

На правах рукописи

Загайнов Валерий Анатольевич

**Роль физико-химических процессов в формировании и
переносе высокодисперсных аэрозолей**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва 2011

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации Федеральном государственном унитарном предприятии "Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательском физико-химическом институте имени Л.Я. Карпова"

Научный консультант

Лушников Алексей Алексеевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГУП "НИФХИ им. Л.Я. Карпова"

Официальные оппоненты

Кирш Александр Александрович,
доктор химических наук
Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"

Пискунов Владимир Николаевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
Российский федеральный ядерный центр - Всероссийский
научно-исследовательский институт экспериментальной физики

Горчаков Геннадий Ильич,
доктор физико-математических наук, профессор,
Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Защита состоится " " 2011 г. на заседании диссертационного совета Д 217.024.02 при ФГУП "НИФХИ им. Л.Я. Карпова" по адресу: 105064 Москва, ул. Воронцово Поле, 10

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП "НИФХИ им. Л.Я. Карпова" по адресу: 105064 Москва, ул. Воронцово Поле, 10

Автореферат разослан " " 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

П.С. Воронцов

Общая характеристика работы

Актуальность

Актуальность проблемы охраны окружающей среды не вызывает сомнений, в последние годы требования к решению этих вопросов только усилились. Если при этом учесть, что конечная фаза существования атмосферных загрязнений - это аэрозольные частицы, то становится ясно, что контроль параметров состояния атмосферных аэрозолей дает достаточно полное представление об атмосферном загрязнении. Более того, исследование состава самых мелких частиц дает возможность предсказывать изменение состава загрязнения в будущем.

В настоящее время очень большое внимание уделяется нано технологиям и нано частицам. Это не случайно, поскольку свойства сплошного вещества и отдельной молекулы существенно отличаются друг от друга, при этом с изменением размера частицы, содержащей конечное число молекул, плавно изменяются их свойства от одного предела до другого. Для того, чтобы контролировать эти свойства, необходимо уметь измерять и контролировать спектр размеров получаемых частиц.

Кроме этого, следует учитывать, что аэрозольные частицы - это нестационарная система, она меняется со временем. Эти изменения определяются факторами, связанными с параметрами аэрозольной системы. Дело в том, что для того, чтобы экспериментально исследовать аэрозольную систему, необходимо произвести отбор аэрозольных частиц, при этом частицы перемещаются в коммуникациях, где происходит изменение их концентрации и дисперсного состава. Таким образом исследуется не та система, которая интересует исследователя, а та, которая попадает в измерительный прибор. Для того, чтобы понять, какова на самом деле интересующая система, необходимо учесть те процессы, которые происходят при переносе аэрозоля. К тем процессам, которые происходят при переносе, относятся: конденсация, коагуляция, диффузия и т.д. При переносе аэрозолей в атмосфере ситуация существенно усложняется. Поскольку невозможно создать теорию, учитывающую все процессы, которые происходят в системе, то для понимания соответствия применяемых приближений, необходимо производить соответствующие измерения, которые могут служить критерием корректности модели.

Основные цели работы

Основная цель работы - создание теории и моделей переноса, разработка средств и методов измерения высокодисперсных аэрозолей во взвешенном состоянии, экспериментальной верификации теории и моделей. Эти цели могут быть детализированы следующим образом:

(1) Создание подхода для исследования образования и трансформации высокодисперсной аэрозольной системы при переносе. Создание теоретических моделей, позволяющих рассчитывать начальные стадии образования и переноса этих систем, эволюцию во времени за счет конденсации и коагуляции аэрозолей при переносе. Создание подхода к теории испарения и конденсации отдельной капли при производных числах Кнудсена и произвольных вероятностях прилипания молекул пара к поверхности частицы.

(2) Создание аппаратного обеспечения измерений аэрозолей в нанометровом диапазоне размеров на основе диффузионного аэрозольного спектрометра (ДАС). Создание соответствующего программного обеспечения, позволяющего получить в результате измерений корректные значения концентрации и распределения по размерам. Исследование работы ДАС, анализ возможных погрешностей измерений и методы их коррекции.

(3) Применение измерительных средств и теоретических моделей для расчета процессов переноса с учетом трансформации атмосферного аэрозоля. Сопоставление теоретических предсказаний с экспериментальными результатами.

Научная новизна

В работе решена научная проблема: совокупность полученных в диссертации результатов можно квалифицировать, как решение актуальной задачи в области физической химии - выяснении роли физико-химических процессов в образовании, формировании и переносе высокодисперсного аэрозоля.

В представленной работе получен ряд совершенно новых результатов. В первую очередь эти новые результаты относятся к созданию средств, измерения частиц, основанных на традиционном способе проявления взвешенных в потоке наночастиц путем конденсации на них пересыщенных паров различных жидкостей. Укрупнение частиц конденсирующимися

парами с последующим использованием оптических счетчиков и применение анализа для диффузии частиц в газовой среде применялись достаточно давно, тем не менее конструирование диффузионного аэрозольного спектрометра, создание идеологии преобразования измеряемых проскоков в распределение по размерам частиц, алгоритмов обработки измеренных данных и реализация их в виде программного обеспечения, представляет собой совершенно новый подход к решению проблемы восстановления дисперсного состава и концентрации частиц нано метрового диапазона размеров.

Периодическое изменение параметров дисперсной системы при постоянно работающем источнике и стоках наблюдалось и ранее, однако однозначного объяснения этого явления для дисперсных систем до сих пор не было. В работе исследованы начальные стадии образования дисперсной фазы, получены периодические изменения концентраций и размеров с учетом стоков больших частиц.

Наряду с теоретическими исследованиями процессов коагуляции, история которых насчитывает почти 100 лет, требуется разрабатывать и численные методы, которые существенно расширяют возможности изучения интегро-дифференциального уравнения. В представленной работе удалось создать новые методы численного решения уравнения коагуляции, которые нашли множество применений для учета этих процессов в различных моделях. Развитые в работе методы удалось совместить с решением уравнения непрерывности, что дало совершенно новые результаты.

При измерении параметров аэрозольной системы в атмосфере, наряду с измерением закономерных процессов (химические и фотохимические атмосферные реакции и т.д.) фиксируются и случайные процессы (антропогенные выбросы и т.д.), которые не отображают естественных изменений системы в целом. Для отделения естественных процессов от случайных выбросов применен метод фликкер шумовой спектроскопии. Это применение дало возможность установить связь между параметрами распределения по размерам и детализировать естественные процессы.

Разработанные подходы к расчету коагуляции и конденсации были встроены в виде блоков в общие модели переноса и в последующем применены для прогнозирования переноса аэрозоля в атмосфере в различных масштабах расчета. На основе оборудования, разработанного ранее,

были проведены измерения спектров размеров и концентрации в различных регионах бывшего Советского Союза и России (Таджикистан, Грузия, Литва, регион Байкала). Результаты этих измерений были сопоставлены с модельными расчетами, разработанными на основании настоящей работы, что позволило получить полную информацию об аэрозольном состоянии атмосферы в целом в регионе, о скорости образования новых частиц в атмосфере.

Практическая ценность

Создан подход для обработки экспериментальных данных по измерению дисперсного состава аэрозолей при атмосферных исследованиях. Создана измерительная база для измерения дисперсного состава аэрозоля как для исследования атмосферного аэрозоля, так и для лабораторных и технологических исследований. Проведены многолетние исследования атмосферного аэрозоля в Байкальском регионе. Они включают в себя в первую очередь мониторинг атмосферного высокодисперсного аэрозоля. Кроме этого, экспериментальные исследования сочетались с модельными расчетами для всего региона в целом.

