

УДК 532.584:537.24

© 1994 г. Н. Л. ВАСИЛЬЕВА, Г. Л. СЕДОВА, Л. Т. ЧЕРНЫЙ
**ЗАРЯДКА И КОАГУЛЯЦИЯ ВОДНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ
С НЕЗНАЧИТЕЛЬНОЙ ПРИМЕСЬЮ
ВЫСОКОРАДИОАКТИВНЫХ КАПЕЛЬ**

Рассмотрен механизм электрокоагуляции водных аэрозолей с незначительной примесью высокорadioактивных капель. Разработана соответствующая ему математическая модель, описывающая процессы ионизации, электризации и коагуляции радиоактивных водных аэрозолей. Для ряда типичных аэрозолей проведены численные исследования зависимости от времени концентраций ионов, заряда и концентраций чистых капель, а также заряда и радиуса радиоактивных капель. Показано, что процесс электрокоагуляции может приводить к росту радиуса капель от 5—10 до 30—40 мкм за время $\approx 10^4$ с ≈ 3 ч и, следовательно, может играть значительную роль в развитии аэрозолей с радиусом капель до 20 мкм, когда гравитационная коагуляция не существенна.

1. Рассмотрим водный аэрозоль с незначительной примесью высокорadioактивных капель. Индивидуальная активность таких капель может быть выше сотен Бк (распадов в секунду) [1], а их концентрация предполагается малой по сравнению с концентрацией чистых капель. В отсутствие сильных электрических полей, характерных для грозовых процессов, чистые капли воды в атмосфере приобретают отрицательный электрический заряд [2]. Это явление объясняется преимущественным поглощением поверхностью капли отрицательных ионов из воздуха в результате существования скачка электрического потенциала $\Delta\varphi \approx 0,25$ В на границе между водой и воздухом [2, 3]. Наличие заряда одного и того же знака на каплях, вообще говоря, должно было бы затруднять их коагуляцию. Однако, концентрация ионов в нижних слоях атмосферы в естественных условиях невелика ($\approx 10^3$ см⁻³). Поэтому процессы диффузионной зарядки капель за счет осаждения ионов из воздуха протекают достаточно медленно. Обычно они вообще не оказывают существенного влияния на коагуляцию водных аэрозолей в атмосфере.

Ситуация полностью меняется в случае водного аэрозоля с примесью высокорadioактивных капель. Излучение таких частиц приводит к накоплению на них положительного заряда [4—6]. В случае α -активных частиц это явление объясняется вторичной электронной эмиссией под действием α -излучения [6]. В результате капли с достаточно высоким уровнем радиоактивности оказываются заряженными положительно, несмотря на преимущественное поглощение ими отрицательных ионов из воздуха. Более того, даже незначительной примеси высокорadioактивных капель (по сравнению с водностью ~ 1 г/м³, характерной для атмосферных аэрозолей) оказывается достаточно, чтобы их излучение существенно усилило ионизацию воздуха. Поэтому концентрация ионов в аэрозоле с примесью высокорadioактивных капель может быть на несколько порядков выше, чем в естественных условиях. В результате чистые капли воды достаточно быстро приобретают максимально возможный отрицательный заряд за счет преимущественного поглощения отрицательных ионов из воздуха.

Между заряженными каплями действуют электрические силы отталкивания или притяжения. Они почти полностью тормозят процессы броуновской коагуляции чистых капель с чистыми и радиоактивных капель с радиоактивными, но существенно ускоряют броуновскую коагуляцию чистых капель с радиоактивными. В результате концентрация чистых капель уменьшается, а радиоактивные капли растут, сохраняя высокий уровень активности. Такой процесс можно рассматривать как электрокоагуляцию аэрозоля, при которой в отличие от обычных процессов электрокоагуляции [7] заряды частиц не фиксируются, а вырабатываются в процессе коагуляции.

