1 мкм диффузионно-седиментационное равновесие достигается в слое газа на высоте 0,8 мм над поверхностью, а для частиц диаметром 0,01 мкм оно реализуется на высоте 50 см.

Таким образом, высокодисперсные (субмикронные) аэрозоли не оседают на поверхности вследствие гравитационной седиментации, броуновское движение будет удерживать их во взвешенном состоянии. Данный вывод имеет принципиальное значение для процессов и методов газоочистки.

Влияние массы частицы на коэффициент броуновской диффузии

Из ур. (12.5)–(12.6) следует, что $D_B = kTB = (\tau/m_p)kT$, но $\tau = (m_p/6\pi\eta R_p)C_c$. Тогда D_B не зависит от массы частицы m_p , что совершенно не понятно физически. Это кажущееся противоречие объясняет теория Орнштейна–Цернике (1934), которая уточняет результаты элементарной теории броуновского движения Эйнштейна. Она дает следующее уточненное выражение для среднего квадрата смещения частицы

$$\langle x^2 \rangle = 2D_B[t - \tau(1 - \exp(-\tau/t))], \quad (12.10)$$

где время механической релаксации частицы τ уже зависит от массы частицы m_p . При больших временах рассматриваемого процесса этот результат переходит в соотношение Эйнштейна:

$$t \gg \tau, \quad \langle x^2 \rangle \rightarrow 2D_B t.$$

Так как время механической релаксации частицы крайне мало для большинства реальных ситуаций (см. лекции 9-10), то можно считать, что D_B действительно очень слабо зависит от массы аэрозольной частицы.

Кажущийся средний свободный пробег аэрозольной частицы

В кинетической теории газов важной кинематической характеристикой является средняя длина свободного пробега молекул газа λ_g . Ранее было выяснено, что броуновское движение аэрозольных частиц полностью обусловлено хаотическим тепловым движением молекул. Поэтому для механики аэрозолей большой интерес представляет принципиальный вопрос – можно ли и для аэрозольных частиц ввести характеристику с аналогичными свойствами?

Положительный ответ на этот вопрос существует и решается введением так называемого «кажущегося среднего свободного пробега аэрозольной частицы λ_p » (Фукс, 1955).

Он представляет собой расстояние, которое в среднем преодолевает частица в выделенном направлении, пока ее скорость в данном направлении не станет равна нулю.

Фукс (1955) предлагает определить его как

$$\lambda_p = \tau \cdot \bar{v}_p = \tau \cdot \sqrt{8kT/\pi m_p}, \quad (12.11)$$

При нормальных условиях λ_p имеет минимальное значение для $R_p \approx 0,025$ мкм. Для частиц с размерами на два порядка меньше или больше, λ_p возрастает лишь в 5 раз (таблица 12.2).

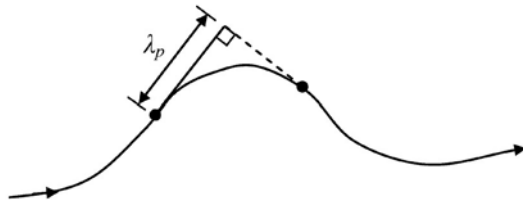


Рис. 12.2. К определению кажущегося среднего свободного пробега аэрозольной частицы

Таблица 12.2

Кажущийся средний свободный пробег для частиц плотностью 1 г/см^3

Диаметр частицы d_p , мкм	Время механической релаксации τ , с	Тепловая скорость частицы \bar{v}_p , м/с	Средний свободный пробег λ_p , мкм
0,00037*	—	460*	0,066
0,01	$6,8 \cdot 10^{-9}$	4,4	0,030
0,1	$8,8 \cdot 10^{-8}$	0,14	0,012
1,0	$3,6 \cdot 10^{-6}$	0,0044	0,016
10	$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,00014	0,044

* Диаметр и скорость молекулы азота

Вопросы по лекции

1. Какие процессы в механике аэрозолей принято называть диффузионными? Участвуют ли в процессе диффузии частиц внешние силы?
2. Что является первопричиной броуновского движения аэрозольных частиц?
3. Каков смысл коэффициента броуновской диффузии частиц в феноменологических законах Фика? Какой подход необходим для расшифровки его структуры?
4. Почему среднее смещение частиц при броуновской диффузии равно нулю?
5. Почему при трехмерном движении среднеквадратичное смещение частиц меньше, чем при одномерном?
6. Что такое подвижность частиц? Через какие характеристики она выражается в механике аэрозолей?
7. Каковы характерные порядки коэффициентов броуновской диффузии частиц и коэффициентов молекулярной диффузии?
8. В каких проблемах механики аэрозолей обязательно необходим учет броуновской диффузии частиц?

9. Какая средняя энергия приходится на возбуждение поступательного или вращательного броуновского движения аэрозольных частиц?
10. От каких характеристик дисперсионной и дисперсной фазы аэрозолей зависит коэффициент броуновской диффузии?
11. К каким выводам при анализе процессов осаждения аэрозолей приводит анализ условий диффузионно-седиментационного равновесия частиц?
12. Как можно объяснить тот факт, что коэффициент броуновской диффузии очень слабо зависит от массы аэрозольной частицы?
13. Что такое кажущийся средний свободный пробег аэрозольных частиц? В чем сходство и разница этой характеристики по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул газа?

Рекомендуемая литература по лекции

Фундаментальное введение в проблему содержится в монографии Фукса (1955). Стандартные подходы к вопросу рассмотрены в книгах Райста (1987), Белоусова (1988), Хиндса (1999), Фридлендера (2000).

Для углубленного изучения проблемы рекомендуется следующее учебное пособие:

Nelson E. Dynamical theories of Brownian motion. 2nd ed. Princeton University Press, 2001.

ЛЕКЦИЯ 13

КОАГУЛЯЦИЯ АЭРОЗОЛЕЙ

Классификация типов коагуляции. – Кинетика броуновской коагуляции.

Классификация типов коагуляции

Аэрозоль как динамическая дисперсная система имеет ограниченное время жизни. В нем происходят процессы, приводящие к укрупнению первичных частиц и их последующей седиментации на поверхности осаждения. В процессе укрупнения происходит уменьшение удельной поверхности частиц и снижение их суммарной поверхностной энергии.

Коагуляция – наиболее важный процесс межчастичного взаимодействия в аэрозолях. Ее надо понимать как эффект слипания, агрегирования первичных частиц в процессе их взаимного движения и парных столкновений (тройные столкновения частиц обычно не учитываются как весьма маловероятные). Слияние жидких капель называется *коалесценцией*, для твердых частиц часто используется термин *агломерация*. Оба эффекта в целом можно характеризовать как *агрегацию* частиц. Происхождение этих терминов следующее: *coagulatio* (лат.) – свертывание, сгущение; *aggrego* (лат.) – присоединять.

В общем случае под *коагуляцией* понимают уменьшение степени дисперсности частиц (т.е. их укрупнение) при снижении числовой концентрации частиц. Основной целью теории коагуляции является предсказание того, как меняется во времени числовая концентрация и распределение частиц по размерам. В общем случае такая теория весьма сложна математически (в особенности – для полидисперсного аэрозоля), но имеется ряд ситуаций, когда достаточно простые теории процессов обладают большой физической значимостью и наглядностью.

Процессы коагуляции обычно подразделяют на *броуновскую* (синонимы – *тепловая*, *самопроизвольная*) и *вынужденную* коагуляцию. Первая является результатом броуновской диффузии аэрозолей, а вторая протекает под воздействием каких-либо внешних сил (рис.13.1).

Кинетика броуновской коагуляции

Теория Смолуховского для монодисперсного аэрозоля. Классические результаты в этой области были получены польским физиком Марианом фон Смолан-Смолуховским в начале 20-го века. Поэтому для данного типа коагуляции часто употребляется термин «теория коагуляции Смолуховского».

Физическая постановка задачи. Рассмотрим монодисперсный аэрозоль из сферических частиц, которые первоначально были равномерно распределены в объеме газа. Они испытывают поступательное броуновское движение, которое приводит к их сближению и столкновениям. Каждое парное столкновение частиц приводит к их слипанию (так называемая «быстрая» коагуляция, которой присуща максимальная эффективность слипания частиц; «медленная» коагуляция – не каждое столкновение приводит к слипанию). Предполагается также, что размер образовавшихся агрегатов на первоначальных этапах коагуляции мало отличается от размеров первичных частиц (это весьма сильное предположение, которое имеет важные следствия).

Метод решения и основные результаты. Рассматривается процесс броуновской диффузии частиц из неограниченного объема газа к одной неподвижной частице – так называемой «поглощающей сфере», все остальные частицы считаются материальными точками (рис. 13.2). Плотность потока частиц на «поглощающую сферу» может быть оценена согласно первому закону Фика для броуновской диффузии

$$J = -D_B \frac{dn}{dx}, \quad (13.1)$$

где n - числовая концентрация равномерно распределенных в объеме частиц; dn/dx - градиент концентрации частиц вблизи поверхности «поглощающей сферы». Частота столкновений движущихся частиц (материальных точек) с выбранной неподвижной частицей – «поглощающей сферой» – может быть оценена как

$$f = SJ = -\pi(4R_p)^2 D_B \frac{dn}{dx}, \quad (13.2)$$

где S - площадь поверхности «поглощающей сферы».

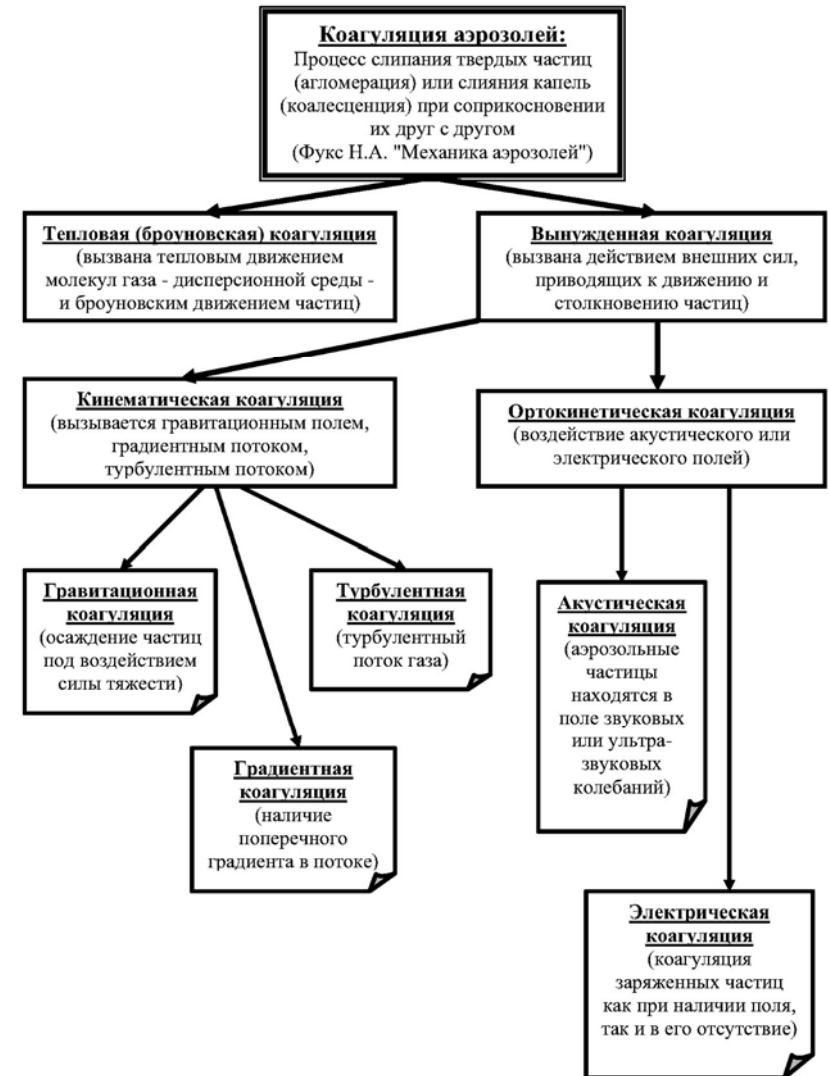


Рис. 13.1. Классификация типов коагуляции аэрозольных частиц

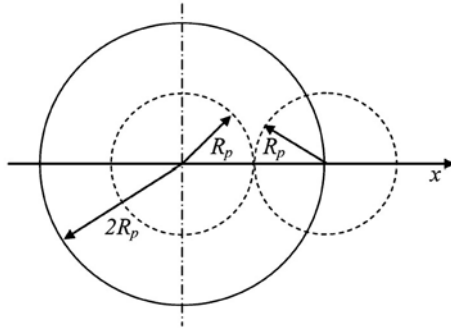


Рис. 13.2. Схематическое представление модели «поглощающей сферы»

Обратите внимание, что диаметр «поглощающей сферы» равен учетверенному радиусу реальной аэрозольной частицы R_p . Величина dn/dx может быть оценена из задачи о стационарной диффузии частиц вблизи поверхности осаждения как

$$\frac{dn}{dx} \approx -\frac{n}{R_p} \quad (13.3)$$

при условии $R_p > \lambda_p$, где λ_p – средняя длина кажущегося свободного пробега аэрозольных частиц (Фукс, 1955). Тогда $f = 16\pi R_p D_B n$, а частота столкновений всех частиц в единице объема в $n/2$ раз меньше, так как в столкновениях участвуют две частицы:

$$F = \frac{f}{2} = \frac{n}{2} (16\pi R_p D_B N) = 8\pi R_p D_B n^2.$$

Очевидно, что величина полной частоты столкновений F численно равна, но противоположна по знаку отыскиваемой скорости изменения числовой концентрации частиц dn/dt :

$$\frac{dn}{dt} = -8\pi R_p D_B n^2 = -K_0 n^2, \quad (13.4)$$

где K_0 – так называемая константа (коэффициент) коагуляции, размерностью $\text{м}^3/\text{с}$. Для тонко- и грубодисперсного аэрозоля ($R_p > 0,1 \text{ мкм}$) $K_0 = 4kTC_c/3\eta_g$.