На защиту выносятся

- Создание подход к расчету переноса трансформирующегося аэрозоля в газовой фазе, включая начальные стадии образования дисперсной системы с учетом ее конечности. Получены периодические изменения параметров этой системы. Эти результаты могут объяснить имеющиеся экспериментальные данные с периодическими зависимостями параметров.

- Новый метод численного расчета коагулирующего аэрозоля при переносе.

- Применение метода фликкер-шумовой спектроскопии для обработки атмосферных измерений.

- Создание нового подхода к теории конденсации и испарения капли при различных числах Кнудсена на основе решения уравнения Больцмана в БГК приближении

- Создание новой модификации диффузионного аэрозольного спектрометра (ДАС) и его пакет программ, обеспечивающий его непрерывную работу, обработку данных и создание банка данных в реальном мас-

штабе времени

- Создание алгоритма преобразования измеренных проскоков через диффузионные батареи сетчатого в распределение по размерам частиц, содержащихся в газовой фазе, и соответствующего программного обеспечения, реализованного в ДАСе

- Новые результаты о формировании аэрозольной составляющей атмосферы, полученные при сопоставлении результатов измерения аэрозолей в свободной атмосфере в режиме мониторинга с расчетами моделирования. Измерения проводились в различных регионах России в течение последних 20 лет.

Апробация

Работа в целом и отдельные ее части были представлены и обсуждались на конференциях, коллоквиумах, симпозиумах:

8 Всесоюзная конференция по динамике разреженных газов, Москва, 1985; 14 Всесоюзная конференция "Актуальные вопросы физики аэродисперсных систем Одесса, 1986; 15 Всесоюзная конференция "Актуальные вопросы физики аэродисперсных систем Одесса, 1989; European Aerosol Conference, Zurich, Switzerland, 1990; 3-th International Aerosol Conference, Kyoto, 1990; European Aerosol Conference, Oxford, 1992; International Inter Calibration, Vienna, Austria, 1993; European Aerosol Conferences: Blois, France, 1994; Delft, Netherlands, 1996; Hamburg, Germany, 1997; Prague, Czech Republic, 1999; Dublin, Ireland, 2000; Leipzig, Germany, 2001. IFAC Workshop on modeling and control in environmental issues, Yokohama, Japan, 2001; 6-th International Aerosol Conference, Taipei, Taiwan, 2002; European Aerosol Conferences, Madrid, Spain, 2003; Hungary, 2004; Ghent, Belgium, 2005; Salzburg, Austria, 2007. Петряновские чтения, Москва, 2007; Международная Конференция AIS2008, Зеленоградск, 2008; Всероссийская конференция "Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение Москва, 2009; XXII Международная научная конференция "Математические методы в технике и технологиях ММТТ-22, Псков, 2009; European Aerosol Conference, Karlsruhe, Germany, 2009.

Публикации

Соискатель имеет более 80 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 70 работ, напечатанных в ведущих рецензируемых на-

учных журналах и изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией - Российских - 18, зарубежных, входящих в базу Web of Science - 5, монографий - 2.

Работа была выполнена при поддержке

Гранта РФФИ № 97-05-64285-а "Моделирование взаимодействия атмосферного аэрозоля с газовыми примесями"1997 - 1999

Гранта РФФИ № 07-05-01040-а "Изучение всплесков нуклеации в атмосфере"2007 - 2009

Проекта МНТЦ № 1908 "Экспериментальное и теоретическое исследование динамики и кинетики газовых составляющих и аэрозоля в центральной в Центральной Азии (Байкальском регионе, включая станцию Монды)"2003 - 2006

Государственный контракт № 02.518.11.7079 "Измерительный комплекс для исследования аэрозольной, газовой составляющих атмосферы и метеорологических параметров и мониторинг атмосферы в регионе Байкала"2007 - 2008

Контракт № 1413 "Создание метрологического комплекса и нормативно-методической базы для измерения параметров частиц в газовых технологических и аэродисперсных средах в диапазоне размеров от 5 нм до 100 нм"2008 - 2010

Договор № 2530/10 от 26.07.2010 г. "Разработка проекта национального стандарта РФ "ГСИ. Дисперсный состав газовых сред. Определение размеров наночастиц методом диффузионной спектроскопии"

Содержание работы

Работа состоит из введения, где представлена постановка проблемы и предложены методы ее решения, первой главы, в которой представлены теоретические модели начальных стадий образования новой фазы, коагуляции, конденсации отдельных частиц, второй главы, где описан диффузионный аэрозольный спектрометр, представлен алгоритм программ для обработки измеренных данных, третьей главы, где представлены результаты измерений в атмосферных условиях, сопоставление с модельными расчетами, и заключения.

Введение и постановка задачи

В связи с актуальностью проблемы исследования высокодисперсных аэрозолей, ей уделялось большое внимание - написано множество монографий и статей. Однако решение одной задачи из проблемы всегда ставит новые не менее интересные и сложные.

Цель настоящего рассмотрения состоит в создании подхода к решению проблемы переноса изменяющегося во времени высокодисперсного аэрозоля, включая расчет его трансформации, измерение спектра размеров и средств для таких измерений, сопоставление модельных расчетов с измерениями, применение разработанных методов для исследования атмосферного высокодисперсного аэрозоля.

Как известно, аэрозоли представляют собой неустойчивую систему. Эта неустойчивость обусловлена кинетическими и динамическими процессами, происходящими в системе. К ним относятся прежде всего: нуклеация, коагуляция, диффузия, конденсация-испарения, химическая реакция, осаждение.

Каждый из этих факторов сказывается на изменении спектра размеров и концентраций аэрозольной системы при переносе этого аэрозоля.

Для того, чтобы учесть изменения, которые могут происходить с частицами при переносе, используем следующий подход. Если обозначить - c_g концентрацию частиц, состоящих из g мономеров, то для такой системы справедливо уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} + \vec{\nabla} c_g \vec{v} = F[c] \quad (1)$$

здесь \vec{v} - скорость этих частиц, а $F[c]$ - оператор соответствующего процесса, который может приводить как к изменению концентрации, так и спектра размеров частиц. Ниже как раз и рассматриваются эти процессы.

При $\frac{\lambda}{r_0} \gg 1$, где λ - средняя длина свободного пробега, r_0 - размер частицы, аэрозольные частицы рассматривать, как большие газовые молекулы, которые, сталкиваясь, не образуют агрегаты, на них не оседают пары и они не испаряются, то единственным механизмом, изменяющим их дисперсный состав, остается диффузия их к стенкам объема, в кото-

ром они находятся, и, как следствие, осаждение на стенках этого объема. В этом случае оператор диффузии можно представить в виде:

$$F[c]_d = D\Delta c \quad (2)$$

где D - коэффициент диффузии.

В таком виде $F[c]$ (2) следует дополнить граничными условиями. Если $c(g, \mathbf{r})_{\mathbf{r}=\mathbf{S}} = \mathbf{0}$, где S обозначает поверхность объема, в котором находятся частицы, то предполагается, что частицы, достигая поверхности, оседают на ней и остаются там неопределенно долго. Такая задача была решена для стационарных условий т.е. когда $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$; и когда поток пропускается через коммуникации с правильной геометрией [1], [2],[3]. Если частица, столкнувшись со стенками объема, имеет отличную от нуля вероятность вернуться обратно в объем, то граничные условия следует брать в форме:

$$\beta\left(\frac{\partial c}{\partial \mathbf{r}}\right)_{|\mathbf{s}} + c(\mathbf{r})_{|\mathbf{s}} = \mathbf{0} \quad (3)$$

В этом случае коэффициент β связан с вероятностью прилипания частицы к поверхности при однократном столкновении, как это было показано в [4],[5].