Ниже предложена физико-математическая модель, соответствующая описанному механизму электризации и коагуляции водного аэрозоля с незначительной примесью высокордиоактивных капель. Считается, что аэрозоль квазинейтрален, а внешнее электрическое поле отсутствует. Рассматривается простейший вариант модели с двумя сортами противоположно заряженных ионов. Такое приближение часто используется при исследовании процессов ионной зарядки атмосферных аэрозолей [7]. Кроме того, считается, что все чистые и все радиоактивные капли имеют одни и те же, но каждый сорт свои, физико-химические характеристики. При записи выражения для потока чистых капель, осаждающихся на радиоактивной капле, используется общепринятая формула для ядра броуновской коагуляции заряженных капель [7]. Броуновская коагуляция чистых капель между собой и радиоактивных капель между собой считается полностью подавленной электрическими силами отталкивания. Гравитационная коагуляция не учитывается, что допустимо для достаточно мелкодисперсных аэрозолей.

Выражения для потоков ионов к капле находятся из решения задачи о диффузионной зарядке капли в слабоионизованном газе. Эта задача для разнообразных источников ионизации газа и граничных условий на поверхности капли и вдали от нее рассматривалась в [2, 4—6, 8—10]. В [4—6] исследована зарядка одиночных радиоактивных частиц, когда распределение ионов в окрестности частицы определяется процессами ионизации газа излучением частицы. Однако для представляющих практический интерес аэрозолей обычно реализуется рассмотренный в [2, 8—10] противоположный случай. В этом случае распределение ионов в окрестности частицы определяется не ионизацией газа в ней, а диффузией ионов и средними значениями их концентраций вдали от частицы. Эти значения вырабатываются в результате объемной ионизации газа излучением всех частиц. Ниже используются полученные для этого случая в [10] общие выражения для потоков ионов к капле. Селективность поглощения ионов разных знаков поверхностью капли учитывается через зависимость энергии активации реакций поглощения ионов капель от скачка электрического потенциала на ее поверхности.

Исследования коллективных процессов электризации аэрозолей без радиоактивных примесей проводились в [7—10]. Электризация аэрозолей, все частицы которых радиоактивны, рассматривалась в [11]. Процессы электрокоагуляции капель с фиксированными электрическими зарядами исследовались в [12]. Ниже в рамках предложенной физико-математической модели водного аэрозоля с незначительной примесью высокордиоактивных капель проведено численное исследование описанного механизма электризации и коагуляции некоторых типичных водных аэрозолей.

2. С учетом сделанных выше предположений уравнения, описывающие взаимосвязанные процессы ионизации, электризации и коагуляции водного аэрозоля с примесью высокордиоактивных капель, можно записать в виде

$$\frac{dn_{\pm}}{dt} = \beta_{\pm} - \alpha n_{+} n_{-} - \alpha_{\pm w} n_{\pm} n_w - \alpha_{\pm a} n_{\pm} n_a \quad (2.1)$$

$$\frac{dq_w}{dt} = e(\alpha_{+w}n_+ - \alpha_{-w}n_-) \quad (2.2)$$

$$\frac{dq_a}{dt} = i + e(\alpha_{+a}n_+ - \alpha_{-a}n_-) + \alpha_{wa}q_w n_w \quad (2.3)$$

$$\frac{dn_w}{dt} = \alpha_{wa}n_w n_a, \quad 3r_a^2 \frac{dr_a}{dt} = \alpha_{wa}r_a^3 n_w \quad (2.4)$$

Здесь n_{\pm} — концентрации положительных и отрицательных ионов; e, α — заряд и коэффициент рекомбинации ионов; r_w, n_w, q_w — радиус, концентрация и заряд чистых капель; r_a, n_a, q_a — радиус, концентрация и заряд радиоактивных капель; β_{\pm} — скорости производства положительных и отрицательных ионов в единице объема аэрозоля; i — ток зарядки радиоактивной капли, обусловленный ее α - или β -излучением; $\alpha_{\pm w}n_{\pm}, \alpha_{\pm a}n_{\pm}$ — потоки положительных и отрицательных ионов соответственно на чистую и на радиоактивную каплю; $\alpha_{wa}n_w$ — поток чистых капель на радиоактивную каплю. Коэффициенты $\alpha_{\pm w}, \alpha_{\pm a}$ находятся из решения задачи о диффузионной зарядке капли с учетом селективности поглощения ионов разных знаков ее поверхностью и определяются соотношением [10]

$$\alpha_{\pm f} = 4\pi b_{\pm} q_f \left[\left(1 \pm \frac{eq_f D_{\pm}}{r_f^2 \kappa T K_{\pm}} \right) \exp \left(\pm \frac{eq_f}{r_f \kappa T} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (f = w, a) \quad (2.5)$$

