О. С. БАЛАБЕКОВ, А. М. БРЕНЕР, А. А. БЕКАУЛОВА

ВЛИЯНИЕ ВИДА АГРЕГАЦИОННЫХ ЯДЕР НА РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ АГРЕГАЦИИ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Коагуляция частиц дисперсной фазы в гетерогенных химико-технологических процессах играет важную роль в различных химических технологиях, металлургии, а также в природных феноменах [1, 2].

Для описания эволюции концентрации i-меров в полидисперсных системах при отсутствии их фрагментации обычно используется уравнение Смолуховского для процесса бинарной коагуляции [2, 3]:

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

где C_i - концентрация i-мера; Φ_{ij} - матрица коагуляционных коэффициентов.

В литературе используются различные модельные представления, призванные разрешить проблему вида матрицы агрегации [1, 3, 4].

Первое слагаемое в правой части уравнения (1) соответствует процессам коагуляции и слипания глобул в процессе перемешивания, второе слагаемое описывает процесс диспергирования. Суммирование производится по всем $i + j = k$. Коэффициент Φ_{ij} имеет смысл вероятности слипания или образования глобул. Для расчета этих коэффициентов можно использовать различные имеющиеся в литературе аппроксимации для ядер коагуляционных уравнений Смолуховского [4, 5].

Например, в [5, 6] предложены следующие аппроксимации, которые кажутся перспективными для описания процессов структурирования и механической активации в процессах диспергирующего перемешивания:

$$\Phi_{ij} = A\frac{i^{\beta} j^{\beta}}{(i+j)^{\beta} - i^{\beta} - j^{\beta}}, \quad (2)$$

$$\Phi_{ij} = A\frac{ji^{\beta}+ij^{\beta}}{(i+j)^{\beta}-i^{\beta}-j^{\beta}}, \qquad (3)$$

где коэффициент A и показатель β определяются из различных теоретических соображений или экспериментально. Значение показателя β определяет динамику процесса с точки зрения масштабного перехода.

Отметим, что модели ядер (2) и (3) получены при описании динамики взаимодействия кластеров с существенно различающимися геометрическими характеристиками. Т.е., такой подход удачно моделирует неравновесную динамическую систему. Вместе с тем, известные модели не отражают ряд особенностей процесса коагуляции.

Первая особенность решения поставленной задачи обусловлена бесконечным набором индексов i-меров [1, 2] . Предел $i \to \infty$ интерпретируется как образование бесконечного кластера. Вместе с тем очевидно, что образование бесконечного кластера вступает, вообще говоря, в противоречие с предположением о пространственной однородности распределения частиц.

Вторая особеность заключается в том, что вероятность взаимного захвата частиц убывает с увеличением суммарной размерности сталкивающихся i-меров. Это объясняется тем, что порядок сил, способствующих взаимному захвату частиц и последующей коагуляции, пропорционален эффективному сечению захвата. Однако отношение этого сечения к объему частиц и, соответственно, к массе, обратно их характерному радиусу.

В настоящей статье предлагается эвристическая модель, позволяющая оценивать элементов матрицы агрегации и переходить от бесконечной цепочки коагуляционных уравнений к замкнутой конечной системе уравнений, которая может быть эффективно исследована качественными методами и подвергнута вычислительному эксперименту.

С другой стороны, при малой размерности i-меров основную роль может играть возрастание эффективного сечения захвата с ростом характерного радиуса частиц, а также уменьшение подвижности частиц с увеличением их размера и массы [6, 7].

Поэтому мы предлагаем новую модель матрицы коагуляции, в которой учтены описанные особенности процесса.

При этом предполагается, что Φ_{ij} является четной функцией параметра

$$\lambda = \frac{i-j}{i+j}. \qquad (4)$$

Разложения ядра коагуляции по этому параметру в окрестности нуля выглядят следующим образом:

$$\Phi_{i,j} = a_0 + a_2\lambda^2 + a_4\lambda^4 + \ldots, \qquad (5)$$

где $a_s \to 0$ при $s \to \infty$.

Поэтому для согласования с условием a_0 = = const предлагается принять коэффициент a_0 в виде убывающей функции $(i+j)$, например, в виде:

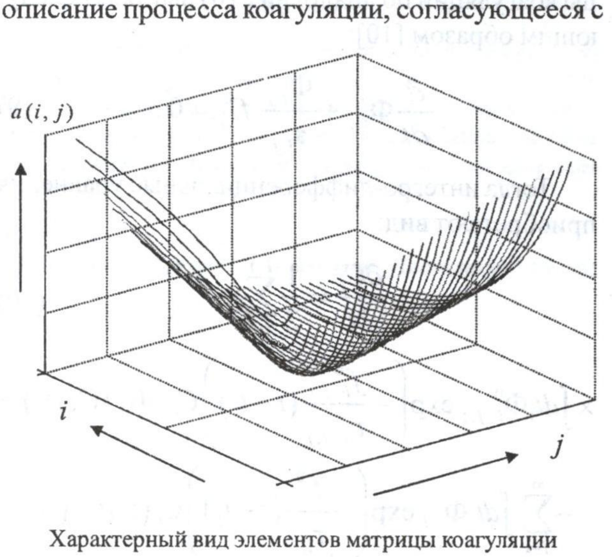
$$a_0 = \frac{k}{(i+j)^{\beta}}. \qquad (6)$$

