

分子体系介质中气溶胶粒子的耦合碰并

张连众^{1,2,3)} 亢燕铭⁴⁾ 白志鹏³⁾ 温景嵩²⁾ 朱 坦³⁾

1) (南开大学泰达学院, 天津 300457)

2) (南开大学物理科学学院, 天津 300071)

3) (南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

4) (东华大学环境科学与工程学院, 天津 200051)

摘 要 根据碰并率通量随粒子半径变化极小的物理事实, 利用半径空间极值点处碰并率函数的连续光滑的性质, 把在低 Péclet 数条件下得到的碰并率的三阶渐近展式和纯重力作用下的碰并率一阶解, 推广到中 Péclet 数重力对流与 Brown 运动都不能看成小量的耦合碰并条件中, 同时得到高 Péclet 数条件下碰并率的三阶数值解, 最后首次得到高 Knudsen 数条件下分子体系任意 Péclet 数条件下的碰并率。

关键词: Knudsen 数; 气溶胶粒子; 耦合碰并

文章编号 1006-9895 (2004) 06-0925-06 **中图分类号** P401 **文献标识码** A

1 引言

我们已经根据温景嵩建立的低 Knudsen 数下重力和 Brown 耦合碰并的统计理论^[1~3]得到了高 Knudsen 数下求解碰并率的对分布方程, 并求得了低 Péclet 数条件下强 Brown 弱重力耦合碰并结果^[4]。在纯重力碰并条件下, 我们求得了一级近似下的对分布函数和捕获系数, 和 Smoluchowski 完全忽略弱布朗的纯决定型的轨迹法的结果完全一致^[5]。但是, 在高 Knudsen 数分子体系条件下, 对分布方程表面上看起来, 没有双球的重力和 Brown 纵向相关函数, 纵向传输是一个常量, 似乎比低 Knudsen 数连续介质下要简单, 但是由于 van der Waals 引力的复杂性没有变化, 因此从对分布函数来看, 与之同阶的重力项虽然重力相关函数简单了, 但并没有起到简化方程的作用。而对于 Brown 扩散项来说, 低 Knudsen 数下的扩散系数由于有纵向扩散函数, 它是随两粒子表面最小距离的一次幂趋于零的, 准确地表达了流体体系连续介质中的润滑膜阻力的性质。在高 Knudsen 数分子体系中, Brown 扩散系数为一恒量, 不会随两粒子的接近而趋向于零, 这就使问题比连续介质中更加复杂。反映在求解对分布方程的过程中, 如果按照原来的理论计算下去, 由于对分布函数的二阶解的数量级与边界层厚度相同, 则碰并率二阶解出现积分发散的问题, 其性质与低 Knudsen 条件下求解对分布方程是类似的, 这也正是严格统计理论当初无法建立的主要两个困难之一。由于高 Knudsen 数条件下不存在流体动力相互作用, 我们无法使用低 Knudsen 数下的成熟理

论和方法,这就要求我们必须发展一条崭新的思路来解决该问题。

2 高 Knudsen 数下分子体系中两种极限的适用范围

在高 Knudsen 数、低 Péclet 数情况下,我们把全域分成内域和外域,并且匹配出不同的方程,其物理依据是重力作用以距离的负二次幂衰减而 Brown 作用以负三次幂衰减,则存在一个临界距离,在小于临界距离的内域,弱重力是强 Brown 的微扰;在大于临界距离的外域重力相对 Brown 作用不再是高阶小量。

在以上分析和结果的基础上,如果加大 Péclet 数,则势必会使临界距离减小,外域的范围扩大,内外域的分界向里即向距离小的方向移动。物理上,对应着重力输送逐渐增大,Brown 输送逐渐减小。由于 van der Waals 分子引力势在距离比较大时衰减快,因此我们应该可以把外域挪近许多,Péclet 数可以比较大。但是,该条件下的 Péclet 数还不可以大于 1,否则内域将不存在,变成强重力弱 Brown 的情况。

以上分析可以这样描述:Péclet 数逐渐增加,即是重力作用相对逐渐增大,Brown 作用相对逐渐减小,因为 Péclet 数没有大于 1,所以始终 Brown 是相对主导项,相对较强的作用项,只不过在不停减小;而重力项是相对次要项,相对较弱作用项,只不过在不停增加。最重要的是,Brown 作用项引起的减少量大于重力项引起的增加量,致使对分布通量即碰并率的绝对大小在减小,并且在减小的趋势也是逐渐减小的,在某一时刻,即 Brown 作用的减少量恰好等于重力作用的增加量,此时达到极限,再往后,Brown 作用的减少量将小于重力作用的增加量,这就不再叫做强 Brown 弱重力的情况,而是变成弱 Brown 强重力的情况。