Здесь K_{\pm} — константы скоростей реакций поглощения ионов поверхностью капли воды. Коэффициент α_{wa} определяется известной формулой для ядра броуновской коагуляции заряженных капель [7, 12]

$$\alpha_{wa} = 4\pi (b_w q_a + b_a q_w) \left[\exp \left(\frac{q_a q_w}{\lambda \kappa T} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.6)$$

$$b_w = \frac{q_w}{6\pi\mu r_w}; \quad b_a = \frac{q_a}{6\pi\mu r_a} \quad (2.7)$$

где b_w, b_a — подвижности чистых и радиоактивных капель; μ — вязкость воздуха; T — абсолютная температура; κ — постоянная Больцмана; λ — эмпирическая постоянная $\sim (r_a + r_w)$, имеющая смысл критического расстояния, при сближении на которое обязательно происходит последующее слияние капель.

На основании общих положений кинетики химических реакций [13] примем, что величины K_{\pm} связаны с энергиями активации U_{\pm} реакций поглощения положительных и отрицательных ионов поверхностью капли соотношениями

$$K_{\pm} = K_{\pm}^{\circ} \exp \left(- \frac{U_{\pm}}{\kappa T} \right), \quad K_{\pm}^{\circ} \approx \frac{D_{\pm}}{l} \quad (2.8)$$

где l — длина свободного пробега ионов в воздухе.

Если селективность поглощения положительных и отрицательных ионов поверхностью капли обусловлена только существованием скачка электрического потенциала $\Delta\phi$ на границе между водой и воздухом [2, 3], то по аналогии с кинетикой электрохимических реакций [13] в линейном приближении по $\Delta\phi$ имеем

$$U_{\pm} = u \pm e\Delta\phi \quad (2.9)$$

При $\Delta\phi \approx 0,25$ В и $u \sim e\Delta\phi$ из соотношений (2.8), (2.9) следует $K_{+} \gg K_{-}$. Это неравенство и означает преимущественное поглощение поверхностью капли отрицательных ионов из воздуха. Далее считается $u \sim e\Delta\phi$, так как при $u \gg e\Delta\phi$ капли практически вообще не заряжаются.

A	1	2	3	4
r_w , см	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-3}
r_a , см	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-3}
n_w , см $^{-3}$	10^4	10^4	10^3	10^3
n_a , см $^{-3}$	10	10	1	1
η , с $^{-1}$	10^5	10^6	10^5	10^6
v , с $^{-1}$	10^3	10^4	10^3	10^4
n_i , см $^{-3}$	$7,9 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^5$
τ , с	524	166	1660	524
τ_c , с	$(0,5-2,5) \cdot 10^4$	$(0,5-1,5) \cdot 10^4$	$(1,5-3) \cdot 10^4$	$(0,5-1) \cdot 10^4$

Величины β_{\pm} , i задаются выражениями

$$\beta_+ = \eta n_a + \beta, \quad \beta_- = \eta n_a + v n_a + \beta, \quad i = eva \quad (2.10)$$

Здесь a — активность радиоактивной капли, т. е. число распадов, происходящих в ней в 1 с; v — среднее число электронных зарядов, теряемых каплей в результате одного распада (для β -активных каплей $v = 1$, для α -активных каплей величина v в результате вторичной электронной эмиссии может достигать значений $\sim 10+20$ [6]); η — среднее число пар ионов, образуемое радиоактивным излучением в воздухе при одном распаде; β — скорость производства ионов в единице объема внешними источниками, например естественным излучением Земли и космическими лучами.