Отметим, что для грубодисперсных частиц K_0 вообще не зависит от радиуса частиц, а для тонкодисперсного аэрозоля величина K_0 возрастает с уменьшением размера частиц согласно поправочному фактору Каннингема C_c (табл. 13.1).

Уравнение Смолуховского (13.4) – основное дифференциальное уравнение кинетики броуновской коагуляции. Его решение имеет вид (представлены две формы):

$$\frac{1}{n(t)} - \frac{1}{n_0} = K_0 t, \quad (13.5)$$

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + n_0 K_0 t}, \quad (13.6)$$

где n_0 – концентрация частиц в условный момент времени $t = 0$.

В случае высокодисперсных аэрозолей ($R_p < 0,1 \text{ мкм}$, $R_p \approx \lambda_p$) экспериментально обнаруживается отклонение от линейной зависимости по ур. (13.5). Когда размер частиц сопоставим со средней длиной «свободного пробега» частиц, то в сферическом слое вблизи поверхности «поглощающей сферы» частицы отсутствуют, а на его границе возникает скачок концентрации частиц (очевидна аналогия с газокинетическим кнудсеновским слоем). В этом случае необходимо вводить поправку в константу коагуляции, аналогичную поправке Каннингема (Фукс, 1955)

$$K = K_0 \left[1 + A \frac{\lambda_p}{R_p} \right]^{-1} = K_0 \beta, \quad (13.7)$$

где A – постоянная, зависящая от размера частиц, $A = 0,75 \div 0,90$ (табл. 13.1). Основные закономерности броуновской коагуляции монодисперсных частиц с учетом поправки Фукса (13.7) в настоящее время достаточно надежно подтверждены экспериментально (рис. 13.3).

Ур. (13.5)–(13.7) позволяют предсказать изменение числовой концентрации монодисперсных частиц во времени (рис. 13.4). Видно, что данный процесс является достаточно медленным, а скорость изменения концентрации частиц сильно зависит от их начальной концентрации. Характерные времена процесса

броуновской коагуляции монодисперсного аэрозоля для иллюстрации представлены в табл. 13.2.

Таблица 13.1

Константы коагуляции аэрозолей для нормальных условий			
Диаметр частицы, мкм	Поправочный фактор β , $10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$	K_0 , $10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$	K , $10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$
0,004	0,037	168	6,2
0,01	0,14	68	9,5
0,04	0,58	19	10,7
0,1	0,82	8,7	7,2
0,4	0,95	4,2	4,0
1,0	0,97	3,4	3,4
4,0	0,99	3,1	3,1
10,0	0,99	3,0	3,0

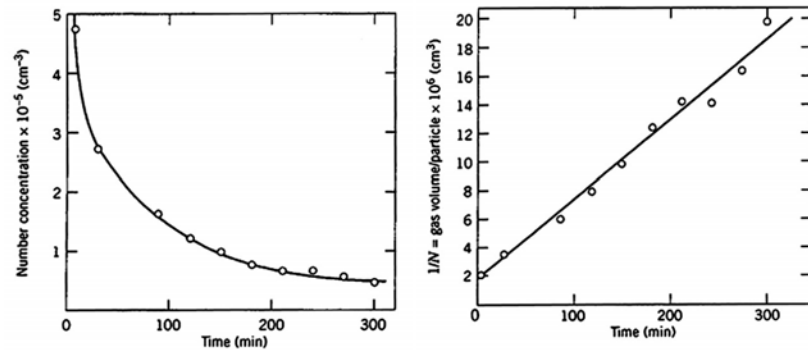


Рис. 13.3. Коагуляция монодисперсных частиц хлорида аммония в воздухе: сравнение теории Смолуховского с экспериментом, левый рисунок – ур. (13.5), правый – ур. (13.6). Тангенс угла наклона прямой на правом графике определяет константу коагуляции.

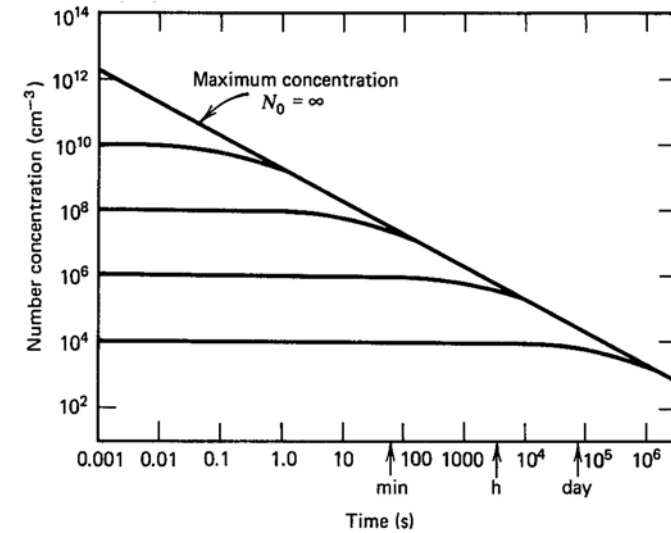


Рис. 13.4. Зависимость числовой концентрации частиц n от времени для броуновской коагуляции монодисперсного аэрозоля (разные кривые соответствуют различной начальной концентрации частиц)

Таблица 13.2

Характерные времена достижения половины начальной концентрации частиц и уменьшения вдвое размера частиц при броуновской коагуляции монодисперсного аэрозоля ($K = 5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$)

Начальная концентрация n_0 , см^{-3}	Время достижения концентрации $0,5 n_0$	Время удвоения размера частиц ($n = 0,125 n_0$)
10^{14}	20 мкс	140 мкс
10^{12}	2 мс	14 мс
10^{10}	0,2 с	1,4 с
10^8	20 с	140 с
10^6	33 мин.	4 час.
10^4	55 час.	16 дней
10^2	231 день	4 года

Допустим, что в процессе коалесценции жидких капелек нет потерь (стоков) частиц, тогда масса всех частиц из единицы объема газа остается постоянной:

$$m = \frac{4}{3} \pi R_p^3 \rho_p n_0 = \frac{4}{3} \pi R_p^3(t) n(t),$$

откуда

$$\frac{R_p(t)}{R_p^0} = \left[\frac{n_0}{n(t)} \right]^{1/3}, \quad R_p(t) = R_p^0 (1 + n_0 K_0 t)^{1/3}. \quad (13.8)$$

По ур. (13.8) можно оценить изменение радиуса жидких монодисперсных капель в процессе броуновской коалесценции.

Коагуляция полидисперсного аэрозоля. Рассмотрим основы теории броуновской коагуляции полидисперсных частиц аэрозоля. Для константы коагуляции частиц радиусом R_{p1} с другими частицами радиусом R_{p2} в первом приближении можно принять следующую оценку:

$$K(R_{p1}, R_{p2}) = 8\pi \frac{R_{p1} + R_{p2}}{2} \cdot \frac{D_{B1} + D_{B2}}{2}.$$

В общем случае константу коагуляции полидисперсного аэрозоля с известными функциями распределения частиц по размерам (например, с логарифмически-нормальным распределением) можно выразить следующим образом (Фукс, 1955):

$$K = \int_0^\infty \int_0^\infty K(R_{p1}, R_{p2}) f(R_{p1}, t) f(R_{p2}, t) dR_{p1} dR_{p2}.$$

Анализ результатов такого подхода показывает, что чем больше отношение радиусов частиц, тем больше константа коагуляции. При равных размерах частиц (т.е. для монодисперсного аэрозоля) константа коагуляции *минимальна*. Это означает, что в полидисперсном аэрозоле мелкие частицы должны быстро поглощаться крупными, что косвенно подтверждается в экспериментах: в процессе коагуляции полидисперсность не возрастает, а уменьшается. Сводка полезных результатов по константам броуновской коагуляции полидисперсного аэрозоля приведена в табл. 13.3 и на рис. 13.5.

Таблица 13.3

Константы коагуляции частиц полидисперсного аэрозоля

$K_{1,2}, 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$ с учетом поправки Фукса

d_1 , мкм	$d_2 = 0,01$ мкм	$d_2 = 0,1$ мкм	$d_2 = 1,0$ мкм	$d_2 = 10,0$ мкм
0,01	9,6	122	1700	17000
0,1	122	7,2	24	220
1,0	1700	24	3,4	10,3
10,0	17000	220	10,3	3,0

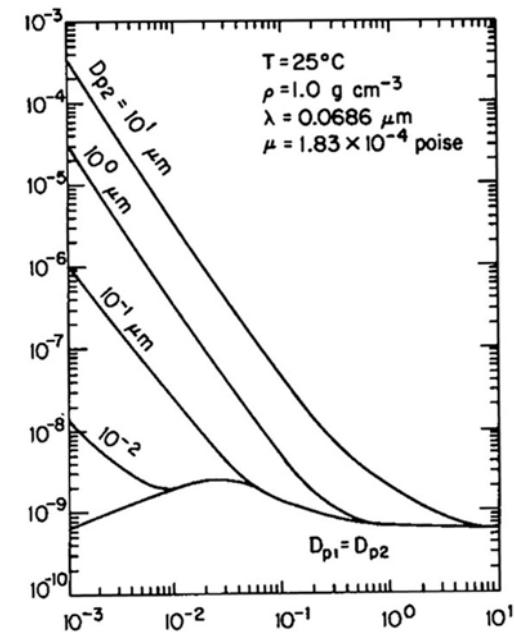


Рис. 13.5. Константа броуновской коагуляции для полидисперсного аэрозоля K_{12} (ось ординат) для частиц с диаметрами D_{p1} и D_{p2} , мкм. Ось абсцисс — диаметр D_{p1} , мкм (меньший диаметр). Пересечение вертикальной линии от оси абсцисс с кривой на графике для различных D_{p2} (частицы с большим диаметром) и проекция на ось ординат дадут значение константы коагуляции K_{12}

Вопросы по лекции

1. В чем различие процессов броуновской и вынужденной коагуляции аэрозольных частиц?
2. Каковы основные предположения теории Смолуховского для кинетики броуновской коагуляции?
3. Как вводится понятие «поглощающей сферы» в теории Смолуховского? Каков ее радиус по сравнению с размером реальной частицы?
4. На каком этапе процесса коагуляции монодисперсного аэрозоля теория Смолуховского обладает максимальной погрешностью?
5. Как зависит от времени числовая концентрация частиц при броуновской коагуляции?
6. В чем смысл поправки Фукса для теории броуновской коагуляции по Смолуховскому?
7. Как зависит темп изменения концентрации монодисперсных частиц во времени от начальной концентрации частиц?
8. По какому закону изменяется радиус капель при броуновской коалесценции?
9. Какую информацию о свойствах аэрозоля необходимо иметь для оценки константы коагуляции полидисперсного аэрозоля?
10. Как зависит константа коагуляции полидисперсного аэрозоля от отношения радиусов частиц? Почему константа коагуляции для частиц близких размеров минимальна?

Рекомендуемая литература по лекции

Стандартные подходы к вопросу рассмотрены в книгах Фукса (1955), Белоусова (1988), Райста (1987), Швыдкого и др. (2001). Методически полезный материал содержится также в англоязычных монографиях Хиндса (1999), Вильямса и Лойалки (1991), Фридлендера (2000).

ЛЕКЦИЯ 14

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ

Введение. – Механизмы зарядки аэрозольных частиц. – Диффузионная зарядка частиц. – Зарядка частиц в электрическом поле. – Максимальная величина заряда частицы. – Равновесное распределение зарядов.

Введение

До сих пор аэрозольные частицы рассматривались как незаряженные, и мы пренебрегали действием электрических сил как между самими частицами, так и между частицами и приложенным внешним электрическим полем. В реальности большинство аэродисперсных систем обладает электрическим зарядом, это свойство фактически является универсальным как для технологических, так и для природных атмосферных аэрозолей.

Важность изучения электрических свойств аэрозолей мотивируется следующими положениями:

1. Большинство аэрозолей несут заряд, который может постоянно перераспределяться между частицами;
2. Внешние электрические поля могут эффективно влиять как на величину заряда частиц, так и на характеристики их движения;
3. Проявления особых свойств заряженных аэрозолей важны как для изучения процессов с атмосферным аэрозолем, так и в очень многих технологических приложениях;
4. На сегодняшний день создано множество разнообразных измерительных аэрозольных приборов, использующих электрические свойства аэрозолей.