Далее $F[c]$ был дополнен коагуляционным вкладом $F[c]_{coag}$ [6],[7]. Этот вклад можно представить в виде:

$$F[c]_{coag} = K[cc] \quad (4)$$

$K[cc]$ представляет собой правую часть кинетического уравнения Смолуховского:

$$K[cc] = I(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2} \int_0^g K(g - g_1, g_1) c(g - g_1, t) c(g_1, t) dg_1 - \quad (5)$$

$$c(g, t) \int_0^\infty K(g, g_1) c(g_1, t) dg_1$$

здесь: $I(\mathbf{r}, t)$ - объемный источник аэрозольных частиц т.е. количество частиц, появляющихся в единицу времени в точке \mathbf{r} , $K(g, g_1)$ - частота столкновения частиц массой g и массой g_1 .

Таким образом оператор $F[c]$ может включать в себя различные процессы:

$$F[c] = F[c]_d + F[c]_c + F[c]_{coag} \quad (6)$$

Совершенно ясно, что учет химических реакций можно ввести в выражение (6) так же, как и для $F[c]_c$, учтя при этом порядок химической реакции.

В работе [8] как раз такая задача решается. В предположении, что число Кнудсена мало, а диффузия и реакция происходят на сферической частице, было записана уравнение для реагирующей примеси:

$$\partial_t c = D \frac{1}{r^2} \partial_r r^2 \partial_r c - kc \quad (7)$$

здесь k - постоянная скорости химической реакции первого порядка.

Преимущество такого подхода к решению проблемы состоит в том, что при таком методе происходит естественный учет всех перечисленных выше механизмов изменения дисперсного состава аэрозольной системы, независимо от того, решаются эти задачи аналитически или при помощи численных схем на ЭВМ, или частично тем и другим методом. Более того, в таком виде соответствующие схемы расчета могут быть использованы в других более сложных задачах переноса, например, в задачах атмосферного транспорта газовых примесей [9],[10].

Нельзя сказать, что такого рода задачи не ставились и не решались ранее. Задачи по диффузионному осаждению частиц в каналах из ламинарного потока можно рассматривать как наиболее ранние [1],[2],[3],[11],[12],[13]. Следует отметить, что в работе [13] учтено появление новых аэрозольных частиц в результате распада радона при одновременном переносе частиц и диффузионном осаждении.

Представленная выше форма постановки проблемы имеет преимущества. Эта постановка позволяет естественным образом учитывать механизмы изменения дисперсного состава и концентрации аэрозольных частиц, выше было показано, как это сделано для диффузии, коагуляции,

ниже будет более подробно исследовано и показано, как можно учитывать и изменения аэрозолей при турбулентном переносе в атмосфере [9].

Кроме этого, очень важно, чтобы эти расчеты каким-то образом соответствовали тому, что имеется на самом деле, то есть экспериментальным наблюдениям. ψ Если для лабораторных наблюдений понятно, как можно сопоставить расчеты и измерения, то для открытой атмосферы эта проблема гораздо сложнее из-за того, что: (i) в атмосфере имеются аэрозоли, которые попали туда из антропогенных источников, расположенных в определенных местах, а есть так называемые фоновые аэрозоли, у которых естественные источники; (ii) непросто создать измерительную систему, которая измеряла бы весь спектр размеров взвешенных частиц от молекулярных масштабов до миллиметровых; (iii) атмосфера – исключительно неоднородная система. Поэтому для сопоставления измеренных и расчетных данных необходимы очень плотные пространственные измерения, что также нелегко обеспечить. Кроме этого, следует учитывать, что атмосфера – это сложный физико-химический реактор, изначальные компоненты которого далеко не всегда известны. Часто остаются неизвестными и термодинамические характеристики веществ, из которых образуются частицы, поэтому рассматриваемая проблема оказывается с неопределенными начальными условиями. К счастью, в большинстве случаев начальные условия быстро забываются

Глава 1. Теория изменения дисперсного состава частиц при переносе

Как уже отмечалось выше, изменение в аэродисперсной системе происходят за счет: (1) нуклеации - образования частиц из газовой фазы за счет пересыщений, которые могут возникать по разным причинам - за счет переохлаждения паров, в результате химических или фотохимических реакций и т.д.; (2) конденсации паров на частицы из газовой фазы или испарения этих частиц; (3) коагуляции частиц при столкновении друг с другом; (4) диффузии и пространственном перераспределении частиц при возникновении пространственных неоднородностей; (5) осаждении под действием силовых полей - гравитационного или электрического. Все эти процессы приводят как к изменению распределения по размерам частиц, так и к изменению их концентрации. Все процессы происходят одновременно и связаны друг с другом. Однако учесть все их

одновременно практически невозможно, а часто в этом и нет необходимости. Дело в том, что редко приходится наблюдать явления, в которых все эти процессы играют одинаковую роль. Более того, очень часто один процесс приходит на смену другому. Поэтому необходимо рассмотреть каждый из этих процессов отдельно, разработать математический аппарат для каждого из процессов отдельно, а затем исследуем влияние этих процессов друг на друга при своем протекании.

При описании процессов образования и роста частиц традиционно предполагается, что объем аэродисперсной системы - бесконечно большой ($V \rightarrow \infty$), число частиц также большое ($N \rightarrow \infty$), а концентрация частиц (N/V) - конечна (термодинамический предел). Бесконечное число частиц предполагает, что в системе могут существовать частицы сколь угодно большого размера, предельный размер частиц (количество мономеров - G , приходящихся на самую большую частицу) ничем не ограничен ($G \rightarrow \infty$). Для описания поведения такой системы обычно решается бесконечная система дифференциальных уравнений:

$$\partial_t c_g = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{g-1} K(g-n, n) c_n c_{g-n} - c_g \sum_n^{\infty} K(g, n) c_n \quad (8)$$

здесь $c_g(t)$ - концентрация частиц, зависящая от времени, состоящих из g мономеров, $K(g, n)$ - частота столкновений между частицами, состоящими из g и n мономеров.

Физический смысл этих уравнений достаточно простой. Скорость, с которой изменяется концентрация частиц, содержащих g мономеров, определяется столкновениями этих частиц с другими частицами системы. Приход частиц в класс g определяется столкновением частиц класса n с частицам класса $g-n$, частота этих столкновений - $K(g-n, n)$. Суммирование по всем классам от $n = 1$ до $n = g-1$ дает полный вклад в скорость изменения концентрации частиц. Множитель $\frac{1}{2}$ необходим для того, чтобы учесть удвоенное суммирование. Уход частиц из класса g определяется столкновением частиц, содержащих g мономеров со всеми остальными частицами, частота этих столкновений - $K(g, n)$. Суммирование по всем размерам от $n = 1$ до $n \rightarrow \infty$ дает полный уход частиц из этого класса, поэтому эта сумма со знаком $-$.

Уравнение (8) не учитывает процессов распада частиц и испарения, хотя и это можно принять во внимание. Если имеется источник частиц, то его можно учесть введением в правую часть соответствующего дополнительного слагаемого. Для произвольной зависимости $K(g, n)$ универсально решения не существует. Смолуховский [14],[15], который предложил уравнение (8), представил решение для частного случая, когда $K(g, n) = 1$.

Крагуляция представляет собой довольно сложный процесс с математической точки зрения. Это связано прежде всего с тем, что коагуляция - существенно нелинейный процесс, универсального подхода для его описания до сих пор не создано. Можно считать, что математическая формулировка процесса коагуляции была представлена Смолуховским в своих статьях в 1916 году [14],[15].

Для упрощения поиска решений кинетического уравнения (8) Мюллером в 1928 году [16] был получен его непрерывный аналог, при этом суммирование заменяется интегрированием, область определения расширяется от 0 до ∞ .

$$\partial_t c_g = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-n, n) c_n c_{g-n} dn - c_g \int_0^\infty K(g, n) c_n \quad (9)$$

такое представление кинетического уравнения позволяет для получения его решений применить метод интегральных преобразований - например, преобразование Лапласа.