Уравнение (2.1) описывает ионизацию воздуха, т. е. несущей фазы аэрозоля, в результате рождения ионов под действием радиоактивного излучения каплей и уничтожения ионов в результате их рекомбинации и осаждения на капли. Уравнение (2.2) описывает зарядку чистых каплей за счет осаждения на них ионов из воздуха. Уравнение (2.3) описывает зарядку радиоактивных каплей в результате их излучения и осаждения на них ионов. Уравнения (2.4) описывают изменение концентрации чистых каплей в результате поглощения их радиоактивными каплями и рост радиоактивных каплей в результате осаждения на них чистых каплей. Радиус чистых каплей r_w и концентрация радиоактивных каплей n_a в рамках рассматриваемой постановки задачи остаются постоянными.

Система уравнений (2.1)—(2.4) имеет два интеграла

$$e(n_+ - n_-) + q_w n_w + q_a n_a = 0 \quad (2.11)$$

$$r_w^3 n_w + r_a^3 n_a = \text{const} \quad (2.12)$$

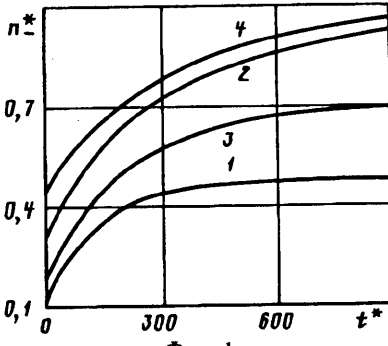
выражающие законы сохранения электрического заряда и массы дисперсной фазы (с учетом того, что плотность воды в чистых и радиоактивных каплях одинакова). Эти интегралы удобно использовать при исследовании системы (2.1)—(2.4).

3. Результаты численного исследования задачи (2.1)—(2.4) получены для следующих начальных условий при $t = 0$:

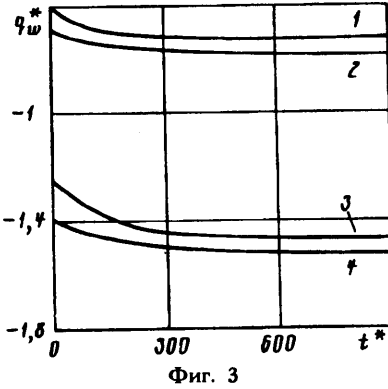
$$n_w = n_w^0, \quad r_a = r_a^0, \quad n_{\pm} = n_{\pm}^0, \quad q_w = q_w^0, \quad q_a = q_a^0 \quad (3.1)$$

причем в качестве n_{\pm}^0, q_w^0, q_a^0 выбирались равновесные значения величин n_{\pm}, q_w, q_a , соответствующие «замороженным» значениям n_w^0, r_a^0 . Безразмерные переменные определялись следующим образом:

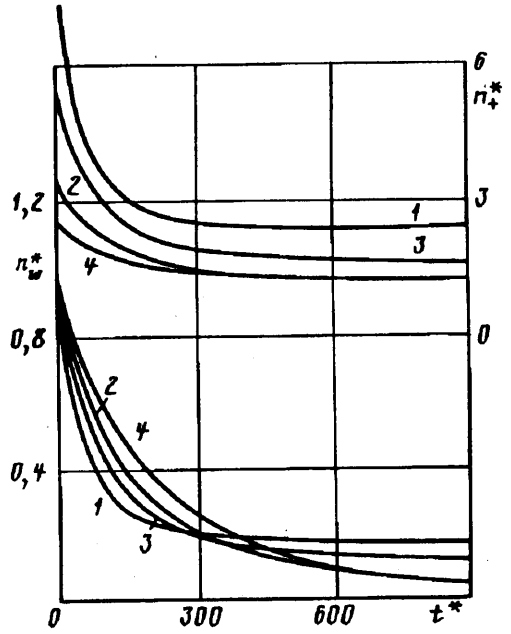
$$n_{\pm}^* = \frac{n_{\pm}}{n_i}, \quad q_w^* = \frac{q_w}{10^3 e}, \quad q_a^* = \frac{q_a}{10^3 e}, \quad n_w^* = \frac{n_w}{n_w^0}, \quad r_a^* = \frac{r_a}{r_a^0}, \quad t^* = \frac{t}{\tau} \quad (3.2)$$