另一方面,我们对重力占优的碰并问题求出了一阶解,在完全忽略掉 Brown 作用项的近似下,得到一个比低 Knudsen 数条件下简洁的结果,以此来求其一阶碰并率,同 Smoluchowski 的在完全忽略流体动力相互作用下的轨迹法的结果一致。同时,我们确定了二阶解的量级为 Péclet 数的负二分之一次幂。但在进一步求解碰并率时,却出现了二阶碰并率的积分发散问题,无法求得弱 Brown 对强重力的微扰,则温景嵩创立的低 Knudsen 数弱 Brown 强重力耦合碰并理论^[1~3]无法使用,内插方法更是无从谈起。

对于高 Péclet 数的问题,数学上虽然只能做到一阶,但在物理性质上容易理解,一阶对应纯重力碰并,之后各阶的解一定是由于 Brown 作用项的微扰产生的。用 Péclet 数来描述,随着 Péclet 数的减小,重力作用相对逐渐减小,Brown 作用相对逐渐增大,因为 Péclet 数没有小于 1,所以始终重力项是相对主导项,相对较强的作用项,只不过在不停减小;而 Brown 项是相对次要项,相对较弱作用项,只不过在不停增加。最重要的,是重力项引起的减少量大于 Brown 作用项引起的增加量,致使对分布通量即碰并率的绝对大小在减小,并且在减小的趋势上也是逐渐减小的,在某一时刻,即 Brown 作用的减少量恰好等于重力作用的增加量,此时也应达到极限,再往后,重力作用的减少量将小于 Brown 作用的增加量,这就不再叫做强重力弱 Brown 的情况,而是变成弱重力强 Brown 的情况。

根据以上的分析,二者向中 Péclet 数推广,都会有一个使碰并率逐渐减小(一种情况是随 Péclet 数增加而增加,另一种是随着 Péclet 数的减小而增加,但都是往中

Péclet 数区域移动) 的过程, 到中 Péclet 数的某一值出现拐点, 即碰并率随 Péclet 数的单调关系发生改变。

3 更符合物理实际的连续方法

从两个极限的适用范围确定了它们可以向中 Péclet 数推广, 对于低 Péclet 数情况, Péclet 数增大相当于内外域分界线向里挪; 对于高 Péclet 数情况, Péclet 数减小相当于边界层厚度增加。可以判断, 内外域分界线和边界层分界线重合之处, 在碰并率曲线上, 对应有一个拐点存在。我们就可以把得到的低 Péclet 数情况下的结果推广到中 Péclet 数情况, 并利用拐点的数学性质确定求解重力占优微扰项的参数方程组。注意拐点处是二者变化量相等, 而不是重力和 Brown 作用相等。

根据 Péclet 数定义, 对于在分子体系中半径分别为 a_i 、 a_j , 密度分别为 ρ_i 、 ρ_j 的 i 、 j 粒子, 我们得到高 Knudsen 数条件下的表达式:

$$Pe = \frac{2\pi g \rho_i}{3kT} \frac{(1+\lambda)\left(1-\frac{\lambda\gamma}{\sigma}\right)}{\left(1+\frac{1}{\alpha^2}\right)} a_i^4, \tag{1}$$

其中, $\lambda=a_j/a_i$, $\gamma=\rho_j/\rho_i$, $\sigma=\delta_j/\delta_i$ 。 ρ_i 、 ρ_j 为 i 、 j 球质量密度; a_i 、 a_j 为 i 、 j 粒子半径; δ_i 、 δ_j 为表示气体分子碰撞到 i 、 j 粒子上的表面性质参数。 g 是重力加速度, k 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度。代入强 Brown 弱重力条件下的表达式^[4]则得到有量纲的碰并率与 i 粒子半径的关系:

$$F_{ij(s)} = \frac{3kTC_{\varphi}n_j}{n_Mm_MV_M\delta_i}(1+\lambda)\left(1+\frac{1}{\alpha^2}\right) \left\{ \frac{1}{a_i} + C_{\varphi} \frac{2\pi g \rho_i}{3kT} \frac{(1+\lambda)\left(1-\frac{\lambda\gamma}{\sigma}\right)}{\left(1+\frac{1}{\alpha^2}\right)} a_i^3 + A_0^{(3)} \left[\frac{2\pi g \rho_i}{3kT} \frac{(1+\lambda)\left(1-\frac{\lambda\gamma}{\sigma}\right)}{\left(1+\frac{1}{\alpha^2}\right)} \right]^2 a_i^7 \right\}, \tag{2}$$