Ограничиваясь двумя членами разложения в ряд, получаем следующую модель матрицы агрегации:

$$\Phi_{i,j} \approx \frac{k}{(i+j)^{\beta}} + a_2\left(\frac{i-j}{i+j}\right)^2. \qquad (7)$$

На рис. показан характерный вид элементов матрицы коагуляции как функции $\Phi_{ij} = a(i,j)$. Использование предложенного подхода к описанию процесса коагуляции с помощью модельных элементов матрицы агрегации является достаточно перспективным, так как открывает возможности управления моделью с помощью набора параметров.

Численный эксперимент показал, что предложенная модель дает правильное качественное описание процесса коагуляции, согласующееся с



Характерный вид элементов матрицы коагуляции известными экспериментальными данными и анализом модели с помощью методов асимптотических разложений [1].

Действительно, в начале процесса идет интенсивное уменьшение концентрации мономеров, и рост концентрации i-меров. Затем, происходит стабилизация процесса с преобладанием агрегатов определенной i-мерности.

Однако, другая сторона проблемы моделирования процессов коагуляции остается в настоящее время практически неразработанной. Речь идет об учете нелокальности процессов агрегации. Этот пробел в теории коагуляции отмечается и в литературе [1, 8, 9].

Действительно, без учета нелокальности процесса, в частности, временного запаздывания агрегации, уравнение Смолуховского является внутренне противоречивым, т.к. не описывает влияние характерного времени образования агрегата на кинетику процесса [9].

В нашем случае роль времен релаксации играют характерные времена $\tau_{i,j}$ агрегации i- и j-меров. Тогда предлагается следующая нелокальная модификация уравнения Смолуховского для процесса агрегации в полидисперсной системе [10, 11]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1} \int dt_1 \Phi_{i-j,j}(t,t_1) C_{i-j}(t_1) C_j(t_1) - \sum_{j=1}^{\infty} \int dt_1 \Phi_{i,j}(t,t_1) C_i(t_1) C_j(t_1). \quad (8)$$

Модельные уравнения для элементов матрицы коагуляции по аналогии с (6) выглядят следующим образом [10]:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Phi_{i,j} + \frac{\Phi_{i,j}}{\tau_{i,j}} f^0_{i,j} = 0. \quad (9)$$

Тогда интегро-дифференциальные уравнения приобретают вид:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1} \times \quad (10)$$

$$\times \int dt_1 \Phi^0_{i-j,j} \exp\left(-\frac{f^0_{i-j,j}}{\tau_{i-j,j}}(t-t_1)\right) C_{i-j}(t_1) C_j(t_1) - \sum_{j=1}^{\infty} \int dt_1 \Phi^0_{i,j} \exp\left(-\frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right) C_i(t_1) C_j(t_1).$$

Для случая изотропной и однородной среды соотношения (9) можно рассматривать как обыкновенные дифференциальные уравнения

Временные производные интегральных членов имеют вид

$$\Phi^0_{i,j} C_i(t) C_j(t) - \frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}} \Phi^0_{i,j} \times \int_0^t dt_1 C_i(t_1) C_j(t_1) \exp\left(-\frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right). \quad (11)$$

Тогда уравнение можно преобразовать к виду:

$$\frac{d^2 C_i}{dt^2} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1} \Phi^0_{i-j,j} C_{i-j}(t) C_j(t) - \sum_{j=1}^{\infty} \Phi^0_{i,j} C_i(t) C_j(t) - \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1} \frac{f^0_{i-j,j}}{\tau_{i-j,j}} \times \quad (12)$$

$$\times \int dt_1 \Phi^0_{i-j,j} \exp\left(-\frac{f^0_{i-j,j}}{\tau_{i-j,j}}(t-t_1)\right) C_{i-j}(t_1) C_j(t_1) + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}} \int dt_1 \Phi^0_{i,j} \exp\left(-\frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right) C_i(t_1) C_j(t_1).$$

Возьмем еще раз производную по времени:

$$\frac{d^3 C_i}{dt^3} = \frac{d}{dt}\Big(\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1} \Phi^0_{i-j,j} C_{i-j}(t) C_j(t) - \sum_{j=1}^{\infty} \Phi^0_{i,j} C_i(t) C_j(t)\Big) - \quad (13)$$

$$- \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1} \frac{f^0_{i-j,j}}{\tau_{i-j,j}} \Phi^0_{i-j,j} C_{i-j}(t) C_j(t) + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1} \Big(\frac{f^0_{i-j,j}}{\tau_{i-j,j}}\Big)^2 \int dt_1 \Phi^0_{i-j,j} \exp\left(-\frac{f^0_{i-j,j}}{\tau_{i-j,j}}(t-t_1)\right) \times$$

$$\times C_{i-j}(t_1) C_j(t_1) + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}} \Phi^0_{i,j} C_i(t) C_j(t) - \sum_{j=1}^{\infty} \Big(\frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}}\Big)^2 \int dt_1 \Phi^0_{i,j} \exp\left(-\frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right) C_i(t_1) C_j(t_1).$$

