

МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ НЕРАСТВОРИМОГО ОСАДКА В РЕАКЦИОННО-ДИФFUЗИОННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО УРАВНЕНИЯ БЕККЕРА–ДЕРИНГА

Представлена математическая модель коагуляции в реакционно-диффузионных системах, в которых химические превращения могут сопровождаться образованием нерастворимых компонентов. Показано, что использование уравнений Беккера–Деринга открывает возможности численного исследования процессов коагуляции, фрагментации и образования осадков в реакционно-диффузионных системах.

Кластеризация (слияние) частиц является одной из основных причин эволюции пространственно неоднородных дисперсных систем, под которыми понимают механическую смесь среды (газообразной или жидкой) с частицами диспергированной фазы (твердой или жидкой), причем свойства фаз существенно зависят от переноса вещества между различными точками координатного пространства. Кластеризацию можно рассматривать как обобщение коагуляционного процесса. Коагуляция частиц дисперсной фазы в эмульсиях и суспензиях, образующих реакционно-диффузионные системы, может сопровождаться непрерывным возникновением новой дисперсной фазы вследствие протекания химической реакции с образованием нерастворимого компонента. В настоящей статье представлена математическая модель коагуляции в реакционно-

диффузионных системах, в которых химические превращения могут сопровождаться образованием нерастворимых компонентов.

Вследствие пространственной неоднородности суспензии математические модели агрегации приводят к уравнениям, имеющим недифференцируемые особенности по пространственно-временным переменным [2]. Это, в свою очередь, интерпретируется как возникновение пространственно-временных зон с видоизмененным оператором столкновений Смолуховского [2]. Возникновение недифференцируемых особенностей решений при сколь угодно гладких начальных данных приводит к необходимости использования понятия обобщенного решения. В литературе приводятся примеры возникновения особенностей и указана их связь с явлением перепада соотношения сохранения в соотношении

диссипации для оператора столкновений Смолуховского [2, 3].

В системах без химических реакций такие зоны представляют собой области интенсивного образования осадков, не взаимодействующих с дисперсной фазой [3]. В системах с химическими реакциями свою роль играет образование новых фаз, что может быть описано введением источников членов.

Строгий вывод кинетического уравнения, приводящего к оператору столкновений Смолуховского, осуществлен в [2, 3] для случая дискретных масс в предположении броуновского блуждания частиц и постоянной интенсивности столкновений частиц.

Основные предположения физического характера, описывающие систему коагулирующих частиц и лежащие в основе вывода уравнений коагуляции, состоят в следующем. Объемная плотность частиц и их общее количество достаточно велико, чтобы можно было применять функцию распределения частиц по массам и в координатном пространстве. Предполагается, что частицы испытывают только парные столкновения и образуют локально хаотическое множество [3].

Будем в дальнейшем, следуя работе [2], называть i -мерами частицу, образующуюся в результате объединения i мономеров.

Для описания эволюции концентрации i -меров используется кинетическое уравнение Смолуховского, которое мы дополняем членом, ответственным за появление i -меров нерастворимого компонента в результате химической реакции

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + V_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \Phi_{i-j,j} C_{i-j} C_j - C_i \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{i,j} C_j + \Gamma_i, \quad (1)$$

где C_i – концентрация i -мера; V_i – скорость переноса i -мера; x, t – пространственная и временная координаты.

Функция интенсивности слияния i - и j -меров определяется с помощью соотношения

$$\Phi_{i,j} = \sigma_{i,j} |V_i - V_j|, \quad (2)$$

где $\sigma_{i,j}$ – сечение захвата [3], являющееся симметричной неотрицательной функцией порядков частиц i и j .

Функция Γ_i представляет собой химический источник i -меров.

При отсутствии химических реакций оператор столкновения в правой части уравнения (1) определяет локальный закон сохранения количества вещества, заключенного в частицах, состоящих из конечного числа мономеров-зародышей.

Очевидно, что в этом случае для конечного числа наборов концентраций справедливо равенство

$$\sum_i i S(C_i) = 0. \quad (3)$$

При наличии химических реакций балансовое соотношение приобретает вид

$$\sum_i i S(C_i) = - \sum_i i \Gamma_i. \quad (4)$$

Относительно вида функции Γ_i в настоящее время можно только делать предположения, так как теория образования зародышей нерастворимых компонентов реакций пока разработана весьма слабо.

Имеет право на существование гипотеза о том, что интенсивный переход компонента в нерастворимое состояние термодинамически подобен образованию зародышей кристаллов в пересыщенных растворах, хотя, как отмечается в работах [1, 3, 4], частицы твердой фазы могут быть только частично окристаллизованы.

Согласно этой гипотезе активный переход в нерастворимую фазу происходит тогда, когда достигается критическое значение концентрации компонента, образующего нерастворимую фазу C^* . Соответствующие этому состоянию зародыши новой фазы могут иметь различные размеры и массу, причем вероятности образования зародышей различных масс различны.

Частицы минимально возможного размера нерастворимой фазы, соответствующие отрицательной работе образования зародыша, можно рассматривать в качестве 1-мера. В наиболее упрощенном виде при таком рассмотрении можно считать, что только $\Gamma_1 \neq 0$ и все $\Gamma_i = 0$ при $i > 1$.