Применение Лаплас преобразования к уравнению (9) позволяет получить точное решение для, например, случая, когда $K(g, n) = 1$, а также для $K(g, n) = g+n$ Если при этом использовать дельта-образные начальные условия, то можно получить решение, которое совпадает с решением дискретного уравнения коагуляции.

Моделирование начальной стадии образования частиц в газовой среде

Предполагалось, что концентрация мономера в системе много больше, чем концентрация всех фракций в системе, то система уравнений (8) может быть сильно упрощена:

$$\begin{aligned}\dot{c}_1 &= I - \alpha_1 c_1^2 - \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i c_1 c_i \\ \dot{c}_g &= \alpha_{g-1} c_{g-1} c_1 - \alpha_i c_g c_1\end{aligned}\quad (10)$$

При написании этой бесконечной системы дифференциальных уравнений, описывающих эволюцию во времени дисперсной системы, предполагается, что система пространственно однородна, в ней работает источник мономера с постоянной мощностью I частиц в единицу времени в единице объема. Кроме этого, предполагается, что концентрация мономера $c_1 \gg c_g$, где $g > 1$, много больше концентрации всех других частиц. При этом считается, что образованные частицы не испаряются, последнее предположение будет в последствии убрано. Величина i может быть как угодно большой. Это приводит к тому, что все молекулы, попадающие в систему, остаются в ней. Масса системы частиц растет линейно со временем. Для системы (10), в которой размер частицы самого большого размера ничем не ограничен, стационарный режим не достигим: для этого потребуется бесконечно большой промежуток времени.

На самом деле в любой реальной системе размер частиц ограничен. Это происходит из-за того, что большие частицы вследствие различных процессов выводятся из системы. Как в атмосфере, так и в искусственных реакторах это происходит из-за диффузии и осаждения частиц. Поэтому в системе (10) следует ввести ограничивающий параметр G , который представляет собой максимальный размер частиц (G - количество мономеров, входящих в самую большую частицу). Тогда система (10) приводится к виду:

$$\begin{aligned}\dot{c}_1 &= I - \alpha_1 c_1^2 - \sum_{i=1}^G \alpha_i c_1 c_i \\ \dot{c}_g &= \alpha_{g-1} c_{g-1} c_1 - \alpha_i c_g c_1 \quad 1 < i \leq G \\ c_i &= 0 \quad i > G\end{aligned}\quad (11)$$

Для получения решения как системы (11), так и системы (10) их следует дополнить начальными условиями. Наиболее просто можно получить решения системы дифференциальных уравнений, (10) и (11), если предположить, что:

$$c_i |_{t=0} = 0 \quad (12)$$

Полученные решения оказываются периодическими во времени. Более того, такие периодические зависимости параметров распределения по размерам и концентраций наблюдались экспериментально. В частности, такие процессы были исследованы при измерениях в фоновых регионах на станции Монды, где после очищения атмосферы от частиц отмечались фотохимические процессы с образованием новых частиц.

Краткие итоги подхода к моделированию начальных стадий конденсации в газовой фазе.

(1) Решена модельная задача, соответствующая процессам конденсации в конечной системе. Показано, что конечность системы и стоки частиц приводят к возникновению периодического изменения ее параметров при выходе на стационарный режим.

(2) Собственные векторы правой части линеаризованной системы дифференциальных уравнений, описывающих конденсационный процесс, представляют собой сопряженные комплексные числа, что соответствует колебательному процессу с затуханием и приближением системы к особой точке. Это согласуется с периодическими изменениями параметров системы при приближении к аттрактору.

(3) Результаты подхода могут на качественном уровне объяснить изменения во времени параметров дисперсной системы, если в ней возникают процессы нуклеации, конденсации и испарения образовавшихся частиц (объемная конденсация в реакторах, атмосферные явления).

Моделирование процессов коагуляции

В общем случае, при котором концентрация всех остальных частиц сопоставима с концентрацией мономера. Это означает, что необходимо

использовать уравнение (8) или (9) с учетом столкновения частиц фракций всех. Казалось бы, для этих целей можно было бы использовать систему дифференциальных уравнений (8), она представляет собой бесконечную систему дифференциальных уравнений, которую можно было бы оборвать, когда концентрация соответствующих фракций становится пренебрежимо малой за счет коагуляции или вывода частиц из коагулирующей системы. Однако количество фракций, которые необходимо при этом учитывать, чтобы получить представление о процессе коагуляции реальной системы, очень велико. Даже современных компьютеров недостаточно для того, чтобы получить результаты, сопоставимые с экспериментами. Чтобы расширить ось размеров как можно дальше, была использована логарифмическая шкала размеров частиц [17], [18],[19]. С этой целью по оси размеров откладывались размеры частиц, измеренные в линейном масштабе. Затем фракции частиц объединялись в группы, причем каждая из последующих групп частиц в кратное число раз превышала предыдущую. Как это было сделано более подробно изложено в следующем разделе.

Вывод уравнений для численного решения уравнений процессов коагуляции

При выводе уравнений алгоритм масштабного преобразования сводился к следующей процедуре. Выбирался некоторый объемный масштаб, например, размер мономера g_0 , - это первая граница фракций частиц, с которой начинается процедура коагуляции. Затем этот объемный масштаб (количество частиц мономера, содержащихся в первой фракции) умножался на некоторое число. Как показал последующий опыт, наиболее простая система уравнений возникает тогда, когда изменение размеров фракций соответствует последовательному удвоению предыдущего размера. В этом случае, как будет видно в дальнейшем, система уравнения становится наиболее простой и удобной для решения. Однако масштабный множитель может быть произвольным. Например, в работе [20] этот множитель был равен 10. Из-за этого в этой работе был получен чисто качественный результат.

После того, как подготовлена шкала размеров, можно приступать к формированию системы уравнений. Для этого следует использовать уравнение (9), результат имеет вид:

$$\partial_t N_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{i-1,j}^1 N_{i-1}, N_j + \frac{1}{2} K_{i-1,i-1}^0 N_{i-1}, N_{i-1} + \sum_{j=1}^{i-1} (K_{i,j}^0 - K_{i,j}^1), N_i, N_j - \sum_{j=1}^{n_0} K_{i,j}^0 N_i N_j \quad (13)$$

Начальные условия к уравнению (13):

$$N_i|_{t=0} = N_i^0 \quad (14)$$

Проверка корректности решений уравнения коагуляции

Решения уравнений (13) сопоставляются с точными решениями, которые можно получить для модельных ядер коагуляции: $K(g, n) = const.$; $K(g, n) = (g + n)$; $K(g, n) = g \cdot n$ [21],[22].

Сопоставление точных решений и приближенных (13) показало, что полные концентрации, рассчитанные по точным формулам и по приближенным, расходятся между собой не более, чем на 10^{-2} %. На рис.(1) видно, что соответствующие кривые сливаются. Таким образом, этот подход можно использовать для случаев, когда найти точное решение невозможно.

Следует заметить, что такая точность при сопоставлении аналитических решений с численными получается из-за того, что зависимость ядра уравнения коагуляции от своих аргументов довольно слабая. При более сильных зависимостях - при показателе однородности сопоставимых с 1 и более - при больших временах коагуляции приближенное решение начинает заметно отклоняться от точных решений. Для сохранения точности численных решений приходится применять более мелкий шаг по оси размеров. Это требует более кропотливых численных расчетов, но эта процедура для расчета выполняется один раз, после чего она может быть применима для различных зависимостей ядра коагуляции.