Механизмы зарядки аэрозольных частиц

К основным процессам, приводящим к образованию заряда на частице, относятся прямая ионизация частиц; статическая электризация частиц; столкновения с ионами или ионными кластерами (в том числе в присутствии внешнего электрического поля); ионизация частиц электромагнитным излучением (ультрафиолетовым, рентгеновским или гамма-излучением). При

этом перечисленные процессы могут протекать как по отдельности, так и совместно (Райст, 1987).

Прямая ионизация частиц. Под ней, по-видимому, следует понимать ионизацию аэрозольных частиц высокоэнергетическими атомами и молекулами (но не электромагнитным излучением). Райст (1987) полагает, что этот механизм не является существенным, так как основной эффект ионизации будет производиться за счет молекул воздуха, но не за счет малого количества в нем аэрозольных частиц.

Статическая электризация. Этот процесс может протекать за счет действия различных механизмов.

1. *Электролитические эффекты.* В этом случае жидкие растворы с высокой диэлектрической проницаемостью, из которых состоит вещество капли, обмениваются ионами с металлическими или другими твердыми поверхностями. Например, капли воды, стекающие с поверхности металла, уносят с собой значительный заряд. По всей видимости, этот механизм играет большую роль при зарядке аэрозолей.

2. *Контактная электризация.* В этом процессе электроны с чистых сухих поверхностей различных металлов, находящихся в соприкосновении, перемещаются в глубь металла с более низкой работой выхода электронов. Так как при этом между контактирующими поверхностями должны отсутствовать пленки примеси, то этот механизм, по всей видимости, не может иметь существенного значения в процессах статической зарядки частиц.

3. *Электризация при распылении.* Известно, что в верхнем слое жидкости с высокой диэлектрической проницаемостью (например, в воде) благодаря действию поверхностных сил возрастает концентрация электронов и отрицательных ионов (образуется так называемый двойной электрический слой (Фролов, 1989)). При распылении жидкости этот поверхностный слой разрушается, и образующиеся мелкие капли в основном заряжаются отрицательно, в то время как крупные заряжаются положительно либо отрицательно или остаются незаряженными примерно с равной вероятностью (Райст, 1987). Капли, образовавшиеся при распылении, обычно содержат лишь несколько элементарных

зарядов. Описанный механизм играет большую роль при зарядке аэрозолей и часто действует совместно с другими механизмами.

4. *Электризация трением.* В этом процессе сухие неметаллические частицы приобретают заряд при контакте с металлами или другими частицами. Некоторые детали данного процесса хорошо изучены, хотя фундаментальные причины этого распространенного механизма остаются не до конца понятными (Райст, 1987).

5. *Ионизация в пламени.* Очень значимый механизм зарядки частиц, имеющий широкие технологические приложения. Например, в реакционной зоне воздушно-углеводородного пламени концентрация ионов достигает $10^9 \div 10^{12} \text{ 1/см}^3$, причем там определенно присутствуют положительные ионы, но вопрос о преобладании отрицательных ионов или свободных электронов остается спорным (Райст, 1987). Наличие в пламени мелких частиц вещества значительно увеличивает концентрацию свободных электрических зарядов. Например, на угольной частице диаметром 0,02 мкм, образовавшейся при сгорании ацетилена, в среднем содержится десять элементарных зарядов, что соответствует 10^{18} элементарных зарядов на грамм.

Столкновения с ионами или ионными кластерами. По всей видимости, это наиболее изученный из основных механизмов электризации аэрозолей. Ионы или ионные кластеры в воздухе образуются, например, при присоединении нейтральными аэрозольными частицами положительных или отрицательных ионов, возникших за счет энергии α -, β - и γ -лучей в процессе радиоактивного распада изотопов. Образование ионов возможно и при электрических разрядах различного типа.

К зарядке аэрозольных частиц ведут два процесса, действующих по отдельности или совместно. В процессе *диффузионной зарядки* аэрозольные частицы заряжаются при столкновении с диффундирующими ионами в отсутствие внешнего электрического поля. В процессе *зарядки в электрическом поле* частицы приобретают заряд, сталкиваясь в основном с ионами, движущимися по направлению внешнего электрического поля. Эти процессы можно рассматривать как аналоги молекулярной и конвективной диффузии. Скорость зарядки в электрическом по-

ле выше, чем при диффузионной зарядке. Для очень мелких частиц диффузионная зарядка играет большую роль даже в присутствии внешнего электрического поля.

Диффузионная зарядка частиц

Рассмотрим данный процесс подробнее при следующих предположениях: 1) частицы сферические (или изометрические), 2) частицы аэрозоля монодисперсные (полидисперсность усложняет, но не опровергает теорию), 3) частицы не взаимодействуют между собой (что можно принять при их малой счетной концентрации), 4) около каждой частицы концентрация ионов и электрическое поле однородны. Эти предположения (за рядом небольших исключений) справедливы как для атмосферных, так и для промышленных аэрозолей (Райст, 1987).

При диффузионной зарядке частицы заряжаются ионами одного знака (униполярными ионами) в отсутствие внешнего электрического поля. Столкновения ионов с частицей трактуются как результат хаотического теплового движения ионов, а броуновским движением самих частиц обычно пренебрегают. Элементарная теория диффузионной зарядки была разработана Уайтом. Считается, что ионы диффундируют в газе в соответствии с основными положениями молекулярно-кинетической теории. При столкновении с частицей ион остается на ней, таким образом она накапливает заряд. Он порождает электрическое поле, которое отталкивает приближающиеся ионы того же знака; по мере накопления заряда частицы скорость его накопления снижается.

Результаты теории Уайта можно представить в виде

$$n/n' = \ln(1 + t/t'), \quad (14.1)$$

где $n(t)$ – заряд частицы в момент времени t ; $n' = D_p kT / (2e^2)$ – характерный заряд частицы, приобретаемый ею за характерное время зарядки $t' = 2kT / (\pi D_p \bar{v}_i N_0 e^2)$, \bar{v}_i – тепловая скорость движения ионов, N_0 – средняя концентрация ионов в газе, e – элементарный заряд электрона. На рис. 14.1 представлен график ур. (14.1).

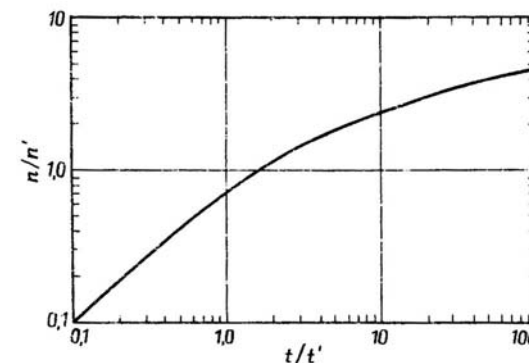


Рис. 14.1. Результаты теории Уайта для диффузионной зарядки аэрозольной частицы согласно ур. (14.1)

Видно, что быстрый рост заряда на частице в начальный период времени сменяется затем более медленным. По теории Уайта предельного заряда частицы не существует, что физически неверно – при достижении определенного заряда частицы начинается эмиссия электронов с ее поверхности. Кроме того, данная теория справедлива лишь в тех случаях, когда средняя длина свободного пробега ионов меньше или порядка размера частицы. В теории также не учтен стохастический характер приобретения частицей заряда.

Теория Уайта была усовершенствована Фуксом и независимо от него Брикардом в 1962-1963 гг.; эта теория носит название теории Фукса – Брикарда и хорошо согласуется с экспериментом (рис. 14.2). На рисунке для сопоставления с более точной теорией приведена и элементарная теория Уайта.

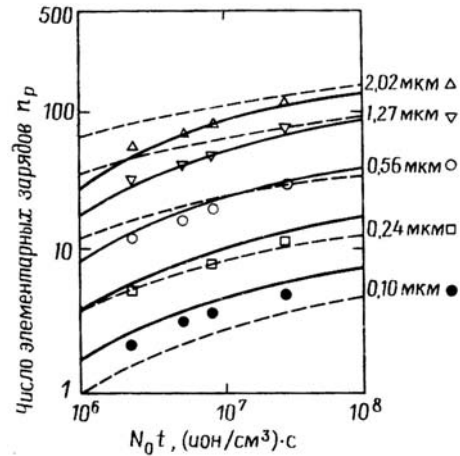


Рис. 14.2. Сравнение теории Фукса – Брикарда (сплошные линии) с теорией Уайта (штриховые линии) и экспериментом (Райст, 1987)

Зарядка частиц в электрическом поле

В отличие от диффузионной зарядки, данный процесс происходит в потоке униполярных ионов, направленно движущихся в приложенном электрическом поле. В этом процессе (в отличие от предыдущего) происходит насыщение частицы зарядом, величина предельного заряда оценивается как

$$n_s = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2} \frac{E_0 D_p^2}{4e}, \quad (14.2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость частицы, E_0 – напряженность невозмущенного электрического поля.

Результаты теории зарядки частиц во внешнем поле удобно представить в виде

$$n/n_s = t/(t + t_0), \quad (14.3)$$

где $t_0 = 1/(\pi N_0 e Z)$ – постоянная времени, характеризующая быстроту зарядки частицы (за время t_0 частица получит половину предельного заряда); Z – подвижность ионов (скорость иона под действием электрического поля единичной напряженности). На рис. 14.3 представлен график этого уравнения.

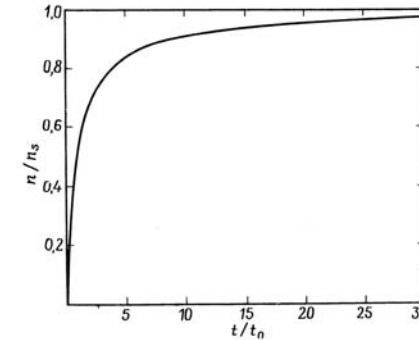


Рис. 14.3. Зависимость отношения заряда частицы к ее предельному заряду от безразмерного времени

За время t_0 частица получит половину предельного заряда, а за $10t_0$ – 91% предельной величины. Чем крупнее частица, тем больше ее предельный заряд, но постоянная времени t_0 не зависит от размера частицы, а относительные скорости зарядки частиц различных размеров одинаковы. Это означает, что частицы различных размеров в поле электростатического осадителя за одинаковый промежуток времени будут заряжаться до одинакового значения n/n_s .

Максимальная величина заряда частицы

Выше было показано, что при данной напряженности электрического поля и размере частицы существует максимально возможный ее заряд. Он реализуется, когда напряженность внешнего поля становится равной поверхностной напряженности, необходимой для начала спонтанной эмиссии электронов. Для твердой сферической частицы предельный заряд равен

$$n_{\max} = E_s D_p^2 / (4e), \quad (14.4)$$

где E_s – напряженность достижения поверхностной эмиссии электронов или ионов (для электронов $E_s = 3,3 \cdot 10^4$, для ионов $E_s = 6,67 \cdot 10^5$ ед. потенциала СГСЭ/см). Например, максималь-

ный положительный заряд частицы диаметром 0,01 мкм составит около 350 единичных зарядов.

Однако заряд жидкой капли не может достичь предельного значения за исключением случая, когда ее размеры очень малы. На заряд накладывается дополнительное ограничение, известное как предел Рэлея. Известно, сильно заряженная капля будет испаряться до тех пор, пока внешняя сила электрического поля на поверхности капли не превысит внутреннюю силу ее поверхностного натяжения. В этот момент капля разорвется на части, а ее заряд распределится по большей поверхности нескольких более мелких капелек. Рэлей получил выражение для количества электронов на капле, необходимого для ее разрыва

$$n_R = \sqrt{2\pi\sigma D_p^3} / e, \quad (14.5)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения вещества капли. Правильность этой формулы была подтверждена экспериментально (Райст, 1987). В табл. 14.1 приведены значения предельных зарядов для частиц различных размеров.

Таблица 14.1

<i>Предельное число элементарных зарядов на частице</i>			
Предел	Диаметр частиц, мкм		
	0,01	1,0	100
Ионный предел	$3,47 \cdot 10^2$	$3,47 \cdot 10^6$	$3,47 \cdot 10^{10}$
Электронный предел	$1,72 \cdot 10^1$	$1,72 \cdot 10^5$	$1,72 \cdot 10^9$
Предел Рэлея	$4,45 \cdot 10^1$	$4,45 \cdot 10^4$	$4,45 \cdot 10^7$
(капля воды)			
Предел Рэлея (капля этилового спирта)	$2,39 \cdot 10^1$	$2,39 \cdot 10^4$	$2,39 \cdot 10^7$

Пример. Определить диаметр капли, при котором предел Рэлея равен электронному или ионному пределу (иными словами, определить размер капли, не распадающейся при испарении).

Приравняв правые части ур. (14.4) и (14.5), получим искомый диаметр $D_p = 32\pi\sigma / E_S^2$, его значения приведены в таблице.

Предел	Коэффициент поверхностного натяжения	
	Этиловый спирт $\sigma = 21$ дин/см	Вода $\sigma = 72,7$ дин/см
Электронный	0,019	0,067
Ионный	0,00005	0,0002

Положительно заряженная капля будет непрерывно уменьшаться до молекулярных размеров, а отрицательно заряженная – дробиться до капель определенного минимального размера.

Равновесное распределение зарядов

Выше рассматривались процессы зарядки аэрозолей ионами одного знака (униполярная зарядка). Однако зачастую на частицах в приблизительно равных количествах присутствуют ионы обоих знаков, тогда вероятность нахождения на частице большого числа зарядов одного знака очень мала. Тем не менее, изучение свойств атмосферных аэрозолей показывает, что значительная их часть обладает зарядом.