其中, n_M 为气体分子数密度, m_M 为气体分子质量, V_M 为气体分子平均速率, n_j 为 j 粒子数密度, C_{φ} 为纯 Brown 碰并率中的势力订正因子。 $A_0^{(3)}$ 为低 Péclet 数条件下无量纲碰并率 Nusselt 数的三阶微扰系数。

另一方面, 当 $Pe \gg 1$, 我们求得捕获系数微扰项的量级与边界层厚度相同, 即与 Péclet 数平方根的倒数在数量级上一致, Nusselt 数应该写为

$$Nu_{(l)} = \frac{1}{2C_{\varphi}} (Pe + c_1 \sqrt{Pe} + c_2), \tag{3}$$

其中, c_1 、 c_2 为待定参数。则由 (1) 式和纯 Brown 碰并率可以得到有量纲的碰并率为

$$F_{ij(l)} = \frac{\pi g \rho_i n_j}{n_M m_M V_M \delta_i} (1+\lambda)^2 \left(1-\frac{\lambda\gamma}{\sigma}\right) \left[a_i^3 + \tilde{c}_1 a_i + \frac{\tilde{c}_2}{a_i} \right]. \tag{4}$$

(3) 和 (4) 式各未知参数之间的关系为

$$\frac{c_N}{\tilde{c}_N} = \left[\frac{2\pi g \rho_i}{3kT} \frac{(1+\lambda)\left(1-\frac{\lambda\gamma}{\sigma}\right)}{\left(1+\frac{1}{\alpha^2}\right)} \right]^{\frac{N}{2}}, \quad N = 1 \text{ 或 } 2. \tag{5}$$

为保证碰并率函数的连续性和光滑性，在 i 粒子半径空间，两种极限应该有共同的拐点。在拐点处，它应有两个方面的性质：（1）碰并率的函数值相等；（2）碰并率对半径的导数值相等且都是零，则得到下面的方程组：

$$F_{ij(s)} = F_{ij(l)}, \tag{6}$$

$$\frac{d}{da_i}[F_{ij(s)}] = \frac{d}{da_i}[F_{ij(l)}] = 0. \tag{7}$$

求解以上方程组则可确定重力占优区域的参数。

4 高 Knudsen 数下分子体系中的碰并率

由（2）和（7）式可得拐点的位置：

$$a_0 = \left\{ \frac{3kT \left(1 + \frac{1}{\alpha^2}\right) [\sqrt{9C_\varphi^2 + 28A_0^{(3)}} - 3C_\varphi]}{28\pi g \rho_i A_0^{(3)} (1 + \lambda) \left(1 - \frac{\lambda \gamma}{\sigma}\right)} \right\}^{\frac{1}{4}}, \tag{8}$$

拐点处的 Péclet 数为

$$Pe_0 = \frac{\sqrt{9C_\varphi^2 + 28A_0^{(3)}} - 3C_\varphi}{14A_0^{(3)}}. \tag{9}$$

将（8）和（9）式代入（6）和（7）式，得：

$$c_1 = \frac{C_\varphi}{\sqrt{Pe_0}} (1 + C_\varphi Pe_0 + A_0^{(3)} Pe_0^2) - 2 \sqrt{Pe_0}, \tag{10}$$

$$c_2 = C_\varphi (1 + C_\varphi Pe_0 + A_0^{(3)} Pe_0^2) + Pe_0. \tag{11}$$

为了和低 Knudsen 数条件下的情况相比较，我们可以取和一般的低 Knudsen 数条件下相同的参数。求得的结果见表 1。

表 1 拐点处各参数

λ	C_φ	$A_0^{(3)}$	Pe_0	Nu_0	E_{j0}	C_G	W_{j0}
0.125	1.0290	-0.3307	0.5547	1.4690	5.4499	1.7400	3.1322
0.25	1.0452	-0.3188	0.4893	1.4351	6.1308	1.8588	3.2983
0.5	1.0608	-0.3070	0.4524	1.4171	6.6448	1.9559	3.3973
0.9	1.0674	-0.3019	0.4401	1.4113	6.8451	1.9949	3.4312