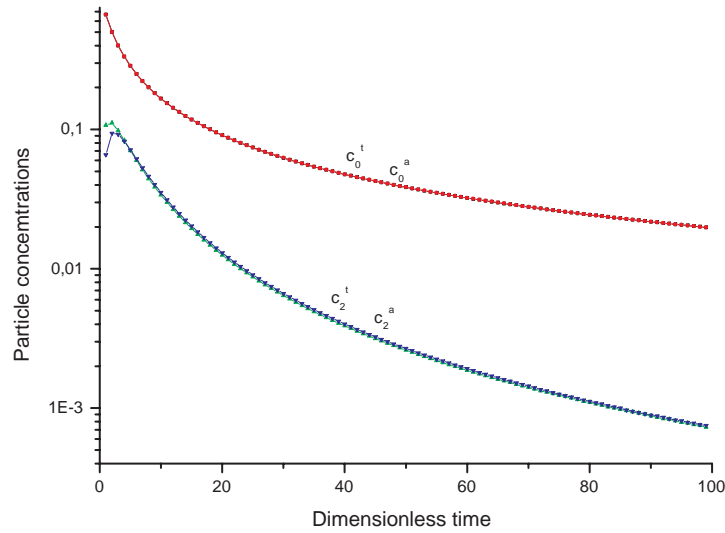


Рис. 1: Сопоставление точных решений уравнения коагуляции для $K(g, n) = 1$ с численным. Видно, что кривые для полной концентрации и для вторых фракций совпадают

Аналогичная процедура была проделана для расчета массовых концентраций и применена для решения модельных задач, соответствующих изменениям фазового состояния коагулирующих частиц, например, для оценки фазового состояния и спектра размеров частиц в смешанном облаке [31]. Более подробно эти задачи были решены позже В.Н. Пискуновым и А.М. Петровым с учетом тонкостей процессов коагулирующей системы, и представлены аналитические решения для некоторых модельных ядер коагуляции [33].

Кроме этого, на основе этого алгоритма была решена задача о транспорте частиц вдоль коммуникаций с учетом их трансформации - в частности коагуляции с применением алгоритма численного расчета, приведенного выше [32].

Были также рассмотрены задачи протекания газового потока с аэрозольными частицами через плоский и цилиндрический каналы, в которых частицы за счет диффузии подходят к стенкам и осаждаются на

них, т.е. выводятся из потока. отметим, что решению этой задачи было посвящено много работ, в которых предполагалось, что решается стационарная задача, т.е. скорость потока не меняется со временем. Однако на практике часто приходится сталкиваться с ситуацией, при которой скорость потока меняется по величине. В конечном счете, когда поток запускается или останавливается, то скорость его соответственно изменяется. Если отрезки времени, за которые эти изменения скорости потока много меньше времени, в течение которого скорость остается постоянной, то этими эффектами можно пренебречь, однако, если эти времена не малы, то эффектами изменения скорости пренебрегать нельзя. Этот вариант был рассмотрен и полученное решение (15) и (16) дает возможность рассчитать концентрации частиц по сечению – действием оператора $\int_0^{x_0} dx$ для плоского канала или $\int_0^{r_0} r dr$ для цилиндрического. В частности для практического использования наиболее часто используется проскок – отношение концентрации частиц на выходе из соответствующего канала к концентрации на входе канала – это не что иное, как доля частиц, проходящих через канал без осаждения.

$$c_y(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} dy' c_{y'}(0) \exp\left(-\frac{(\int_0^t v_y(t') dt' + (y' - y))^2}{4Dt}\right) \sum_{i=1} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2}{x_0^2} Dt\right) \sin\left(\frac{m\pi}{x_0} x\right) \quad (15)$$

$$c(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} dz' c_{z'}(0) \exp\left(-\frac{(\int_0^t v(t') dt' + (z' - z))^2}{4Dt}\right) \cdot \sum_m \exp(-\lambda_m^2 Dt) J_0\left(\lambda_m \frac{r}{r_0}\right) \quad (16)$$

Кроме этого, решена задача о конденсации - испарении сферической частицы в газовой среде, содержащей пар.

Предлагаемый ниже подход основан на расчете эффективности конденсации α при помощи распределения молекул пара по скоростям и координатам, как это было сделано Сахни [24]. Для получения этой

функции распределения необходимо было решать уравнение Больцмана. Чтобы упростить получение этого решения, правая часть уравнения Больцмана - интеграл столкновения - был линеаризован. Такой прием был предпринят Бхатнагаром, Гроссом и Круком [25] - так называемое БГК приближение. Интеграл столкновений представлен в этом случае представлен в довольно простом виде:

$$\partial_t f_1 + \vec{v} \nabla f_1 = \nu_r (f_1^0 - f_1) \quad (17)$$

здесь ν_r - не зависящая от скорости частота столкновений, эта величина имеет порядок $a^2 n < v > a$ - радиус частицы, n - концентрация молекул пара, $< v >$ - средняя скорость относительного движения молекул.

С учетом этого была решена задача о конденсации пара на сферическую частицу (каплю жидкости), которая окружена молекулами газа-носителя, концентрация которых $n_0 \gg n$ - концентрации пара, который может как конденсироваться на капле, так и испаряться. Для того, чтобы найти поток пара на частицу и распределение концентрации его вокруг частицы, необходимо рассчитать функцию распределения пара по координатам и скоростям. Для этого, вообще говоря, необходимо решить уравнение Больцмана. Будем предполагать, что линейное приближение уравнения Больцмана дает хорошие результаты для рассматриваемого случая:

$$\frac{\partial f}{\partial r} + \frac{(1 - \mu^2)}{r} \frac{\partial f}{\partial \mu} = \frac{1}{l} \left(\frac{1}{2} n - f \right) \quad (18)$$

Здесь $f(r, \mu)$ - функция распределения, зависящая от $\mu = \cos \theta$ и r , а r расстояние от центра частицы до \mathbf{r} и θ — угол между радиальным направлением и направлением скорости молекулы. Другие обозначения: l - средняя длина свободного пробега и

$$n(r) = \int_{-1}^1 f(r, \mu) d\mu \quad (19)$$

- численная концентрация молекул пара. Для простоты будем работать в системе единиц, $l = 1$.

$$j(r) = \int_{-1}^1 \mu f(r, \mu) d\mu \quad (20)$$

При интегрировании 18 по μ получается уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial r^2 j(r)}{\partial r} = 0 \quad (21)$$

Функцию распределения удобно разбить на две части:

$$f(r, \mu) = f_+(r, \mu)\Theta(-\mu) + f_-(r, \mu)\Theta(\mu) \quad (22)$$

где $\Theta(x)$ - единичная функция Хевисайда. С учетом 22 уравнение 18 дает два спаренных уравнения для f_+ и f_- :

$$-\mu \frac{\partial f_+}{\partial r} - \frac{(1 - \mu^2)}{r} \frac{\partial f_+}{\partial \mu} + f_+ = \frac{1}{2}n \quad (23)$$

$$\mu \frac{\partial f_-}{\partial r} + \frac{(1 - \mu^2)}{r} \frac{\partial f_-}{\partial \mu} + f_- = \frac{1}{2}n \quad (24)$$

Функции f_+ и f_- описывают молекулы пара двигающиеся по направлению к поверхности частицы и от частицы $0 \leq \mu \leq 1$. Численная концентрация молекул и их поток может быть выражен через эти функции:

$$n(r) = \int_0^1 (f_+(r, \mu) + f_-(r, \mu)) d\mu \quad (25)$$

$$j(r) = \int_0^1 \mu (f_+(r, \mu) - f_-(r, \mu)) d\mu \quad (26)$$

В приближении скачка концентрации на поверхности для потока можно получить:

$$j = j_0 \frac{1}{1 + \frac{\beta a}{2D} s_1} \quad (27)$$

где s_1 - функция, метод вычисления которой можно найти в диссертации, β - вероятность прилипания молекулы пара к частице при однократном столкновении.