Фиг. 1



Фиг. 3



Фиг. 2

$$n_i = \sqrt{\frac{\eta a n_a}{\alpha}}, \quad \tau = \frac{3}{n_w^\circ \alpha_w^\circ}$$

$$\alpha_w^\circ = 4\pi b_w^\circ q_w^\circ, \quad b_w^\circ = \frac{r_w \Delta \varphi}{6\pi \mu r_w}, \quad q_a^\circ = \frac{i}{4\pi e |b_-| n_i}$$

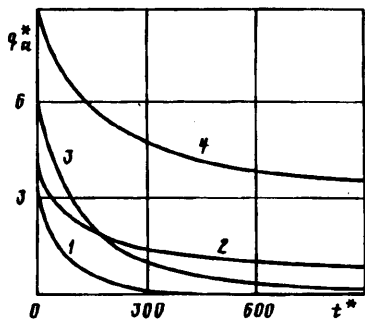
Расчеты были проведены для четырех типичных случаев водных аэрозолей с незначительной примесью радиоактивных частиц, характеризующихся приведенными в таблице значениями параметров $A = r_w, r_a^\circ, n_w^\circ, n_a, \eta a, va$ [14]. Во всех случаях принимались следующие числовые значения величин, считающихся постоянными [2, 7, 14]: $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ CGSE; $T = 293^\circ \text{K}$, $\Delta \varphi = 0,25 \text{ В} = 8,33 \cdot 10^{-4}$ CGSE; $b_+ = 1,3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}) = 390 \text{ CGSE}$;

$$b_- = -1,8 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}) = -540 \text{ CGSE}; \quad \alpha = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с};$$

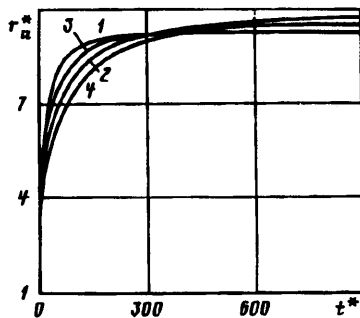
$$l = 10^{-5} \text{ см}; \quad \mu = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{с}); \quad \beta = 500 \text{ см}^{-3} \text{с}^{-1}$$

Соотношение $\eta a \gg va$, выполняющееся во всех четырех случаях, обусловлено тем, что обычно энергия радиоактивного излучения велика по сравнению с энергией ионообразования для воздуха, а торможением излучения в частицах микронного размера можно пренебречь [1]. Кривые 1—4 на приводимых ниже фигурах соответствуют указанным четырем наборам значений параметров $r_w, r_a^\circ, n_w^\circ, n_a, \eta a, va$. Числовые значения характерных величин n_i, τ для них приведены в таблице.

На фиг. 1, 2 показано изменение концентраций ионов n_\pm^* и n_w^* с течением времени. Возрастание концентрации отрицательных ионов объясняется уменьшением их поглощения каплями воды в результате снижения концентрации последних за счет коагуляции. В свою очередь этот рост концентрации



Фиг. 4



Фиг. 5

отрицательных ионов приводит к уменьшению концентрации положительных ионов в результате интенсификации процесса рекомбинации. Как и ожидалось, концентрация чистых капель n_w^* убывает. Отметим, что уничтожение отрицательных ионов определяется, вообще говоря, как рекомбинацией, так и их поглощением каплями аэрозоля. Поглощение же положительных ионов каплями сильно затруднено, что выражается неравенством $K_+ \ll K_-$. В результате в уничтожении положительных ионов существенную роль играет только процесс рекомбинации.