Источником зарядки частиц в атмосфере являются свободные ионы. Средняя концентрация ионов обоих знаков в городских условиях составляет $200 \div 400$ ион/см³, причем наибольшее их содержание регистрируется в теплые летние месяцы. Скорость образования ионов на расстоянии 1 м от земной поверхности равна 10 ион/(см³·с), причем под действием космического излучения образуется 2 ион/(см³·с), а остальные – из-за естественной радиоактивности почвы. По этой причине концентрация ионов над поверхностью океана намного меньше, чем над сушей. При этом в любое время присутствует практически одинаковое число положительных и отрицательных ионов.

Ионы, связанные с молекулярными кластерами, называются малыми ионами. Если же ионы присоединены к мелким аэрозольным частицам, то их называют большими ионами или ионами Ланжевена. Среднее время жизни малых ионов составляет приблизительно 10^2 с, а больших – около 10^3 с.

Относительно короткое время жизни заряда на аэрозольной частице обусловлено его переносом или нейтрализацией. Однако продолжающееся ионообразование вновь приводит к

появлению на частице заряда. Таким образом, если малые ионы находятся в атмосфере в равновесии, то в равновесии должны находиться и величины зарядов на частицах атмосферных аэрозолей. Условие такого равновесия означает, что аэрозольные частицы определенного (фиксированного) размера включают в себя определенную фракцию незаряженных частиц и фракции, содержащие по одному, два и более зарядов. Несмотря на динамические процессы зарядки для отдельно взятой частицы, количество частиц в какой-либо зарядовой фракции атмосферного аэрозоля как целого должно оставаться неизменным.

Теоретический подход к описанию равновесия биполярных зарядов на аэрозольных частицах описан в учебнике Райста (1987). Окончательный результат теории имеет вид

$$f(n) = \exp(-n^2 e^2 / D_p kT) / \sum_{-\infty}^{+\infty} \exp(-n^2 e^2 / D_p kT), \quad (14.6)$$

где $f(n)$ – доля частиц аэрозоля диаметром D_p из их полного числа в единице объема, содержащих n зарядов одного знака.

Если ограничиться в ур. (14.6) рассмотрением частиц с $D_p > 0,01$ мкм, то можно аппроксимировать его следующей более удобной формулой

$$f(n) = \sqrt{\frac{e^2}{\pi D_p kT}} \exp\left(\frac{-n^2 e^2}{D_p kT}\right). \quad (14.7)$$

Средний заряд любого знака на частице может быть оценен как

$$\bar{n} = \int_{-\infty}^{+\infty} n |f(n)| dn \approx \sqrt{D_p kT / (\pi e^2)}. \quad (14.8)$$

Отметим, что равновесное распределение зарядов на частицах не зависит от концентрации ионов и аэрозольных частиц. Однако эти параметры важны для определения времени, требуемого для достижения равновесных условий.

В табл. 14.2 приведены рассчитанные равновесные распределения заряда для частиц моодисперсного аэрозоля при 20° С.

Табл. 14.2

Равновесное распределение заряда (доля частиц из общего числа в единице объема) для моодисперсного аэрозоля при 20° С

Количество зарядов на частице											
D_p , мкм	0	1	2	3	4	5	6	7	8	сред- ний заряд	
0,01	0,994 0,006									0,006	
0,02	0,948 0,052									0,052	
0,05	0,606 0,380 0,012									0,403	
0,1	0,428 0,479 0,084 0,005									0,662	
0,2	0,303 0,453 0,190 0,045 0,006									0,992	
0,5	0,191 0,341 0,241 0,135 0,060 0,021 0,006 0,001									1,616	
1,0	0,135 0,256 0,215 0,161 0,107 0,064 0,034 0,016 0,007									2,300	
2,0	0,096 0,186 0,171 0,148 0,120 0,093 0,067 0,046 0,030									3,251	
5,0	0,061 0,120 0,116 0,109 0,101 0,091 0,080 0,069 0,058									5,061	

Вопросы по лекции

1. Перечислите и кратко охарактеризуйте основные механизмы униполярной зарядки аэрозольных частиц.
2. Какие из механизмов зарядки являются наиболее значимыми? Какой критерий можно использовать для данной оценки?
3. Почему наличие в пламени мелких частиц вещества значительно увеличивает концентрацию свободных электрических зарядов?
4. Почему возникает двойной электрический слой вблизи поверхности жидкости? Какую роль он играет в зарядке частиц, образующихся при диспергации жидкости?
5. Почему в теории Уайта для диффузионной зарядки формально отсутствует предел насыщения частицы зарядом? Устраняет ли это свойство более совершенная теория Фукса – Брикарда?
6. Какой физический механизм в реальности ограничивает накопление заряда на частице при ее диффузионной зарядке?
7. Почему при зарядке в электрическом поле возникает предельный заряд частиц? Каков физический механизм этого явления?
8. Каков физический механизм ограничения предельного заряда на поверхности жидкой капли по теории Рэлея?

9. Что является источником возникновения равновесного электрического заряда атмосферных аэрозолей?

10. Что представляют собой физически носители отрицательного и положительного заряда аэрозольных частиц?

Рекомендуемая литература по лекции

Стандартные подходы к вопросу представлены в книгах Райста (1987), Белоусова (1988), Грина и Лейна (1972).

Для углубленного изучения вопроса рекомендуется монография:

Верещагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З., Пашин М.М. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М.: Энергия, 1974.

ЛЕКЦИЯ 15

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ

Введение. – Взаимодействие электромагнитного излучения с одиночной частицей: теория Ми. – Оптические характеристики аэрозолей. – Пределы применимости теории Ми.

Введение

Оптические свойства – одни из самых типичных, но в тоже время важнейших характеристик аэродисперсных систем. Рассеивают излучение любые аэрозольные частицы. Некоторые частицы (например, сажевые) могут эффективно поглощать излучение. Совокупность процессов рассеяния и поглощения называется *экстинкцией* (ослаблением) излучения.

Взаимодействие электромагнитного излучения с аэрозольными частицами и его разнообразные следствия являются предметом исследования многочисленных и взаимосвязанных разделов оптики и механики аэродисперсных сред. Как вполне сложившиеся направления можно рассматривать такие дисциплины как теория поглощения и рассеяния света малыми частицами (Борен и Хафмен, 1986) и оптика атмосферного аэрозоля (Ивлев и Андреев, 1986).

Первое направление, беря начало с классических работ Тиндаля, Рэлея, Лоренца, Ми и Дебая привело, в конечном счете, к созданию многочисленных лабораторных методик, базирующихся на свойствах упругого и неупругого рассеяния излучения на индивидуальных частицах. Например, разнообразные применения в физике, химии, биологии, медицине и материаловедении находят методики оптического пленения и манипуляций с частицами посредством сил светового давления лазерного излучения.

Естественным и очевидным объектом исследований является и атмосферный аэрозоль, взаимодействие которого с прямым и рассеянным солнечным излучением является традиционной и плодотворно развивающейся задачей оптики аэрозолей и физики атмосферы (Ивлев и Андреев, 1986). Несомненно, что взаимодействие солнечного излучения с частицами аэрозоля оказывает

заметное влияние на радиационный режим в атмосфере. Он, в свою очередь, влияет на формирование регионального и глобального климата и его быстро протекающие изменения.

Одним из разделов современной физики атмосферы является нелинейная оптика атмосферного аэрозоля, возникновение которой было мотивировано практическими возможностями воздействия мощного излучения на атмосферный аэрозоль и лазерным мониторингом атмосферы. Актуальными задачами данного направления является выяснение закономерностей распространения интенсивных пучков излучения в аэродисперсных средах для передачи электромагнитной энергии на большие расстояния, а также радиационного просветления облаков и туманов, обусловленного нагревом и испарением воднокапельного аэрозоля.

Процессы взаимодействия излучения с аэродисперсными частицами отнюдь не ограничиваются условиями земной атмосферы. Например, для астрофизики со времен Кеплера традиционной является задача о рассмотрении действия сил светового давления (и сопряженных эффектов) на частицы в газопылевых облаках вблизи звезд и в хвостах комет.

Взаимодействие электромагнитного излучения с одиночной частицей: теория Ми

Формализм теории Ми. Важнейшей строго решаемой математической проблемой в теории поглощения и рассеяния света дисперсными частицами является задача о дифракции излучения на сфере с произвольными радиусом и комплексным показателем преломления (так называемая «задача Ми»). Ниже приведены основные результаты данной теории (Борен и Хафмен, 1986).

Рассмотрим плоскую монохроматическую волну излучения, падающую на сферу радиусом R_p (рис. 15.1). Напряженности электрического \vec{E} и магнитного \vec{H} поля падающей волны в комплексной форме имеют вид

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}(\vec{r}, t) \exp(-i\omega_0 t), \\ \vec{H} &= \vec{H}(\vec{r}, t) \exp(-i\omega_0 t),\end{aligned}\quad (15.1)$$

где \vec{E} и \vec{H} - медленно меняющиеся по сравнению с частотой поля ω_0 комплексные амплитуды полей, \vec{r} - радиус-вектор точки наблюдения, t - время.

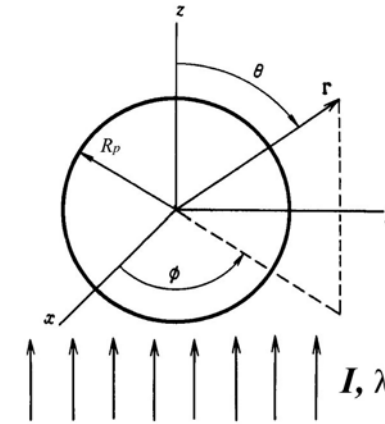


Рис. 15.1. К постановке задачи Ми

Уравнения Максвелла для величин \vec{E} и \vec{H} в предположении, что магнитная проницаемость среды $\mu = 1$ и электрическая проводимость $\sigma_0 = 0$, имеют вид:

$$\begin{aligned}\text{rot} \vec{E} &= ik_0 \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \\ \text{rot} \vec{H} &= -ik_0 \varepsilon \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial (\varepsilon \vec{E})}{\partial t}, \\ \text{div}(\varepsilon \vec{E}) &= 0,\end{aligned}\quad (15.2)$$

где $k_0 = \omega_0/c$ - волновое число, ε - комплексная диэлектрическая проницаемость среды. Граничные условия для непроводящей сферы сводятся к требованию непрерывности тангенциальных составляющих полей на ее границе и к условиям излучения. Представим суммарные поля как

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}_i + \vec{E}_s - \text{вне сферы}, \\ \vec{E} &= \vec{E}_a - \text{внутри сферы},\end{aligned}$$

где $\vec{E}_i, \vec{E}_s, \vec{E}_a$ – комплексные амплитуды падающего, рассеянного и внутреннего полей соответственно. Подобные выражения запишутся и для напряженности магнитного поля. В сферической системе координат (r, θ, φ) с началом в центре частицы (рис. 15.1) краевые условия на границе частицы запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} E_a^\theta &= E_i^\theta + E_s^\theta, & E_a^\varphi &= E_i^\varphi + E_s^\varphi \\ H_a^\theta &= H_i^\theta + H_s^\theta, & H_a^\varphi &= H_i^\varphi + H_s^\varphi \end{aligned} \quad \text{при } r = R_p. \quad (15.3)$$

Решение краевой задачи (15.1)–(15.3) о распределении электромагнитного поля как внутри, так и вне частицы представляется в виде суммы бесконечных рядов для так называемых парциальных волн, причем вид решений для рассеянного \vec{E}_s и внутреннего \vec{E}_a полей формально один и тот же. Запишем компоненты внутреннего электрического поля (индекс a опускаем) для плоской волны падающего излучения единичной амплитуды в виде (Борен и Хафмен, 1986):

$$\begin{aligned} E_r &= -\frac{\cos \varphi}{m^2 \rho^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{(n+1)} (2n+1) d_n \Psi_n(m\rho) P_n^{(1)}(\mu), \\ E_\theta &= \frac{\cos \varphi}{m\rho} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[c_n \Psi_n(m\rho) \frac{P_n^{(1)}(\mu)}{\sin \theta} - i d_n \Psi_n'(m\rho) \frac{d}{d\theta} P_n^{(1)}(\mu) \right] \\ E_\varphi &= -\frac{\sin \varphi}{m\rho} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[c_n \Psi_n(m\rho) \frac{d}{d\theta} P_n^{(1)}(\mu) - i d_n \Psi_n'(m\rho) \frac{P_n^{(1)}(\mu)}{\sin \theta} \right], \end{aligned} \quad (15.4)$$

где E_r, E_θ, E_φ – нормализованные компоненты вектора напряженности электрического поля внутри частицы, $P_n^{(1)}(\mu)$ – присоединенные полиномы Лежандра первого рода с аргументом $\mu = \cos \theta$.