На основе БГК приближения для кинетического уравнения было выведено очень простое выражение для конденсационной эффективности:

$$\alpha(\beta, \frac{a}{l}) = \frac{\beta v_T}{4} \frac{1}{1 + \frac{\beta a v_T}{2D} s_1(\frac{a}{l})} \quad (28)$$

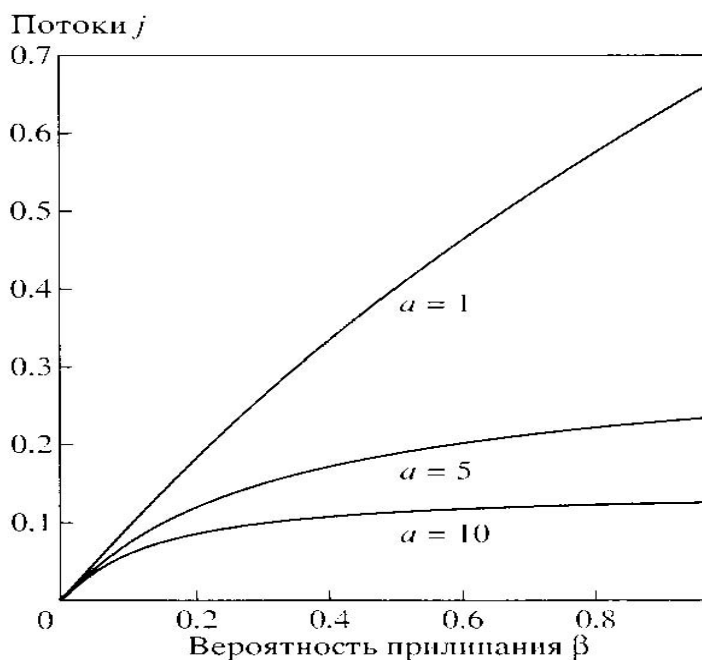


Рис. 2: Зависимость потоков пара на частицу от вероятности прилипания молекул пара к поверхности частицы для различных соотношений между длиной свободного пробега и размером частицы. Размер частицы a измерен в длинах свободного пробега

На рис. 2 показана зависимость потока пара на частицу от вероятности прилипания молекул пара при столкновении с поверхностью частицы. Из рисунка видно, что при больших числах Кнудсена ($a = 10$) эта зависимость становится очень слабой.

В работах, представленных в первой главе диссертации, были исследованы начальные стадии образования частиц из газовой фазы, получены периодические зависимости параметров дисперсной фазы, объяснены экспериментально наблюдаемые периодические зависимости конечностью дисперсной системы.

Созданы методы численного расчета коагуляции дисперсной системы с произвольными ядрами коагуляции и произвольной работой источников и стоков частиц. Исследована точность применения численных методов. Эти методы применены для решения модельной задачи, соответствующей коагуляции в смешанном облаке. Как будет показано в третьей главе диссертации, эти методы применены для расчета переноса аэрозольных частиц в атмосфере.

Созданы теоретические методы расчета осаждения частиц из газового потока на поверхности коммуникаций при изменении скорости потока со временем.

Созданы теоретические методы расчета испарения и конденсации паров на сферической частице при произвольных числах Кнудсена и произвольных вероятностях и режимах прилипания молекул пара к поверхности частиц.

Глава 2. Приборное и программное обеспечение аэрозольных исследований

В этой главе описан диффузионный аэрозольный спектрометр, предназначенный для определения распределения по размерам аэрозольных частиц и их концентрации в диапазоне от 3 до 200 нм.

Измерения спектра размеров частиц необходимы во многих областях науки и техники. Более того, эти измерения применяются для контроля точных технологических процессов, что накладывает дополнительные требования на точность и достоверность полученных измерений. В то же время измерительной аппаратуры для решения этих задач не хватает. Это обусловлено неопределенностью, которая заложена во всех принципах действия приборов, предназначенных для этих измерений. Кроме этого, каждый из методов обладает диапазоном размеров, в которых он может давать разумные результаты и в которых ими можно пользоваться. Таким образом возникает задача стыковки результатов измерений, полученных различными приборами или методами. Поэтому при выборе измерительного прибора или принципа необходимо руководствоваться тем, чтобы этот прибор

- 1) охватывал как можно более широкий интервал размеров частиц,
- 2) полученные результаты были корректны.

Существует много приборов, использующих различные физические и химические принципы для исследования свойств аэрозольной системы. Из этого набора приборов можно выбрать несколько устройств, которые нашли широкое признание и были воплощены в виде приборов. Некоторые из них готовы для промышленного выпуска, а некоторые, как например, приборы фирмы TSI или GIV, уже выпускаются и имеют коммерческое значение.

Разработанный диффузионный аэрозольный спектрометр представляет собой измерительную систему, предназначенную для определения спектра размеров аэрозольных частиц в широком диапазоне. Система имеет блочную структуру, что делает систему достаточно гибкой, которую можно было приспособить к различным режимам измерения: к лабораторным условиям, к натурным - для измерения спектра размеров в свободной атмосфере и т.д.

Измерительная система включает в себя три основных элемента: (1) Диффузионные батареи с конденсационным укрупнителем. В настоящее время популярны диффузионные батареи сетчатого типа (screen type battery). Для того, чтобы повысить чувствительность системы измерений используется двухступенчатая схема укрупнения частиц. (2) Оптический аэрозольный спектрометр, который может быть использован автономно для измерения спектра размеров субмикронных аэрозольных частиц. (3) В настоящее время неотъемлемой частью системы стал компьютер. Он необходим для контроля, управления, сбора и обработки измеренных данных, а также для их хранения.

Диффузионные батареи сетчатого типа представляют собой цилиндрические каналы, в поперечном сечении которых находится ряд сеток (от 1 до 48). На этих сетках происходит осаждение частиц за счет того, что они, обладая диффузионной подвижностью, отклоняются от линий тока газа и достигают поверхности. При этом, чем выше эта подвиж-

ность, тем большая доля частиц остается на диффузионных батареях.

Пройдя через диффузионные батареи, поток с ядрами конденсации попадает в конденсационный укрупнитель, который может включать в себя как один, так и два каскада. Два каскада бывают необходимы для того, чтобы повысить чувствительность прибора до 1 нм. В одно каскадном варианте чувствительность соответствует приблизительно 3 нм.

После укрупнителей поток, содержащий частицы, охлаждается, частицы достигают своих конечных размеров и анализируются оптическим спектрометром. Эта схема известна со времен Я.И. Когана, в представленной схеме были произведены усовершенствования, связанные с конструкцией самого укрупнителя и устройства переключения потоков газа, при которых не возникало изменений скорости потоков.

Как показал опыт использования этого спектрометра [26] предложенная схема оптимальна, достаточно гибка для применения в самых различных ситуациях как для лабораторных, так и для натуральных измерений. В корректности полученных результатов была возможность убедиться во время проведения совместного Международного colloquium в июне – июле 1993 года в Венском университете [29], где производилось сличение измерений, производимых оборудованием, изготовленным различными фирмами и научными коллективами. Ниже об этом будет сказано более подробно.

В результате измерений диффузионный аэрозольный спектрометр определяет проскоки через диффузионные батареи. Истинный же интерес представляет распределение по размерам аэрозольных частиц.

Весьма важный вопрос о количестве диффузионных батарей, которые необходимо иметь для нормальной работы. Для восстановления одномодового распределения по размерам необходимо как минимум два независимых проскока, поскольку необходимо в конечном счете решить два уравнения с двумя неизвестными – средним значением и шириной распределения. При восстановлении двух модового распределения таких уравнений становится пять – по два параметра каждого распределения

и одна величина, определяющая соотношение между этими модами. Соответственно количество батарей как минимум должно быть пять. Но для надежной работы системы необходимо иметь еще как минимум одно уравнение, что сводится к шести диффузионным батареям плюс одна нулевая.