При этом Γ_1 является константой, величина которой определяется химизмом процесса и термодинамическими условиями режима в реакторе. Тогда цепочка уравнений Смолуховского приобретает вид:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + V_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} = -C_1 \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{1,j} C_j + \Gamma_1, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} + V_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \Phi_{i-j,j} C_{i-j} C_j - \\ & - C_i \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{i,j} C_j. \end{aligned} \quad (6)$$

Для данной задачи можно поставить задачу Коши с известным начальным распределением концентраций i -меров:

$$C_i(x, 0) = f_i(x). \quad (7)$$

В соответствии с таким подходом условие (3) выполняется для всех i -меров порядка $i > 1$. Поэтому в области суспензии, свободной от гелеобразования, особенности решения сформулированной задачи Коши не должны возникать, хотя этот вопрос все же требует исследования.

Задачу Коши для системы (5), (6) с начальными условиями (7) можно перевести в интегральную форму с помощью нелинейного интегрального уравнения вида Вольтерра:

$$C_i(t) = T_t(f_i) + \int_0^t T_{t-\tau} S(C_i(\tau)) d\tau, \quad t \geq 0, \quad (8)$$

где T_t – однопараметрическая группа сдвигов, определенная формулой [5, 6]:

$$T_t(f_i(x)) = f_i(x - V_i t). \quad (9)$$

Возникновение особенностей решения поставленной выше задачи обусловлено бесконечным набором индексов i -меров [2]. При этом предел $i \rightarrow 0$ интерпретируется как образование бесконечного кластера, например, в виде осадка или полимера.

Это уравнение может быть модифицировано к виду Беккера–Деринга при условии, что основной вклад в процесс кластеризации вносит не фактор слипаемости осадка, а процесс ограниченной диффузией агрегации:

$$\frac{dC_i}{dt} = J_{i-1}(C) - J_i(C), \quad (10)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = -J_1(C) - \sum_{i=1}^{\infty} J_i(C), \quad (11)$$

где вектор $C = (C_i)$.

С учетом явлений агрегации и фрагментации составляющие потоков в уравнениях Беккера–Деринга для всех $i \geq 2$ можно привести к виду [7]:

$$J_i(C) = a_i C_1 C_i - b_{i+1} C_{i+1}, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{i-1} a_{s,i-s} C_s C_{i-s} - C_i \sum_{s=1}^{\infty} a_{i,s} C_s + \\ & + \sum_{s=i+1}^{\infty} b_{s,i} C_s - \frac{C_i}{i} \sum_{s=1}^{i-1} s b_{i,s}. \end{aligned} \quad (13)$$

(13)

Как показано в [7, 8], наиболее вероятным является механизм бинарной агрегации-фрагментации кластеров. Тогда можно ввести следующие соотношения для коэффициентов уравнений Беккера–Деринга:

$$a_i = a_{i,1} = a_{1,i}, \quad (14)$$

$$2a_1 = a_{1,1}, \quad (15)$$

$$b_{i+1} = b_{i+1,1} = b_{1,i+1}, \quad (16)$$

$$2b_2 = b_{2,1}, \quad (17)$$

Остальные коэффициенты $a_{i,s}$ и $b_{i,s}$ принимаются равными нулю.

В работах [7, 8] показано, что коэффициенты уравнений (12), (13) являются функциями плотности суспензии:

$$\rho = \sum_{i=1}^{\infty} i C_i(t). \quad (18)$$

Отсюда следует, что в областях постоянной локальной плотности суспензии коэффициенты системы уравнений Беккера–Деринга можно считать постоянными, а в областях с источниками массы эти коэффициенты определяются интенсивностью химических реакций или фазовых переходов.

Использование уравнений Беккера–Деринга открывает возможности численного исследования процессов коагуляции, фрагментации и образования осадков в реакционно-диффузионных системах. В дальнейшем предполагается осуществить детальное рассмотрение процесса гелеобразования в реакционно-диффузионных системах и разработать обоснованные инженерные методы расчета скорости коагуляции в соответ-

ствующих процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волощук В.М., Седунов Ю.С. Процессы коагуляции в дисперсных системах. Л.: Гидрометеиздат, 1975. С. 435.
2. Галкин В.А. Уравнение Смолуховского. М.: Физматлит, 2001. 336 с.
3. Wattis J.A.D. An introduction to mathematical models of coagulation-fragmentation processes: a discrete deterministic mean-field approach // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. 2006. V. 222, N 1-2. P. 1-20.
4. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Физматлит, 1986. 208 с.
5. Bellomo N., Toskani G. On the Cauchy problem for the nonlinear Boltzmann equation: global existence, uniqueness and asymptotic stability // *Jour. Math. Phys.* 1985. V. 26, N 2. P. 334-338.
6. DiPerna R.J., Lions P.L. Solutions globales de l'equation de Boltzmann // *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1988. T. 306. P. 343-346.

7. Ball J.M., Carr J., Penrose O. The Becker-Doring Cluster Equations: Basic Properties and Asymptotic Behaviour of Solutions // *Commun. Math. Phys.* 1986. V. 104. P. 657-692.

8. Duncan D.B., Soheili A.R. Approximating the Becker-Doring Cluster Equations // *Commun. Math. Phys.* 2000. V. 119. P. 1-31.

Резюме

Химиялық өзгеруде ерімейтін компоненттер пайда болатын реакциялы-диффузиялық жүйелердегі коагуляцияның математикалық моделі келтірілген. Беккер–Деринг теңдеудің қолдану коагуляция, фрагментация және реакциялы-диффузиялық жүйелерде шөгінді пайда болу процестерін сандық зерттеуде пайдалануға мүмкіндік береді.

Summary

The mathematical model of the coagulation process in reaction-diffusion systems in which chemical reactions are accompanied with insoluble components production has been submitted. It was shown that Becker-Doring Cluster Equations can be used for numerical investigating the coagulation, fragmentation and sedimentation in reaction-diffusion systems.