На фиг. 3, 4 показано изменение зарядов q_w^* , q_a^* чистых и радиоактивных капель с течением времени. Увеличение абсолютной величины электрического заряда чистых капель объясняется возрастанием концентрации отрицательных ионов в процессе осаждения чистых капель на радиоактивные. Можно считать, что зарядка любой чистой капли затрудняется ее соседними каплями из-за того, что они также поглощают отрицательные ионы. С уменьшением концентрации чистых капель этот эффект ослабевает и абсолютная величина заряда каждой чистой капли возрастает. Уменьшение же положительного заряда радиоактивных капель с течением времени объясняется интенсификацией осаждения на них отрицательных ионов в результате увеличения концентрации последних и роста поверхности радиоактивных капель. При этом обусловленный α - или β -излучением ток зарядки радиоактивных капель $i = va$ остается постоянным.

Наконец, на фиг. 5 показано изменение с течением времени радиуса r_a^* радиоактивных капель. Как и ожидалось, радиус r_a^* растет. Из фиг. 5 легко оценить время τ_c роста радиуса радиоактивных капель до значений $\approx (30 \div 40) \cdot 10^{-4}$ см, при которых уже может оказаться существенной их гравитационная коагуляция [14]. Для рассматриваемых четырех случаев радиоактивных аэрозолей получаются значения τ_c , приведенные в последней строке таблицы, из которой следует, что $\tau_c \approx 10^4$ с.

Таким образом, рассматриваемый процесс электрокоагуляции водных аэрозолей с незначительной примесью ($n_a \ll n_w^*$) высокордиоактивных капель приводит к росту радиуса этих капель до значений $\approx 30-40$ мкм за время $\approx 10^4$ с, что по порядку величины совпадает с временем развития многих аэрозолей [1, 2, 14]. Поэтому он может иметь важное значение в процессах коагуляции радиоактивных аэрозолей, являясь особенно существенным в диапазоне радиусов капель аэрозоля до 20 мкм, где, как известно [14], гравитационная коагуляция еще невозможна. Такие аэрозоли часто встречаются в различных атмосферных и технологических процессах. При их исследовании для описания электризации и коагуляции радиоактивных аэрозолей может использоваться разработанная выше модель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Быховский А. В., Зараев О. М.* Горячие аэрозольные частицы при техническом использовании атомной энергии. М.: Атомиздат, 1974. 253 с.
2. *Френкель Я. И.* Теория явлений атмосферного электричества. М.; Л.: Гостехиздат, 1949. 155 с.
3. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
4. *Иванов В. Д., Кириченко В. Н.* Самопроизвольная униполярная зарядка бета-активных «горячих» аэрозольных частиц//Докл. АН СССР. 1969. Т. 188. № 1. С. 65—68.
5. *Кириченко В. Н., Иванов В. Д.* Кинетика униполярной зарядки бета-активных «горячих» частиц в электрическом поле//Докл. АН СССР. 1969. Т. 188. № 2. С. 315—317.
6. *Иванов В. Д., Кириченко В. Н., Петрянов И. В.* О зарядке альфа-активных аэрозолей за счет вторичной электронной эмиссии//Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. № 2. С. 307—309.
7. *Мучник В. М., Фишман Б. Е.* Электризация грубодисперсных аэрозолей в атмосфере. Л.: Гидрометеоздат, 1982. 208 с.
8. *Фукс Н. А.* Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 352 с.
9. *Соу С.* Динамика заряженных суспензий//Реология суспензий. М.: Мир, 1975. С. 140—284.
10. *Седова Г. Л., Черный Л. Т.* Уравнения электрогидродинамики слабоионизованных аэрозолей с диффузионной зарядкой частиц дисперсной фазы//Изв. АН СССР. МЖГ. 1986. № 1. С. 54—60.
11. *Филиппов А. В.* Зарядка частиц в «горячих» аэрозолях//ПМТФ. 1987. № 2. С. 17—22.
12. *Борзилов В. А., Степанов А. С.* Уравнение коагуляции заряженных облачных капель//Тр. ИЭМ. 1974. Вып. 8(46). С. 140—151.
13. *Киреев В. А.* Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 775 с.
14. *Довгалюк Ю. А., Ивлев Л. С.* Физика водных и других атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 255 с.

Москва

Поступила в редакцию
18.XI.1992