Работы по восстановлению распределений по размерам из измеренных проскоков через диффузионные батареи в НИФХИ им. Л.Я. Карпова были начаты достаточно давно [34], [35].

В настоящей работе был применен следующий метод пересчета измеренных проскоков через диффузионные батареи в распределение по размерам. С этой целью перейдем к основному уравнению, с помощью которого можно рассчитать проскок через диффузионную батарею, содержащую n сеток:

$$P(n) = \int_0^{\infty} e^{-AnD^{\frac{2}{3}}} \phi(D) dD \quad (29)$$

где $\phi(D)$ - распределение частиц по коэффициентам диффузии. Из этого уравнения видно, что, если ввести новую переменную величину $x = D^{\frac{2}{3}}$, то это уравнение станет заметно проще.

Тогда уравнение (29) переписется в виде:

$$P(n) = \int_0^{\infty} e^{-Anx} \psi(x) dx \quad (30)$$

$$\phi(D) dD = \psi(x) dx \quad (31)$$

Поскольку зависимость концентрации от размера - случайная величина, которая распределена по определенному закону, то и любая ее функция - также случайная величина, т.е. распределение величины x можно аппроксимировать наиболее общей формой распределения - гамма распределением:

$$\psi(x) = \frac{\lambda^{\gamma}}{\Gamma(\gamma)} e^{-\lambda x} x^{\gamma-1} \quad (32)$$

здесь $\Gamma(\gamma)$ - гамма функция Эйлера.
Тогда уравнение (30) приобретает вид:

$$P(n) = \frac{\lambda^\gamma}{\Gamma(\gamma)} \int_0^\infty e^{-(\lambda+An)x} x^{\gamma-1} dx \quad (33)$$

После интегрирования вид функции проскока приобретает особенно простой вид:

$$P(n) = \left(1 + \frac{An}{\lambda}\right)^{-\gamma} \quad (34)$$

Теперь для определения параметров распределения по размерам достаточно два измеренных проскока.

Более того, вид зависимости (34) позволяет разделить переменные λ и γ - то есть решать не систему нелинейных уравнений, а два независимых нелинейных алгебраических уравнения.

Предположим, сделаны два измерения проскоков P_1 и P_2 с количеством сеточек в диффузионных батареях n_1 и n_2 соответственно. Для удобства расчетов введем новую безразмерную переменную $\lambda_0 = \frac{\lambda}{A}$. Тогда вместо уравнение (34) может быть переписано в безразмерной форме.

$$P(n) = \left(1 + \frac{n}{\lambda_0}\right)^{-\gamma} \quad (35)$$

Из (35), как показано в приложении, легко получить:

$$\lambda_0 = \frac{n_2}{\left(1 + \frac{n_1}{\lambda_0}\right)^{\frac{\ln P_2}{\ln P_1}} - 1} \quad (36)$$

$$\gamma = -\frac{\ln P_1}{\ln\left(\frac{n_1}{n_2}\left(P_2^{-\frac{1}{\gamma}} - 1\right) + 1\right)} \quad (37)$$

Уравнения (36) и (37) используются независимо друг от друга для расчета λ и γ . Численные эксперименты подтвердили хорошую работу такой схемы расчета при малых ошибках определения соответствующих проскоков.

Все полученные о распределении результаты - средний размер и ширина распределения - относятся к распределению по величине x . Зная связь между x и r - радиусом частицы, - легко получить и параметры распределения по радиусам частиц - $\langle r \rangle$ и σ_r .

Применение этих методов для измерения спектра размеров аэрозоля в различных условиях - в лабораторных и при измерениях атмосферного аэрозоля - проиллюстрировано в диссертации. Там же проанализированы ошибки, которые сопровождают эти измерения, и обсуждается, как можно минимизировать эти погрешности.

Очевидно, что убедиться в этом можно только экспериментально, производя измерения в широком диапазоне размеров частиц. При этом для того, чтобы убедиться в неизбирательности метода к виду частиц, необходимо было генерировать частицы из самых различных веществ.

С этой целью летом 1993 года в течение 2 месяцев был проведен Международный коллоквиум по интеркалибровке. В этой встрече приняли участие со своими спектрометрами и счетчиками ядер конденсации наиболее известные в этой области научные коллективы, у которых был большой опыт в работе с самыми малыми частицами - порядка нескольких нанометров. Ниже на схеме рисунка указаны эти измерительные системы, в том числе и спектрометры из НИФХИ им. Л.Я. Карпова (г.Москва), ИХКиГ РАН (г.Новосибирск) и др. Основная цель этого Международного коллоквиума состояла в том, чтобы на основании сопоставления измерений, произведенных различными приборами, основанными на различных принципах измерения, установить для каждого из них:

(1) предел чувствительности и изменение эффективности при изменении размера частиц;

(2) корректность воспроизведения концентрации частиц в различных диапазонах размера.

Поскольку изначально предполагалось использовать также аэрозоль-

ные системы с высокой концентрацией, то аэрозольные коммуникации должны быть небольшого объема, чтобы из-за коагуляции не менялся спектр размеров. С этой целью использовался трубопровод, к которому можно было подсоединить все используемые приборы, и каждый прибор получал частицы с одинаковыми параметрами. Схема этой системы показана на рис.3.

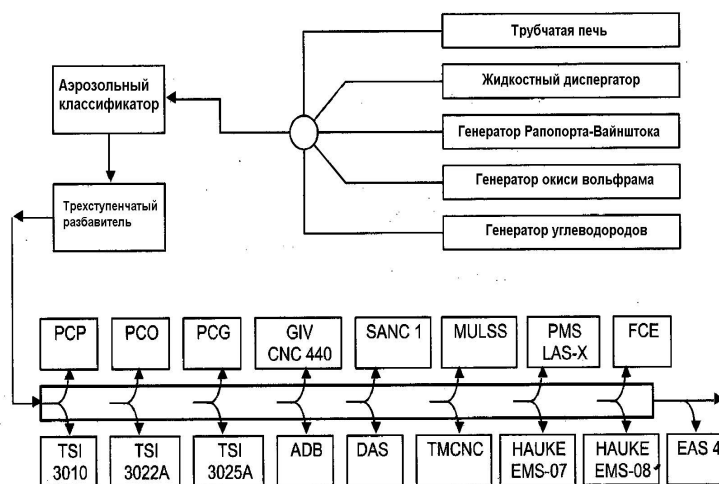


Рис. 3: Схема проведения Международной интеркалибровки. В прямоугольниках указаны названия приборов, участвовавших в Интеркалибровке

Детали проведения измерений во время интеркалибровки приводятся в диссертации

К коммуникациям можно было подсоединить одновременно или по очереди 5 различных генераторов аэрозольных частиц, диаметр которых находился в интервале размеров от 4 до 500 нм. В каждой из серии экспериментов генераторы создавали либо однокомпонентную системы, создаваемую одним генератором, либо двухкомпонентную, когда два генератора работали одновременно. Более сложные системы в представленных сериях не создавались. Ниже перечисляются основные генераторы, которые использовались при испытаниях.

Для оценки потерь за счет диффузии в коммуникациях и корректного сравнения результатов измерений использовалась формула Гормлея - Кеннеди [11].

Заметная разница в отклике на одни и те же размеры для частиц из Ag и NaCl отмечена для измерительных систем, укрупняющих частицы летучими спиртами - получен сдвиг почти вдвое. В отличие от этого системы, которые в качестве укрупняющего вещества используют воду проявили большую чувствительность к NaCl, чем к частицам из Ag. По-видимому, этот эффект связан с тем, что NaCl хорошо растворим в воде, и плохо в спиртах.