Основными элементами полученного решения являются коэффициенты в указанных выше рядах – так называемые коэффициенты Ми для компонент рассеянного a_n, b_n и внутреннего

c_n, d_n полей. Каждый из них умножается на соответствующий комплекс сферических специальных функций, давая тем самым упомянутую выше парциальную волну. Коэффициенты Ми сами являются сложными функциями от сферических функций Бесселя соответствующего порядка $\Psi_n(m\rho)$ и их производных; аргументом этих функций (а значит, и аргументом коэффициентов Ми) является дифракционный параметр $\rho = 2\pi R_p / \lambda$, являющийся основным безразмерным критерием подобия в уравнениях теории. Он может изменяться в широких пределах – от очень малых значений (для так называемых рэлеевских частиц), до очень больших (крупные частицы в пределе геометрической оптики). Параметром в выражениях для коэффициентов Ми служит комплексный показатель преломления вещества частицы $m = n + ik$, причем коэффициенты при вещественной и мнимой части (показатели преломления n и поглощения k) зависят от длины волны излучения λ и температуры внутри частицы. Величины n и k не являются независимыми, а связаны дисперсионными соотношениями (формулами Крамерса-Кронига)

$$n_{v_0} = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{k_v v dv}{v^2 - v_0^2}, \quad k_{v_0} = -\frac{2v_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{n v dv}{v^2 - v_0^2}, \quad v = c/\lambda.$$

Используемая в работе стандартная запись коэффициентов Ми имеет вид (Борен и Хафмен, 1986)

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{m \Psi_n(m\rho) \Psi_n'(\rho) - \psi_n(\rho) \Psi_n'(m\rho)}{m \Psi_n(m\rho) \xi_n'(\rho) - \xi_n(\rho) \Psi_n'(m\rho)}, \\ b_n &= \frac{\Psi_n(m\rho) \Psi_n'(\rho) - m \Psi_n(\rho) \Psi_n'(m\rho)}{\Psi_n(m\rho) \xi_n'(\rho) - m \xi_n(\rho) \Psi_n'(m\rho)}, \\ c_n &= \frac{m(\Psi_n(\rho) - \xi_n(\rho) b_n)}{\Psi_n(m\rho)}, \quad d_n = \frac{\Psi_n(\rho) - \xi_n(\rho) a_n}{\Psi_n(m\rho)}, \end{aligned} \quad (15.5)$$

где $\Psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho)$, $\xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$ – функции Риккати-Бесселя; $h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + i y_n(\rho)$ – сферическая функция Бесселя третьего

рода (или сферическая функция Ганкеля); $j_n(\rho)$, $y_n(\rho)$ – сферические функции Бесселя. Для неполяризованного падающего излучения коэффициенты Ми (15.5) записаны по умолчанию при $\varphi = \pi/4$.

Оптические характеристики аэрозолей

После определения внутреннего и рассеянного поля становится возможным рассчитать любую интересующую нас оптическую характеристику, связанную с поглощением или рассеянием излучения одиночной сферической частицей. К основным характеристикам, связанным с рассеянным излучением, можно отнести так называемый *фактор эффективности рассеяния* (или безразмерное сечение рассеяния) Q_{sca} , *фактор эффективности ослабления излучения* Q_{ext} , определяемый как $Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca}$. Важными характеристиками рассеянного частицей излучения являются также *параметр асимметрии* фазовой функции g и *альбеда однократного рассеяния* $w = 1 - Q_{abs} / Q_{ext}$. Физический смысл этих характеристик прост и понятен. Например, фактор эффективности рассеяния излучения Q_{sca} равен отношению потока энергии, рассеянного частицей в единицу времени, к полному потоку энергии, падающему на ее геометрическое сечение.

Оптические характеристики, связанные с поглощением излучения, до последнего времени привлекали гораздо меньшее внимание исследователей. Во-первых, данные характеристики вряд ли могут быть измерены экспериментально для отдельной микрочастицы. Во-вторых, расчеты характеристик внутреннего поля по теории Ми принципиально сложнее, чем характеристик поля рассеянного; они стали возможными лишь в результате создания целенаправленных численных алгоритмов.

Важнейшей характеристикой такого рода является фактор поглощения излучения (или безразмерное сечение поглощения) Q_{abs} . Он равен отношению потока энергии, поглощаемого частицей в единицу времени, к полному потоку энергии, падающему на ее геометрическое сечение. Согласно определению и формализму теории Ми, он рассчитывается как

$$Q_{abs} = 4nk\rho \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^1 x^2 B(x, \theta, \phi = \frac{\pi}{4}) dx, \quad (15.6)$$

где $B(r, \theta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{|E_a(r, \theta, \varphi)|^2}{E_i^2} d\varphi$ – безразмерная функция источников электромагнитной энергии в объеме частицы,

$x = r/R_p$ – безразмерная радиальная координата частицы. Примеры расчетов факторов Q_{sca} , Q_{abs} и Q_{ext} по теории Ми для ряда атмосферных аэрозолей в зависимости от значения дифракционного параметра ρ приведены на рис. 15.2.

Значения фактора Q_{abs} , который определяет поглощение излучения и последующий нагрев таких атмосферных аэрозолей, как сажевые частицы, сильно зависят от показателя поглощения вещества частицы. Из рис. 15.3 видно, что Q_{abs} может многократно увеличиваться при возрастании значения k .

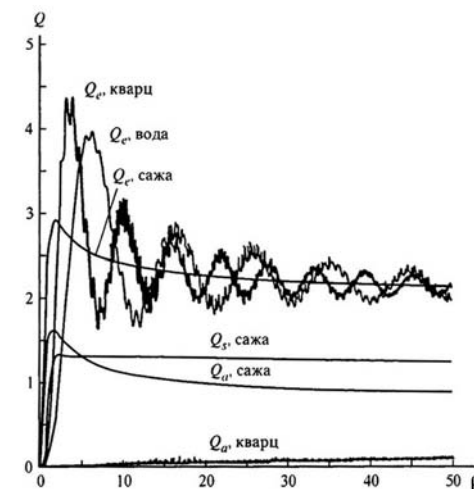


Рис. 15.2. Рассчитанные значения факторов рассеяния, поглощения и ослабления излучения для частиц ряда атмосферных аэрозолей

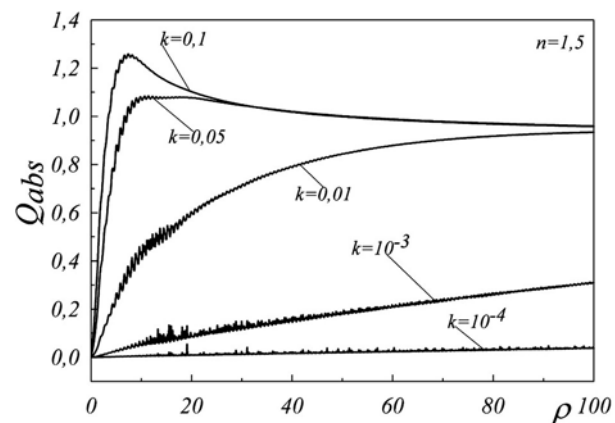


Рис. 15.3. Зависимость фактора поглощения излучения от дифракционного параметра при $n=1,5$ и различных значениях k

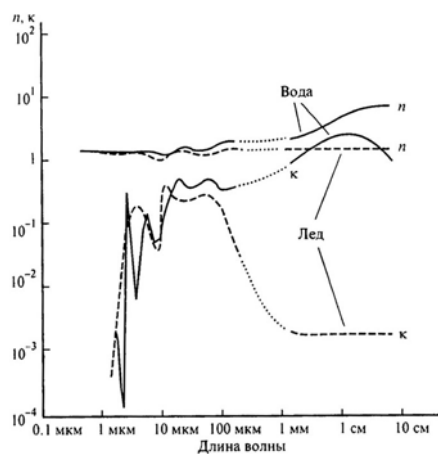


Рис. 15.4. Показатели преломления и поглощения частиц воды и льда в зависимости от длины волны излучения (Тимофеев и Васильев, 2003)

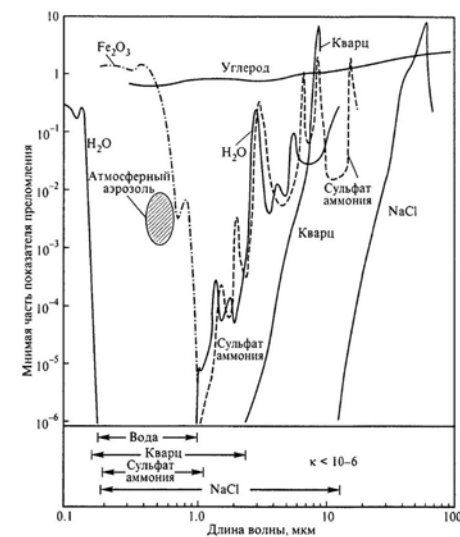


Рис. 15.5. Показатели поглощения вещества частиц атмосферных аэрозолей в зависимости от длины волны излучения (Тимофеев и Васильев, 2003)

На рис. 15.4 и 15.5 приведена полезная информация о значениях показателей преломления и поглощения вещества частиц реальных атмосферных аэрозолей, которая необходима в расчетах по теории Ми (Тимофеев и Васильев, 2003).

До сих пор рассматривались результаты теории Ми, описывающей взаимодействие излучения с отдельными частицами монодисперсного аэрозоля. Реальный атмосферный и промышленный аэрозоль полидисперсен, что требует обобщения полученных результатов.

Термин полидисперсная система употребляется для обозначения взвеси рассеивающих частиц, однородных по своему физическому строению и одинаковых по форме, но с изменяющейся счетной концентрацией в зависимости от их размера. Таким образом, под полидисперсными системами понимается совокупность сферических частиц, отличающихся друг от друга только размерами и имеющих одинаковые оптические константы. Оптические характеристики для полидисперсных систем заменяют-

ся на соответствующие интегральные величины с определенными весовыми множителями, зависящими от концентрации частиц в каждом диапазоне размеров. Например, фактор поглощения излучения для полидисперсного аэрозоля вводится как

$$\sigma_{abs} = N \int_0^{\infty} f(R_p) \pi R_p^2 Q_{abs} dR_p, \quad (15.7)$$

где $f(R_p)$ – считающаяся известной функция распределения частиц по размерам, N – количество рассеивающих частиц в единице объема.

Соотношение (15.7) фактически определяет так называемый объемный коэффициент поглощения излучения σ_{abs} для полидисперсного аэрозоля из сферических частиц с постоянным значением комплексного показателя преломления m . Этот коэффициент входит в формулу закона Бугера–Ламберта–Бэра, связывающего интенсивность излучения, прошедшего через слой толщиной l , содержащий аэрозоль, с интенсивностью падающего излучения:

$$I = I_0 \exp[-(\sigma_{sca} + \sigma_{abs})l]. \quad (15.8)$$

Пределы применимости теории Ми

Рассмотрим пределы применимости теории Ми. Ее можно трактовать как классическую макроскопическую электродинамическую теорию для описания процессов рассеяния и поглощения излучения частицами достаточно простых геометрических форм и структуры (Борен и Хафмен, 1986).

В данной теории частица, по мере возрастания дифракционного параметра ρ , рассматривается как электрический мультиполь все более и более высокого порядка, причем отождествление его математических характеристик с реальными микроскопическими процессами внутри частицы кажется непростой задачей. Классическая модель оптических характеристик, разработанная Г.А. Лоренцем в начале 20-го века и основанная на представлении об электронах и ионах вещества как простых гармонических осцилляторах, на которые действуют силы, обуслов-

ленные внешними электромагнитными полями, продемонстрировала формальное совпадение результатов с квантовомеханическими расчетами, отличаясь от них только трактовкой параметров (Борен и Хафмен, 1986).

Поэтому можно полагать, что теория Ми, демонстрируя определенную «электромагнитную механистичность» в трактовке рассеяния и поглощения излучения частицами, тем не менее приводит в большинстве случаев к правильным результатам, которым нужно дать адекватную физическую трактовку.

По установившейся традиции термин «задача Ми» подразумевает рассмотрение только однородных сферических частиц-рассеивателей в поле плоской волны монохроматического излучения, тогда как термин «теория Ми» используется для описания процессов рассеяния и поглощения объектами и других простейших геометрических форм и структур: многослойных и полых сфер, цилиндров, эллипсоидов вращения, пластинчатых частиц. Для частиц же произвольной формы строгого математического решения задачи (хотя бы в квадратурах) на сегодняшний день не существует. С одной стороны, существуют противники использования теории Ми для описания каких-либо свойств несферических частиц, а с другой стороны, есть и такие исследователи, которые используют данную теорию для анализа любых аспектов взаимодействия излучения с подобными частицами. Ни одну из этих точек зрения нельзя признать правильной (Борен и Хафмен, 1986).

В теории Ми предполагается, что на частицу падает плоская волна излучения. Это означает, что размер частицы считается много меньшим ширины пучка излучения. Если же это не так, или пучок излучения имеет определенный профиль энергетической интенсивности (например, гауссовский), то решение такой проблемы уже невозможно искать в рамках теории Ми. Такие условия, в частности, характерны для нахождения атмосферного аэрозоля в пучках высокоинтенсивного лазерного излучения при лазерном зондировании атмосферы или используются для захвата и удержания микрочастиц в так называемых оптических ловушках.