从表 1 可以看出，随着粒子相对半径的接近，粒子在半径空间极值点 a_0 对应的 Péclet 数空间的 Pe_0 在逐渐减小，由于以上都是 $\lambda \leq 1$ 即 j 粒子的半径不大于 i 粒子的半径的情况，因此可以认为是 j 粒子的半径的增加使粒子间重力作用增加， Pe_0 向小的方向移动，更加易于达到二者耦合作用之和为最小的状态。

表示二者耦合作用之和最小处的 Nusselt 数 Nu_0 随着两粒子半径接近而减小，正好说明去除纯 Brown 作用，两粒子相对重力作用随着两粒子半径的接近而减小。

以上两点进一步反映了我们以低 Péclet 数结果为基础，推广到全域的正确性。由此可以指出，对于捕获系数，一定会得到相反的结果，即捕获系数的极值将随着两粒子半径接近而增大。本文的结果完全符合这一结果。该性质与 Wilson 等^[5]的低 Knudsen 数结果的物理性质一致。表 1 中的捕获系数 E_{j0} 由下式给出：

$$E_{ij0} = \frac{2C_{\varphi}}{Pe_0}Nu_0, \tag{12}$$

则类似于纯 Brown 碰并理论，可以定义出纯重力碰并下的势力订正因子 C_G 为

$$C_G = \frac{2(Nu - 1)}{Pe}C_{\varphi}. \tag{13}$$

从表 1 可以看出， C_G 随着 λ 的增大而增大，符合随着 j 粒子半径的增大，van der Waals 势随着增大的性质的。由它乘以忽略粒子间势力作用的纯重力碰并率通量，得：

$$F_{ij}^{(G)} = F_{ij}^{(0)}C_G = \pi(a_i + a_j)^2V_{ij}^{(0)}n_jC_G. \tag{14}$$

上式是综合考虑重力和势力作用的碰并率，在概念上可类比于本文及本文所列参考文献中的纯 Brown 碰并率，实际是势力和 Brown 两种作用下的碰并率，对应于 C_{φ} 是表示势力对于纯粹的无势力的 Brown 碰并率的修正，我们以后可以用 C_G 来表示势力对于纯粹的无势力的重力碰并率的修正。

所以，从无量纲的碰并率角度来说，我们定义一个新的无量纲碰并率：

$$W_{ij} = \frac{F_{ij}}{F_{ij}^{(G)}}. \tag{15}$$

它是由纯重力的有量纲的碰并率做分母的，在概念上相当于以纯 Brown 碰并率做分母的 Nusselt 数，它比捕获系数更能反映高 Knudsen 数下的粒子的碰并性质。

而对于拐点处的 W_{ij0} ，得到的结果都是大于 3 的，并且是随着 λ 逐渐增大的，说明在有量纲的碰并率最低点，对于碰并率的贡献，Brown 作用大于重力作用，大约是两倍左右。这就进一步说明在高 Knudsen 数条件下，Brown 运动是气溶胶粒子的固有性质，由于扩散系数是相加的关系，所以一个粒子半径的增大不会使输送减小得太少，而对于重力输送，由于输送速度是两者相减的关系，所以粒子半径的接近必然使其减小得很多，这就是 W_{ij0} 随着 λ 逐渐增大而增大的原因。