Производя раздельное усреднение по группам индексов для членов, описывающих образование и деструкцию i-меров, приходим к системе уравнений

$$\frac{d^3C_i}{dt^3}=\frac{d}{dt}(\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}\Phi^0_{i-j,j}C_{i-j}(t)C_j(t)-$$

$$-\sum_{j=1}^{\infty}\Phi^0_{i,j}C_i(t)C_j(t))-$$

$$-\frac{1}{2}A_1\sum_{j=1}^{i-1}\Phi^0_{i-j,j}C_{i-j}(t)C_j(t)+ \tag{14}$$

$$+\frac{1}{2}B_1^2\sum_{j=1}^{i-1}\int dt_1\Phi^0_{i-j,j}\exp\left(-\frac{f^0_{i-j,j}}{\tau_{i-j,j}}(t-t_1)\right)\times$$

$$\times C_{i-j}(t_1)C_j(t_1)+A_2\sum_{j=1}^{\infty}\Phi^0_{i,j}C_i(t)C_j(t)-$$

$$-B_2^2\sum_{j=1}^{\infty}\int dt_1\Phi^0_{i,j}\exp\left(-\frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right)C_i(t_1)C_j(t_1).$$

После преобразований получаем более компактный вид системы

$$\frac{d^3C_i}{dt^3}+(B_1+B_2)\frac{d^2C_i}{dt^2}+B_1B_2\frac{dC_i}{dt}=$$

$$=(B_1+B_2+\frac{d}{dt})(\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}\Phi^0_{i-j,j}C_{i-j}(t)C_j(t)- \tag{15}$$

$$-\sum_{j=1}^{\infty}\Phi^0_{i,j}C_i(t)C_j(t))-$$

$$-\frac{1}{2}A_1\sum_{j=1}^{i-1}\Phi^0_{i-j,j}C_{i-j}(t)C_j(t)+A_2\sum_{j=1}^{\infty}\Phi^0_{i,j}C_i(t)C_j(t).$$

Особенностью уравнения (15) является наличие решений, описывающих распространение возмущений с конечной скоростью [9, 12]. Дальнейшее развитие предложенной модели может заключаться в учете различия характерных времен коагуляции при агрегации глобул различного порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Волощук В.М., Седунов Ю.С.* Процессы коагуляции в дисперсных системах. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. С. 435.

2. *Волощук В.М.* Кинетическая теория коагуляции. Л.: Гидрометеоиздат, 1984. С. 423.

3. *Stanley H.E.* Fractal concepts for disordered systems: The interplay of physics and geometry // Scaling Phenomena in Disordered Systems (eds. R. Pynn, A. Skjeltorp). 1985. Plenum Press. N.Y. P. 49-69.

4. *Sagdulin A.L., Muzafarov A.M., Krykin M.A., Ozerin A.N., Skirda V.D., Ignat'eva.* Generalized Concentration Dependence of Self-Diffusion Coefficients in Poly-Dendrimer Solutions // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 9472-9479.

5. *Эрнст М.* Кинетика образования кластеров при необратимой агрегации // Фракталы в физике. М.: Мир, 1988. С. 399-429.

6. *Галкин В.А.* Уравнение Смолуховского. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 336 с.

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

8. *Рудяк В.Ю.* Статистическая теория диссипативных процессов в газах и жидкостях. Новосибирск: Наука, 1987. 272 с.

9. *Ким Л.А., Бренер А.М.* Временная нелокальность уравнений переноса тепла и массы в интенсивных технологических процессах // ТОХТ. 1996. Т. 30, №3. С. 258-262.

10. *Ким Л.А., Бренер А.М.* Учет перекрестных эффектов в нелокальных уравнениях переноса тепла и массы // ТОХТ. 1998. Т. 32, №3. С. 247-250.

11. *Jou D., Casas-Vazquez J., Criado-Sancho M.* Thermodynamics of Fluids Under Flow. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2001. P. 231.

12. *Уизем Дж.* Линейные и нелинейные волны. М.: Мир, 1977.

Резюме

Смолуховскийдің теңдеуінің негізінде физика-химиялық жүйелерде бөлшектердің агрегациялану құбылысын модельдеуге арналған. Агрегациялану уақытын ескере отырып негізгі кинетикалық теңдеудің локальді емес модификациясы мен агрегацияланудың матрицасының жаңа моделі ұсынылған.

Summary

The paper deals with problems of modeling the particles aggregation in physicochemical systems on base of the Smoluchowski equation. The new model of aggregation matrix and the non-local modification of the main kinetic equation with allowing for characteristic aggregation times have been submitted.

МКТУ им. Х. А. Ясауи;
ЮКГУ им. М. Ауезова, г. Шымкент

Поступила 5.09.08г.