Модель рассеяния в теории Ми описывает класс упругих видов однократного рассеяния. Для дисперсных сред возможны

и хорошо известны и неупругие типы рассеяния: вынужденное комбинационное рассеяние, вынужденное рассеяние Мандельштама–Бриллюэна, вынужденная флюоресценция. Как известно, они могут приводить к целому ряду нелинейных оптических эффектов в аэрозолях. Кроме того, в ряде случаев для атмосферных аэрозолей существенны и эффекты многократного рассеяния излучения (например, при описании оптических свойств фрактало-подобных частиц дымов. Все эти проблемы также лежат за пределами применимости классической теории Ми.

Вопросы по лекции

1. Что понимается под термином «задача Ми» в оптике аэрозолей?
2. Что является аргументом, а что параметрами в математическом формализме задачи Ми?
3. Что определяют дисперсионные соотношения Крамерса–Кронига?
4. Какая физическая микроскопическая модель лежит в основе теории Ми? Что с этой точки зрения означает суммирование все больших слагаемых в рядах Ми?
5. Как понимать термины «рэлеевское рассеяние» и «рассеяние Ми»? Какому случаю соответствует рассеяние излучения на реальных аэрозольных частицах?
6. Каков физический смысл величин факторов рассеяния, поглощения и ослабления излучения?
7. Каков физический смысл величины альбедо однократного рассеяния для аэрозолей?
8. Что такое объемный коэффициент поглощения излучения? Какова его размерность?
9. Какой процесс характеризует закон Бугера – Ламберта – Бэра? Каков характер этого закона?
10. Каковы основные ограничения теории Ми?

Рекомендуемая литература по лекции

Общая характеристика оптических свойств аэрозолей представлена в книгах Райста (1987), Белоусова (1988), Грина и Лей-

на (1972), Ивлева и Андреева (1986), Ивлева и Довгалюк (1999), Тимофеева и Васильева (2003).

Теория Ми подробно изложена в книге Борена и Хафмена (1986).

Для углубленного изучения вопроса рекомендуются следующие монографии:

Пришивалко А.П. Оптические и тепловые поля внутри светорассеивающих частиц. Минск: Наука и техника, 1983.

Зуев В.Е., Копытин Ю.Д., Кузиковский А.В. Нелинейные оптические эффекты в аэрозолях. Новосибирск: Наука, 1980.

Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Зуев В.Е. и др. Нелинейная оптика атмосферного аэрозоля. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999.

Зуев В.Е., Креков Г.М. Оптические модели атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1986.

Лиюу К.-Н. Основы радиационных процессов в атмосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1984.

ЛЕКЦИЯ 16

РОЛЬ АЭРОЗОЛЕЙ В СОВРЕМЕННЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЯХ

Модель аэрозольно-газовой атмосферы. – Аэрозольное радиационное возмущающее воздействие. – Аэрозольные геоинженерные проекты стабилизации современного климата.

Модель аэрозольно-газовой атмосферы

Строение земной атмосферы. Атмосфера – газовая оболочка, окружающая Землю и вращающаяся вместе с ней, имеет массу около $5,15 \cdot 10^{15}$ т. Верхняя ее граница, где происходит рассеяние газов в межпланетное пространство, лежит на высоте примерно 1000 км. В приземном слое толщиной около 5,5 км сосредоточено более 50% всей массы атмосферы, а в слое толщиной 40 км – более 99%. Атмосфера Земли имеет сложное строение.

Классификация по однородности химического состава позволяет выделить так называемую *гомосферу* до высот 100–120 км (где химический газовый состав практически постоянен и однороден вследствие интенсивных процессов перемешивания) и *гетеросферу*, начинающуюся с больших высот, где развиваются процессы гравитационного разделения газовых компонентов и процессы диссоциации и ионизации атомов и молекул.

Согласно номенклатуре, принятой Комиссией по аэрологии Всемирной метеорологической организации (ВМО) в 1961 г., земная атмосфера по характеру изменения температуры делится на пять основных слоев: тропосферу, стратосферу, мезосферу, термосферу, экзосферу, и четыре переходных слоя: тропопаузу, стратопаузу, мезопаузу и термопаузу (некоторые из них для стандартных условий показаны на рис. 16.1).

Тропосфера – нижняя область земной атмосферы между деятельной поверхностью и тропопаузой, характеризующаяся понижением температуры воздуха с высотой в среднем на 6,5 К/км. В полярных и умеренных широтах высота тропосферы достигает 8–12 км, в тропиках – 16–18 км. В тропосфере сосредоточена основная масса атмосферного воздуха – от 75% в умеренных и полярных широтах до 90 % в тропической зоне.

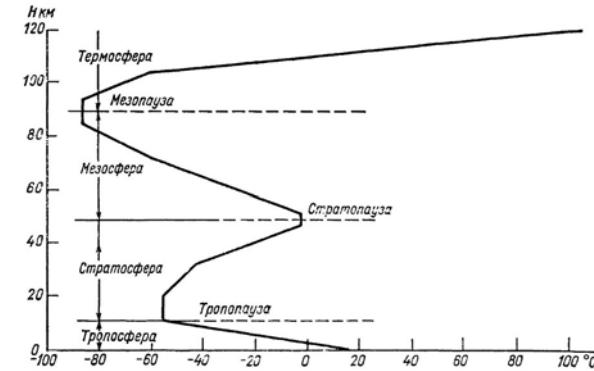


Рис. 16.1. Стандартное распределение температуры воздуха по высоте (Зуев и Комаров, 1986)

Тропопауза – переходный слой между тропосферой и стратосферой, являющийся основанием инверсионного либо изотермического распределения температуры в стратосфере.

Стратосфера – слой атмосферы, в котором температура возрастает с высотой или остается без изменения. При этом температура воздуха в нижней его части (примерно до 20 км) низкая и практически постоянная (около -56°C), но в более высоких слоях она растет с высотой (в среднем с градиентом 1 К/км между 20 и 32 км и 2,8 К/км между 32 и 47 км), достигая на уровне 47 км для стандартных условий величины $-2,5^{\circ}\text{C}$. Такой рост температуры с высотой обусловлен поглощением ультрафиолетовой солнечной радиации озоном. В тропосфере и стратосфере (до высот 30–35 км) заключено около 99% всей массы атмосферного воздуха.

Стратопауза – переходный слой между стратосферой и мезосферой (на высоте 47–52 км), в котором температура постоянна и близка к 0°C .

Мезосфера – слой земной атмосферы, в котором температура непрерывно понижается с высотой (в среднем на 2,8 К/км до уровня 71 км и на 2,0 К/км в слое 71–85 км), достигая на высоте 85–95 км значений -85 – -90°C (при среднем значении $-86,5^{\circ}\text{C}$).

Мезопауза – переходный слой между мезосферой и термосферой (основание инверсии температуры в верхней мезосфере), распо-

ложенный обычно на высотах 85–95 км и характеризующийся постоянством средней температуры (около $-86,5^{\circ}\text{C}$).

Термосфера – слой атмосферы над мезопаузой. Температура воздуха здесь вновь растет с высотой (примерно до 2000°C на уровне 450 км – средней высоте верхней границы термосферы), что главным образом обусловлено поглощением коротковолновой ультрафиолетовой солнечной радиации кислородом, который при этом диссоциирует на атомы.

Экзосфера – самая верхняя часть атмосферы (выше 450 км), она и сейчас является малоизученной. Плотность воздуха в ней настолько мала, что молекулы и атомы могут свободно выбрасываться в межпланетную среду и навсегда покинуть Землю (Зуев и Комаров, 1986).

Характерный высотный профиль температуры в земной атмосфере обусловлен совокупностью различных причин, одной из которых являются особенности взаимодействия молекул различных газов с коротковолновым солнечным и длинноволновым тепловым излучением поверхности Земли.

Химический состав земной атмосферы. В целом атмосфера ниже 100–120 км (область гомосферы) характеризуется интенсивным перемешиванием и имеет в среднем практически постоянный химический состав. Однако концентрации отдельных газовых компонентов могут колебаться в относительно широком интервале. Отсюда следует разделение *основных* компонентов атмосферы на *постоянные* и *переменные*. Также используется классификация по признаку *основные* и *примесные* компоненты, основанная на величине объемной концентрации атомов и молекул того или иного газа. При этом категории переменных и примесных компонентов в этих классификациях могут перекрываться.

Табл. 16.1

Газовый состав современной атмосферы Земли	
Газовые компоненты	Объемная доля, %
Постоянные компоненты	
Азот, N_2	78,084%
Кислород, O_2	20,948%
Аргон, Ar	0,934%
Неон, Ne	0,001818%
Гелий, He	0,000524%
Криптон, Kr	0,00011%
Ксенон, Xe	0,000009%
Переменные и примесные компоненты	
Водяной пар, H_2O	минимум 0,00001% на Южном полюсе, максимум 4,0% над океаном в тропиках
Углекислый газ, CO_2	0,0365%, возрастание на 0,4% в год
Оксид углерода, CO	$\approx 0,000009\%$
Метан, CH_4	$\approx 0,00018\%$
Аммиак, NH_3	$< 0,0001\%$
Водород, H_2	$\approx 0,00006\%$
Оксид диазота, N_2O	$\approx 0,00003\%$
Оксид азота, NO	$< 0,0001\%$
Диоксид азота, NO_2	$< 0,000002\%$
Диоксид серы, SO_2	$< 0,000007\%$
Озон, O_3	$\approx 0,000001\% - 0,0004\%$
Фреон 12, CF_2Cl_2	$\approx 0,00000005\%$

К переменным компонентам, в первую очередь, относится водяной пар. Его содержание сильно варьирует как в широтном направлении, так и по высоте. В тропиках (особенно над океаном и влажными тропическими лесами) оно достигает 4%, в то время как в центре Антарктиды может составлять 1 млн^{-1} (одну часть на миллион). Высотный профиль концентрации водяного пара от земной поверхности до высот примерно 80 км фактически повторяет ход температуры в тропосфере, стратосфере и мезосфере. Максимальное содержание водяного пара в средней атмосфере (около 6 млн^{-1}) приходится на высоты 75–80 км. Выше содержание воды вновь монотонно уменьшается. Водяной пар – один из основных поглотителей ИК-радиации Солнца и теплового излучения земной поверхности. Уменьшение его кон-

центрации с высотой в тропосфере в основном и приводит к снижению температуры в этом слое.

Решающее влияние на тепловой режим стратосферы оказывает содержание в ней другого переменного (а также и примесного) компонента – озона. Нагревание стратосферного воздуха происходит благодаря экзотермическому разложению озона, наибольшие концентрации которого содержатся в слое высотой от 20 до 30 км (так называемый озоновый слой). В мезосфере концентрации озона и водяного пара относительно малы, отчего наблюдается понижение температуры по сравнению со стратосферой. Рост температуры в термосфере связан с другим явлением – поглощением жесткой компоненты солнечной радиации молекулами и атомами кислорода и азота.

Важнейшим переменными компонентами атмосферы являются также углекислый газ и метан. Они являются основными *радиационно-активными* (парниковыми) газами, так как могут эффективно поглощать уходящее длинноволновое излучение Земли и в последующем приводить к нагреву атмосферы.

Основные *примесные* компоненты – это озон, оксиды азота, оксид углерода, диоксид серы, аммиак, тяжелые углеводороды. Одни из них образуются в результате газофазных химических реакций в атмосфере, другие поступают из почвы в результате бактериального разложения различных веществ или в процессах продолжающейся дегазации мантии, третьи – за счет хозяйственной деятельности человека, четвертые – при вулканических извержениях. Среди них также много радиационно-активных газов. Высотное распределение основных и примесных компонентов в гомосфере приведено на рис. 16.2.

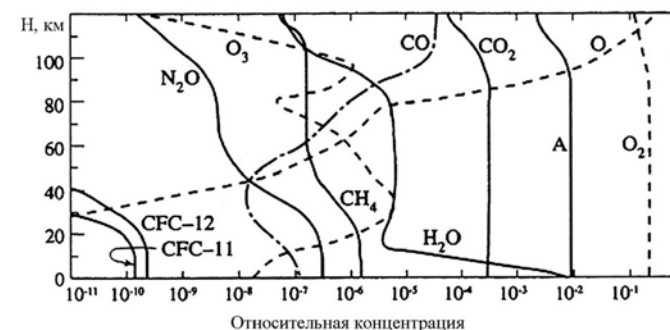


Рис. 16.2. Распределение основных и примесных газовых компонентов атмосферы по высоте

Кроме газовых компонентов, атмосфера содержит аэрозольные частицы – как твердые частицы, так и жидкие капли. Основными источниками аэрозолей являются поверхности морей, океанов и суши, извержения вулканов, жизнедеятельность растений, лесные и степные пожары, метеоритные потоки, химические и фотохимические реакции в атмосфере и в растительном покрове, а также источники, связанные с хозяйственной деятельностью человека. При этом появление атмосферных частиц происходит либо в результате поступления в атмосферу готовых частиц из так называемых первичных источников, либо частицы образуются непосредственно (*in situ*) в атмосфере в результате сложных физико-химических превращений типа газ–частица, т. е. из вторичных источников (табл. 16.2).