图 1 表明，无量纲的碰并率 Nusselt 数，随着 Péclet 数的增大而增大，不同的 λ 的曲线走向规律大致相同，以至于在区间跨度很大时，无法区分。

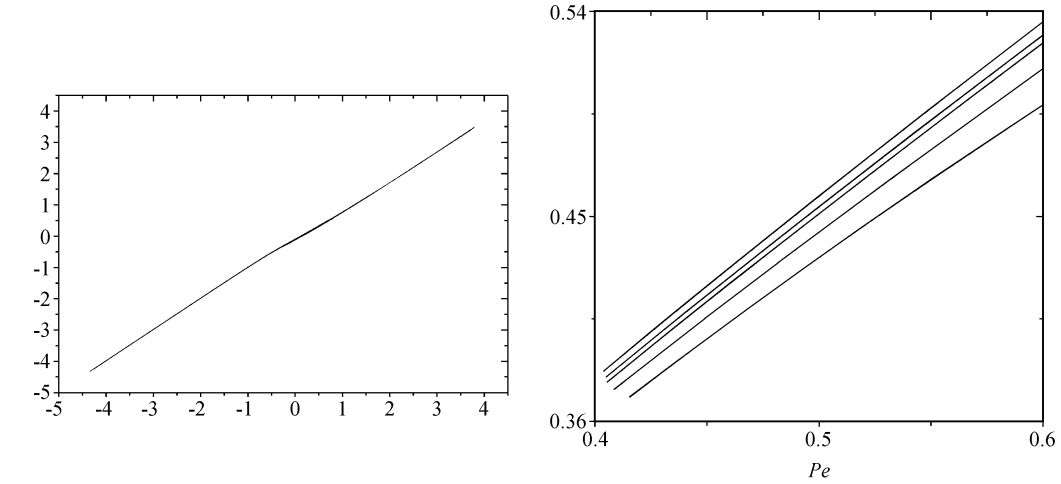


图 2 $(Nu-1) \sim Pe$ 关系

图 1 高 Knudsen 数下 $\lg(Nu-1) \sim \lg(Pe)$ 关系 曲线从上到下的 λ 分别为 0.9、0.5、1/3、0.25、0.125

图 2 是图 1 的局部放大, 在看出 Nusselt 数将随着 Péclet 数变化的走势同时, 可以看出不同的 λ 的图像是有差异的。该结果可以这样理解: 对于相同的 Péclet 数, λ 的增大虽然意味着 Brown 扩散的减小, 但减小得不会太快 (扩散为两粒子半径平方的倒数相加), 对比来说, 不会比重力相对速度减小得快 (相对重力速度为半径相减), 因此要保证相同的 Péclet 数, 就必须增大半径或者说增大重力作用, 所以对于相同的 Péclet 数, 碰并率随 λ 增大而增大。

参 考 文 献

- 1 温景嵩, 微大气物理学导论, 北京: 科学出版社, 1989, 61~62.
- 2 温景嵩, 概率论与微大气物理学, 北京: 气象出版社, 1995, 230~243.
- 3 Wen, C. S., *The Fundamentals of Aerosol Dynamics*, Singapore: World Scientific Publishing Company, 1996, 105~148.
- 4 Zhang Lianzhong, and Wen Jinsong, Coupled coagulation of aerosol particles at large Knudsen and small Péclet numbers, *Progress in Natural Science*, 2001, **11** (2), 94~99.
- 4 张连众、温景嵩、于瑞泉, 平流层重力占优气溶胶粒子的耦合碰并, 大气科学, 2003, **27** (2), 152~156.
- 5 Wilson, H. J., L. A. Pietrasewski, and R. H. Davis, Aggregation of charged particles under electrophoresis or gravity at arbitrary Péclet numbers, *J. Colloid Interface Science*, 2000, **221**, 87~103.

Coupled Coagulation of Aerosol Particles at Molecular System

Zhang Lianzhong^{1,2,3)}, Kang Yanming⁴⁾, Bai Zhipeng³⁾,
Wen Jingsong²⁾, and Zhu Tan³⁾

- 1) (*Teda College, Nankai University, Tianjin 300457*)
- 2) (*Institute of Physics, Nankai University, Tianjin 300071*)
- 3) (*Institute of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071*)
- 4) (*Institute of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051*)

Abstract The coupled coagulation of aerosol particles is studied when gravitational and Brownian affections are equal at high Knudsen numbers. Coagulation under this condition remains an unsolved problem. A classical method dealing with this kind of problem is the interpolation method. Based on the physical reality that there is a knee point on the coagulation rate curve when particle radius is the independent variable, and good characters of continuum and smoothness near this knee point, the results of the coagulation rate's third-order format at low Péclet numbers and first-order format in pure gravitational conditions can be extended to the case at moderate Péclet numbers where neither the gravitational affections nor the Brownian affections can be neglected. The third-order results of coagulation rate at high Péclet numbers are also gotten. Thus the coagulation rate at arbitrary Péclet numbers and high Knudsen numbers is gained for the first time.

Key words: Knudsen number, aerosol particles, coupled coagulation