Табл. 16.2

Оценки среднего годового поступления аэрозолей в атмосферу
от различных источников (Зуев и Кабанов, 1987)

Источник или вид аэрозоля	Количество аэрозолей, млн. т	
	природное	антропогенное
Первичное образование		
Сжигание угля	-	36
Черная металлургия	-	9
Сжигание древесины и отходы деревообрабатывающей про- мышленности	-	8
Сжигание нефтепродуктов	-	2
Сжигание мусора	-	4
Сельскохозяйственная деятель- ность	-	10
Производство цемента	-	7
Другие источники	-	16
Морская соль	1000 (300)	-
Почвенная пыль	200 (100-500)	-
Вулканические частицы	4 (25-150)	-
Лесные и степные пожары	3 (3-150)	-
Сумма	1207	92 (10-90)
Вторичное образование		
Сульфат из H_2S	204 (130-200)	-
Сульфат из SO_2	-	147 (130-200)
Нитрат из NO_x	432 (60-430)	30 (30-35)
Аммоний из NH_3	269 (80-270)	-
Органические аэрозоли из тер- пеновых углеводов и т. п.	200 (75-200)	27 (15-90)
Сумма	1105	204 (185-415)
Всего	2312	296

Атмосферные аэрозоли, в отличие от газовых компонентов, обладают очень высокой пространственно–временной изменчивостью. Для характеристик пространственной изменчивости атмосферного аэрозоля принято выделять его вертикальную структуру и широтный ход. На фоне огромного разнообразия верти-

кальных профилей концентрации и распределений частиц по размерам наблюдаются достаточно устойчивые тенденции, которые позволяют рассматривать отдельно тропосферный аэрозоль, стратосферный аэрозоль и аэрозоль верхней атмосферы.

Содержание аэрозоля в тропосфере в среднем убывает с высотой, с максимумом преимущественно в нижнем 2-3-километровом слое. Именно в этом слое атмосферы сосредоточена основная часть грубодисперсного аэрозоля и субмикронная фракция. Далее выделяется повышенной концентрацией частиц стратосферный аэрозольный слой, называемый также слоем Юнге. Содержание аэрозоля в верхней атмосфере связано с захватом земной атмосферой космических частиц различного размера и изучено слабо. Таким образом, исследования показывают, что в общем случае атмосферный аэрозоль стратифицирован по высоте достаточно сложным образом (рис. 16.3).

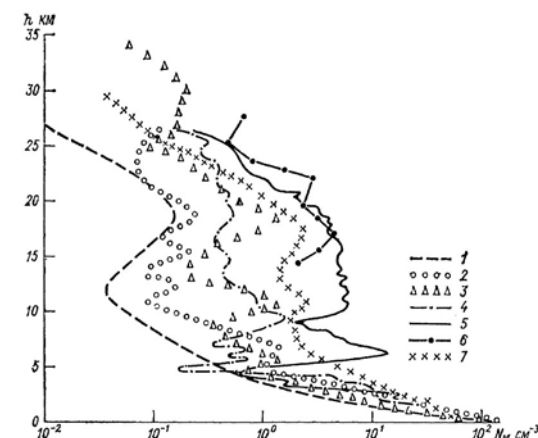


Рис. 16.3. Вертикальные профили концентрации частиц тропосферного и стратосферного аэрозоля с $R_p \geq 0,2$ мкм (частицы Ми) по данным различных исследований (Зуев и Креков, 1986)

Аэрозольные частицы также взаимодействуют с атмосферным излучением, хотя характер этого взаимодействия в основном является неселективным (в отличие от молекул радиационно–активных газов). Тем не менее, среди большого разнообразия типов атмосферного аэрозоля выделяют класс аэрозолей,

преимущественно рассеивающих коротковолновое солнечное излучение (так называемые «сульфатные» аэрозоли), и класс аэрозолей, хорошо поглощающих излучение различных длин волн (так называемые «сажевые» аэрозоли). Последние характеризуют также как основные «парниковые» аэрозоли, приводящие к нагреву того или иного атмосферного слоя.

Таким образом, земная атмосфера представляет собой сложную многокомпонентную динамическую систему, содержащую подсистемы газовых и аэрозольных компонентов. Они характеризуются различными свойствами по отношению к рассеянию и поглощению излучения в различных диапазонах длин волн и могут активно взаимодействовать между собой. Сейчас уже невозможно даже грубо характеризовать земную атмосферу как чисто газовую систему, так как при этом не учитывается важнейший климатообразующий фактор действия атмосферных аэрозолей. По этой причине для корректного учета влияния атмосферных аэрозолей разрабатываются специальные оптические модели атмосферы, которые постоянно совершенствуются (Зуев и Креков (1986); Зуев и Кабанов (1987)).

Аэрозольное радиационное возмущающее воздействие

Главная задача, связанная с изучением воздействия аэрозоля на климат, состоит в учете его влияния на перенос коротковолнового и длинноволнового излучения в атмосфере. Систематические исследования в этой области были независимо начаты в СССР и США в 80-х годах 20-го века при анализе климатических последствий ядерных конфликтов (Велихов и др. (1986), Турко и др. (1991)). Было показано, что при развитии пожаров, сопровождающих возможный ядерный конфликт, дымовой аэрозоль в атмосфере приведет к эффекту «ядерной зимы» – устойчивому понижению средней температуры земной поверхности на протяжении достаточно длительного времени.

Эти выводы базировались на исследованиях аналогичных природных «аэрозольных катастроф» – масштабного запыления атмосферы при извержениях крупных вулканов взрывного типа (Будыко и др., 1986). В 1974 г. советский климатолог М.И. Будыко впервые показал, что выброс в стратосферу больших коли-

честв сульфатного (серосодержащего) аэрозоля, возникающего при вулканических извержениях, может резко снизить поступление солнечной радиации к земной поверхности и привести к быстрому глобальному похолоданию.

Действительно, атмосферный аэрозоль активно участвует в перераспределении потоков излучения, формирующих радиационный баланс как атмосферы, так и планеты в целом (рис. 16.4). Очевидно, что тропосферные облака оказывают существенное влияние на формирование планетарного альбедо и, тем самым, на величину средней температуры подстилающей поверхности. Круговорот атмосферного аэрозоля тесно связан с облачными процессами: облака и осадки играют важную роль в образовании, трансформации и удалении аэрозоля из атмосферы, а аэрозоль, в свою очередь, существенно влияет на микрофизические процессы в облаках. Кроме того, и сам атмосферный аэрозоль (особенно в периоды после крупных вулканических извержений) способен существенно влиять на величину планетарного альбедо (в настоящее время его величина оценивается примерно в 0,3).

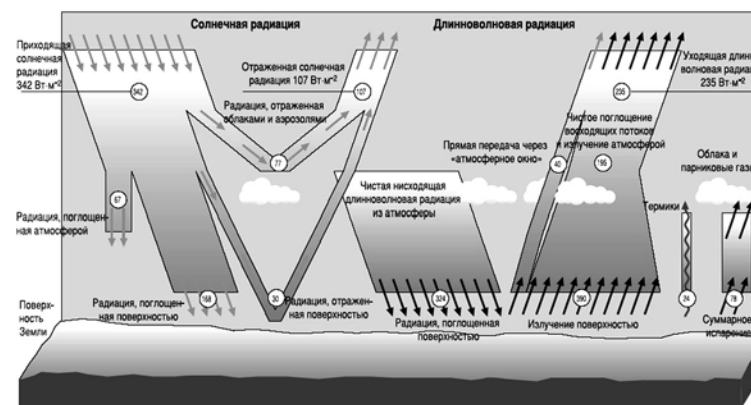


Рис. 16.4. Радиационный баланс земной атмосферы
(из отчета ВМО за 2003 г.)

В настоящее время среди специалистов в области физики атмосферы и климатологии утвердилось понимание того, что в настоящее время интенсивно происходят как глобальные, так и региональные климатические изменения (при этом широко ис-

пользуется термин «глобальное потепление»). Это понимание и тревога разделяются как политиками, предпринимающими определенные шаги в предотвращении и разрешении данной проблемы (например, в рамках Киотского протокола), так и общественностью. Напомним, что по терминологии ВМО под климатом понимается статистическое усреднение погодных условий («средняя погода») за период не менее 30 лет.

В 1988 г. под эгидой ВМО и Программы ООН по окружающей среде была создана Межправительственная группа экспертов по проблеме изменений климата (МГЭИК, в англоязычной литературе – IPCC), перед которой была поставлена задача подготовки итоговых обзорных отчетов и рекомендаций по всем аспектам изменений глобального климата.

Отчет МГЭИК за 2003 г. вводит важную концепцию оценки радиационных возмущающих воздействий (РВВ) от различных климатических факторов, имеющих первостепенное значение с точки зрения современных научных знаний. В литературе, к сожалению, также часто встречается полужаргонный термин «радиационный форсинг» (от английского «radiative forcing»). РВВ определяется как изменение радиационного баланса системы «подстилающая поверхность – атмосфера» за счет факторов, порождающих изменение климата. Величина РВВ ΔF (размерностью Вт/м^2) определяется как разность эффективных потоков коротковолновой или длинноволновой радиации на уровнях верхней границы атмосферы или подстилающей поверхности. Постулируется, что для изменения среднеглобальной приземной температуры воздуха справедливо соотношение

$$\Delta T_s = \lambda \Delta F,$$

где λ – чувствительность климатической системы к РВВ (Кондратьев, 2006). Таким образом, концепция РВВ позволяет привести к «общему знаменателю» действие совершенно различных и разноплановых климатических факторов, в том числе учесть и *аэрозольное радиационное возмущающее воздействие* (АРВВ).

Методология такого учета основывается на анализе элементарных микрофизических процессов, происходящих при взаимодействии излучения с аэрозольными частицами; на обоснованной параметризации вертикального распределения атмо-

сферного аэрозоля различных типов; и, на конечном этапе, на радиационных расчетах в глобальных климатологических моделях, учитывающих многообразие взаимосвязанных процессов с атмосферным аэрозолем. Типичный вид представления данных для РВВ приведен на рис. 16.5.



Рис. 16.5. Антропогенные и естественные факторы, изменяющие радиационный баланс атмосферы и соответствующий уровень научных знаний (Третий оценочный доклад МГЭИК, 2001)

Заметим, что приведенные оценки характеризуются очень высоким уровнем неопределенности данных по АРВВ, что связано с очень большой пространственно-временной изменчивостью свойств атмосферного аэрозоля (Кондратьев, 2006). Отмечается также, что сегодняшний уровень научных знаний вообще не позволяет корректно оценить возможное изменение среднеглобальной температуры поверхности ΔT_s с необходимой точностью, так как уровень неопределенности в представленных оценках РВВ непозволительно велик (Schwartz, 2004).

В результате, как сторонники официальной точки зрения о причинах глобального потепления (увеличение концентрации парниковых газов), так и противники этой концепции видят в представленных результатах подтверждение своих зачастую

противоположных точек зрения (Возможности предотвращения изменения климата, 2006).

Остановимся детальнее на классификации и характеристиках АРВВ. Согласно предложениям МГЭИК, рекомендуется различать *прямое* и *косвенное* АРВВ. Прямой эффект заключается в понятном эффекте поглощения и рассеяния излучения на частицах атмосферного аэрозоля в предположении безоблачной атмосферы. Данный эффект (в первом приближении) пропорционален массовой концентрации частиц, именно он наиболее наглядно проявляется при мощных вулканических извержениях или в сценариях гипотетической «ядерной зимы». Косвенный эффект гораздо сложнее и разнообразнее и (рис. 16.6).

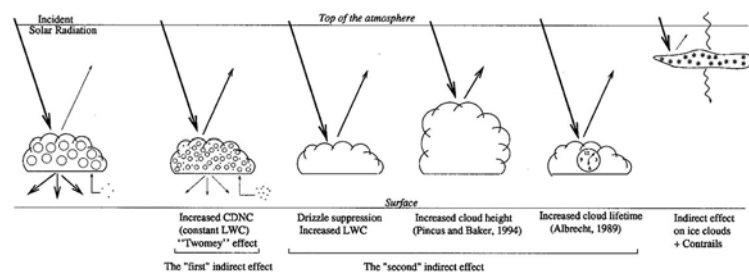


Рис. 16.6. Проявление косвенного эффекта в аэрозольном радиационном возмущающем воздействии (Haywood and Boucher, 2000)

Он связан с процессами взаимодействия атмосферного аэрозоля с облачными системами и изменением как микрофизических, так и радиационных свойств облаков. Самый левый рисунок на рис. 16.1 означает обычное, невозмущенное взаимодействие солнечного излучения с «чистым», не загрязненным аэрозолем облаком.

Второй рисунок относится к так называемому «первому» косвенному эффекту: увеличение концентрации аэрозолей, являющихся активными атмосферными ядрами конденсации, приводит к увеличению концентрации облачных капель и к уменьшению их размера при фиксированном водосодержании облака (Twomey, 1974). Этот эффект еще называют эффектом увеличения облачного альбедо, так как оно действительно возрастает

при уменьшении средних размеров капель и увеличении их счетной концентрации в облаке.

Третий–пятый рисунки характеризуют так называемый «второй» косвенный эффект: сокращение среднего размера капель облака влияет на эффективность их осаднения и приводит к возрастанию водосодержания и времени жизни облака (Albrecht, 1989), а также увеличению размеров облака (Pincus and Baker, 1994). Этот эффект также кратко называется эффектом времени жизни облака.

Наконец, шестой рисунок характеризует еще один косвенный эффект, который проявляется для очень высоких перистых ледяных облаков и облаков, образующихся при эволюции конденсационных следов от авиадвигателей. Доля солнечного излучения отражается от ледяных частиц этих высотных облаков (обнаружено существенное увеличение частоты их возникновения), увеличивая тем самым планетарное альбедо.

Заметим, что доверительный уровень в количественных оценках косвенного АРВВ характеризуется МГЭИК как «крайне низкий» (Haywood and Boucher, 2000). Таким образом, введение концепции РВВ и рассмотрение в ее рамках оценок для АРВВ показывает, что количественное описание на ее основе процессов глобального потепления (или похолодания) еще очень далеко от завершения.

Аэрозольные геоинженерные проекты стабилизации современного климата

Очевидно, что основной целью решения возникшей в последние десятилетия климатической проблемы («глобального потепления») является сохранение климата на том уровне, который мы называем современным. Под современным климатом следует понимать климат до начала его антропогенного изменения (точнее, до изменений, характеризующихся средней величиной увеличения приземной температуры на $0,6^{\circ}\text{C}$ на территории Северного полушария, вызываемого, возможно, комбинацией антропогенных и меняющихся природных условий).

В 1992 г. была принята Рамочная конвенция ООН по изменению климата, а в 1997 г. – Киотский протокол к Рамочной

конвенции, в котором было предложено добровольное уменьшение выбросов парниковых газов развитыми странами в среднем на 5,3% за период 2008–2012 гг. В этих документах из всех управляющих климатических параметров были выбраны только парниковые газы, как наиболее сильно влияющие на климат, и была сделана попытка уменьшить эти выбросы вплоть до их стабилизации. Однако довольно быстро стало очевидным, что такая стабилизация произойдет очень нескоро и для ее осуществления потребуются гигантские расходы: по оценкам МГЭИК 2001 г. – до 18 триллионов долларов США за 100 лет.

Более того, в научных кругах сформировалось аргументированное мнение, что Киотский протокол не имеет должного научного обоснования и подвергает Россию (как, впрочем, и другие страны) большому экономическому риску (Возможности предотвращения изменения климата, 2006). Несомненно, что недостатки существующей международной программы в этой области будут исправляться (см., например, известный доклад Н. Стерна (2006)), однако временные сроки решения проблемы действительно могут оказаться недопустимо долгими.

Для предотвращения крупных, вплоть до катастрофических, последствий потепления климата необходимо, прежде всего, решить вопрос о предотвращении достижения некой критической температуры (по разным данным, на 2–4 °C выше средней современной температуры). В этом случае вопрос о сохранении концентрации парниковых газов на некотором предельном уровне является одним из возможных важнейших путей решения проблемы, но не единственным. Если будет найдено иное, не «киотское» средство против потепления климата, то повышенная концентрация парниковых газов не представляет опасности, так как углекислый газ не является токсичным газом, и он необходим для обеспечения биопродуктивности и фотосинтеза. В истории биосферы Земли реализовывались концентрации углекислого газа, составляющие тысячи млн^{-1} , т.е. в десятки раз больше сегодняшнего уровня 380 млн^{-1} .

Академик М.И. Будыко в 1974 г. предложил способ регулирования состояния климата путем введения в нижнюю стратосферу (12–20 км) мелкодисперсных сульфатных аэрозолей, что привело бы к изменению «метеорологической солнечной посто-

янной» (т.е. к увеличению планетарного альбедо). По всей видимости, это был первый предложенный геоинженерный аэрозольный проект (аналогичный и независимый американский проект по введению в стратосферу мелкодисперсных сажевых частиц был предложен Gray et al. (1976)).

В настоящее время интерес к подобным проектам достаточно велик; среди авторов различных предложений можно встретить имена создателя американской ядерной бомбы Э. Теллера, нобелевского лауреата 1995 г. П. Крутцена, российского академика Ю.А. Израэля и многих других. Основная цель подобных проектов – обеспечить быстрое во времени предотвращение дальнейшего повышения среднеглобальной температуры планеты без существенных издержек (экологических, экономических, правовых и т.д.). Можно по-разному относиться к данным идеям и предложениям, но они интересны с научной точки зрения, так как все так или иначе затрагивают проблему аэрозольного радиационного возмущающего воздействия.

Рассмотрим подробнее предложения Ю.А. Израэля. Согласно предварительным расчетам и принимая во внимание уменьшение проникновения солнечного излучения после извержения вулканов взрывного типа, для уменьшения температуры тропосферы на 1–2 °C требуется забросить в стратосферу 600 тыс. т сульфатного аэрозоля. Для получения такого количества аэрозоля (например, мелких капель серной кислоты) необходимо сжечь в стратосфере около 200 тыс. т серы, а в предположении продолжительности существования в стратосфере такого аэрозоля, равной 2 годам, – 100 тыс. т в год. Это возможно сделать, сжигая серу в стратосфере, либо путем использования в высотных самолетах высокосернистого топлива. При наличии 500 самолетов (уже существующих или специально построенных), летающих на высотах до 14 км, можно обеспечить выброс около 80 тыс. т аэрозоля, а использование высокосернистого топлива (до 0,3% серы в топливе) увеличит содержание сульфатных аэрозолей до 2400 тыс. т. Это обеспечит снижение температуры тропосферы на несколько градусов, причем это может быть достигнуто очень быстро (за 3–4 года) в отличие от мер, предусмотренных Киотским протоколом, для эффективного решения которого потребуются десятки и даже сотни лет. Для уменьшения средней тем-

пературы земной поверхности на 1 °С необходимо использование меньшего числа самолетов (или меньшего времени). Еще меньше их потребуется при распылении в стратосфере высокодисперсной сажи. Такие установки сконструированы и уже испытаны (Возможности предотвращения изменения климата, 2006).

При реализации описанного подхода могут возникнуть вопросы и возражения. Не будет ли выброс аэрозоля в стратосферу влиять вредным образом на биосферу и здоровье человека, в частности из-за уменьшения прихода полезной солнечной радиации к земной поверхности? Расчетами показано, что уменьшение солнечной радиации к поверхности Земли при данном методе составит менее 1%. Количество аэрозоля серы, которое в итоге осядет на земную поверхность, составит 0,2 мг на 1 м² в год, что примерно в 1000 раз меньше того количества, которое выпадает с атмосферными осадками. Таким образом, регулирование солнечной радиации, поступающей на земную поверхность, с помощью искусственного стратосферного «аэрозольного щита», быстро ликвидирует опасность потепления климата без необходимости регулирования концентрации парниковых газов в атмосфере, т.е. представляет собой «некиотскую» методику.

Не будут ли такие действия противоречить существующим международным договоренностям? Существует конвенция, принятая по инициативе СССР и США в 1978 г. «О запрещении военного или иного враждебного использования средств воздействия на природную среду». Можно утверждать, что предложенная методика не является таковым враждебным средством воздействия, а, наоборот, препятствует возникновению опасного для всего человечества глобального потепления климата. С другой стороны, указанные действия должны быть приняты на международном уровне и оформлены соответствующими правовыми документами.

Вопросы по лекции

1. Попробуйте оценить соотношение масс атмосферного аэрозоля и атмосферных газов.

2. Каков характер термодинамической устойчивости воздушных масс в тропосфере и стратосфере?
3. Какую температуру в действительности покажет стандартный термометр в термосфере?
4. Какой из атмосферных компонентов является основным радиационно-активным газом?
5. Какими основными причинами обусловлено понижение температуры с высотой в тропосфере и возрастание в стратосфере?
6. Какие атмосферные компоненты являются основными антропогенными парниковыми газами? Каковы источники их поступления в атмосферу?
7. В чем основное отличие климатологических характеристик атмосферных аэрозолей и радиационно-активных газов?
8. К каким последствиям приводит накопление в атмосфере сульфатных (серосодержащих) и сажевых (углеродистых) аэрозолей?
9. Что означает термин «аэрозольное радиационное возмущающее воздействие»?
10. На каких различных принципах основаны геоинженерные идеи распыления в стратосфере мелкодисперсного сульфатного и сажевого аэрозоля?

Рекомендуемая литература по лекции

Вопросы температурной стратификации земной атмосферы и ее современного химического состава рассматриваются в книгах:

Зуев В.Е., Комаров В.С. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1986.

Прибылов К.П., Савельев В.П., Латыпов З.М. Основы химии атмосферы. Казань: Изд-во ДАС, 2001.

Принципы создания радиационных моделей атмосферы, учитывающих совместное действие газовых и аэрозольных компонентов, освещены в монографиях:

Зуев В.Е., Креков Г.М. Оптические модели атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1986.

Зуев В.Е., Кабанов М.В. Оптика атмосферного аэрозоля. Л.: Гидрометеиздат, 1987.

Зуев В.Е., Титов Г.А. Оптика атмосферы и климат. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 1996.

Оценки климатических эффектов при потенциальных сценариях военных ядерных конфликтов представлены в:

Климатические и биологические последствия ядерной войны / Под ред. Е.П. Велихова. М.: Наука, 1986.

Турко Р.П., Тун О.Б., Аккерман Т.Р. и др. Климат и дым: оценка климатических эффектов, приводящих к ядерной зиме // Усп. физич. наук, 1991. Т. 161. № 3. С.89–123.

Будыко М.И., Голицын Г.С., Израэль Ю.А. Глобальные климатические катастрофы. М.: Гидрометеиздат, 1986.

Концепция РВВ в целом и АРВВ в частности изложена в обзорах:

Кондратьев К.Я. Радиационное возмущающее воздействие, обусловленное аэрозолем // Оптика атмосферы и океана. 2003. Т.16. № 1. С.5-18.

Кондратьев К.Я. Аэрозоль и климат: современное состояние и перспективы разработок. 3. Аэрозольное радиационное возмущающее воздействие // Оптика атмосферы и океана. 2006. Т.19. № 7. С.565-575.

Haywood J., Boucher O. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: a review // Rev. Geophys. 2000. V.38. N 4. P.513-543.

Schwartz S.E. Uncertainty requirements in radiative forcing of climate change // J. Air & Waste Manage. Assoc. 2004. V.54. P.1351-1359.

Дискуссии об обоснованности киотского протокола и методиках «некиотского» воздействия на климат представлены в:

Возможности предотвращения изменения климата и его негативных последствий: проблема Киотского протокола / Под ред. Ю.А. Израэля. М.: Наука, 2006.

Израэль Ю.А., Борзенкова И.И., Северов Д.А. Роль стратосферных аэрозолей в сохранении современного климата // Метеорология и гидрология. 2007. № 1. С.5-14.

Геоинженерным методикам (в том числе с участием атмосферных аэрозолей) посвящена монография:

Macro-engineering: a challenge for the future / ed. V. Badescu and R.D. Schuiling. Dordrecht: Springer, 2006.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ И ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Аэрозоль и климат / Под ред. К.Я. Кондратьева. Л.: Гидрометеиздат, 1991.

Белоусов В.В. Теоретические основы процессов газоочистки. М.: Металлургия, 1988.

Грин Х., Лейн В. Аэрозоли – дымы, пыли и туманы. Л.: Химия, 1972.

Ивлев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982.

Ивлев Л.С., Андреев С.Д. Оптические свойства атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986.

Ивлев Л.С., Довгалюк Ю.А. Физика атмосферных аэрозольных систем. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999.

Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И., Поздняков Д.В. Атмосферный аэрозоль. Л.: Гидрометеиздат, 1983.

Петрянов-Соколов И.В., Сутугин А.Г. Аэрозоли. М.: Наука, 1989.

Райст П. Аэрозоли: введение в теорию. М.: Мир, 1987.

Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955.

Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958.

Швыдкий В.С., Ладыгичев М.Г., Швыдкий Д.В. Теоретические основы очистки газов. М.: Машиностроение-1, 2001.

Davis E.J., Schweiger G. The airborne microparticle: its physics, chemistry, optics, and transport phenomena. Berlin: Springer-Verlag, 2002.

Friedlander S.K. Smoke, dust, and haze: fundamentals of aerosol dynamics. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2000.

Hinds W.C. Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles. 2nd ed. N.Y.: Wiley-Interscience, 1999.

Milla Gravalos E. Introduction to physics of aerosols. 2nd ed. Madrid: Edicion Personal, 2003.

Reist P.C. Aerosol science and technology. 2nd ed. N.Y.: McGraw-Hill, 1993.

Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. N.Y.: Wiley–Interscience, 1998.

Williams M.M.R., Loyalka S.K. Aerosol science: theory and practice. Oxford: Pergamon Press, 1991.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Алоян А.Е. Динамика и кинетика газовых примесей и аэрозолей в атмосфере. Курс лекций. М.: ИВМ РАН, 2002.

Амелин А.Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия, 1972.

Атмосфера. Справочник (справочные данные, модели) / Под ред. Ю.С. Седунова и др. Л.: Гидрометеиздат, 1991.

Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.

Бретишайдер Б., Курфюрст И. Охрана воздушного бассейна от загрязнений: технология и контроль. Л.: Химия, 1989.

Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.

Тимофеев Ю.М., Васильев А.В. Теоретические основы атмосферной оптики. СПб.: Наука, 2003.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989.

Щёкин А.К., Куни Ф.М., Татьянаенко Д.В. Термодинамика нуклеации на нерастворимых макроскопических ядрах. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002.

Pruppacher H.R., Klett J.D. Microphysics of clouds and precipitation. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer, 1997.

Vehkamäki H. Classical nucleation theory in multicomponent systems. Berlin: Springer–Verlag, 2006.