Что же касается спектрометров ДАС, АДБ, ТС, основанных на турбулентном перемешивании паров укрупняющего вещества - в данном случае дибутилфталата - с укрупняемыми мелкими аэрозольными частицами, то они проявили себя приблизительно одинаково со всеми исследуемыми частицами и выявили способность показывать наиболее высокую эффективность при регистрации различных частиц, как это показано на рис. 4.

Здесь следует отметить, что при измерении спектров размеров и концентраций частиц, диаметр которых ниже 5 нм, измерительные системы должны обладать повышенной чувствительностью. Кроме этого, следует учитывать, что эти частицы обладают довольно большим коэффициентом диффузии, поэтому для анализатора электрической подвижности (DMA) возникают проблемы, связанные с низкой эффективностью зарядки и решением соответствующей обратной задачи. При этом происходит соответствующее диффузионное уширение траекторий частиц и существенно уменьшается разрешение DMA для очень малых частиц и увеличивается ошибка измерений. Это особенно актуально для частиц, которые изначально обладали сравнительно узким распределением по размерам.

По результатам работ, представленным во второй главе, следует вывод о том, что создана новая модификация диффузионный аэрозольного

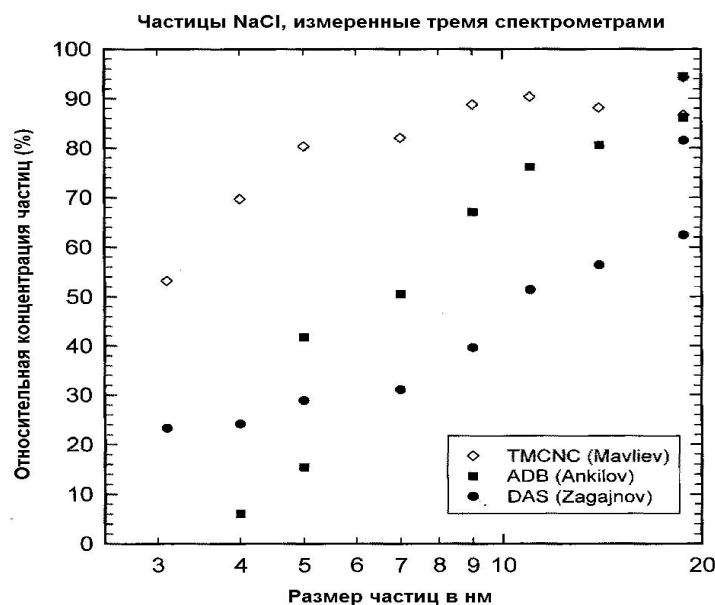


Рис. 4: Один из результатов сопоставления работы различных приборов, в основу работы которых положен один и тот же физический принцип. TMCNC - счетчик ядер конденсации (ИХКиГ, Новосибирск); ADB - автоматизированная диффузионная батарея (ИХКиГ, Новосибирск); DAS - диффузионный аэрозольный спектрометр (НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва)

спектрометра, на основе современной элементной базы и использованием методов, позволяющих существенно уменьшить аппаратные погрешности.

Для перерасчета экспериментально измеренных проскоков в распределение по размерам частиц созданы теоретические методы, которые представлены в виде расчетных программ, способных работать в режиме реального времени с диффузионным спектрометром.

Проведены испытания аппаратного и программного обеспечения во время прохождения Международной интеркалибровки и при выполнении проектов по Государственным программам. Испытания показали корректную работу диффузионного аэрозольного спектрометра.

В настоящее время диффузионный аэрозольный спектрометр сконструирован на современной элементной базе и может быть использован для исследовательских и технологических работ с высокодисперсными аэрозолями

Глава 3. Применение теоретических моделей для расчета процессов переноса в атмосфере и экспериментальное исследование атмосферных аэрозолей

Атмосферные аэрозоли представляют собой существенную часть атмосферы и играют особую роль в формировании погоды и климата. Сложность описания и моделирования атмосферных аэрозолей связана с тем, что они представляют собой неустойчивую систему. Атмосфера вообще представляет собой многопараметрическую систему, которую весьма сложно однозначно охарактеризовать, тем более, когда в этой системе образуются аэрозоли. Безусловно, приоритет отдается измерениям, к которым привязываются модельные расчеты. Это касается результатов измерений, проведенных в нескольких регионах бывшего СССР и России, в основном это касается Таджикистана, Грузии, Байкальского региона. Во время этих исследований были обнаружены суточные циклы изменения параметров аэрозолей атмосферы, связанные с фотохимическим образованием высокодисперсного аэрозоля. Поскольку сами измерения должны быть правильно интерпретированы, то их важная часть - обработка и представление в таком виде, в котором она дает важную и полезную информацию и в котором ее можно сопоставлять с результатами моделирования, чтобы можно было получить полную информацию об исследуемом регионе. Были проведены и обработаны результаты измерений, а затем приведены к форме, удобной для дальнейшего использования. Для примера таким методом были обработаны и проанализированы результаты измерений в Байкальском регионе.

Априорная нестационарность локального состояния атмосферы, в том числе по химическому составу и дисперсности аэрозольных частиц, значительно осложняет построение адекватных моделей динамики атмосферы на основе первичных экспериментальных измерений локальных скоростей воздушных потоков, температуры, влажности, давления, концентрации газовых составляющих, концентрации аэрозольных компонентов

разной дисперсности, их химического состава. Эти данные обычно представляются в виде временных рядов измеряемых совокупностей динамических переменных $V(t)$, где t - время [27], [26], [28]. Проблема состоит в том, чтобы из такого многообразия выделить факторы, определяющие состояние атмосферы по интересующим показателям, и факторы, управляемые сторонним воздействием. Решению такого типа задач должен предшествовать феноменологический анализ указанных первичных экспериментальных данных $V(t)$ с установлением особенностей временной динамики фиксируемых характеристик аэрозольной подсистемы в одной точке, с установлением взаимосвязей, реализующихся для разных измеряемых динамических характеристик, в том числе, в пространственно разделенных точках. Для этих целей была использована фликкер шумовая спектроскопия (ФШС).

ФШС подход позволяет также выявлять особенности динамики взаимосвязей подсистем в исследуемой сложной системе. Применительно к динамике атмосферного аэрозоля установлены корреляционные связи между изменениями общей концентрацией $C_{tot}(t)$ и изменениями двух других измеряемых динамических переменных - среднего размера $R(t)$ и концентрации субмикронного аэрозоля $C_s(t)$. Эти взаимосвязи позволяют получить информацию о процессах, происходящих в атмосфере - о процессах образования новых частиц, их конденсационном росте и т.д.

Моделирование процессов, происходящих в атмосфере, позволяет прогнозировать дальнейшие изменения аэрозольного состояния атмосферы. Следует учитывать, что в атмосфере происходят процессы, которые могут быть каким-то образом предугаданы на основании предыдущих измерений и моделирования. В то же время могут происходить процессы, которые в предыдущем разделе были названы всплесками, и которые представляют собой либо действие антропогенных источников, либо возникновение природных непредсказуемых событий, например, извержений вулканов или пожаров. Однако любое моделирование имеет смысл только тогда, когда оно опирается на корректную экспериментальную базу, т.е. если известны действительные изменения параметров аэрозольной системы. Это означает, что наряду с корректным моделированием и теоретическим описанием процессов, происходящих в атмосфере, необходимо привязать эти результаты расчетов к реальной местности. С другой

стороны, экспериментальное наблюдение невозможно проводить по всему пространству. Измерения могут быть произведены в некоторой точке, а для того, чтобы получить общую картину в регионе, необходимо совместить измеренные данные с результатами моделирования.

Для моделирования переноса в реальной атмосфере были сформулированы уравнения гидроаэродинамики с учетом рельефа местности, для которой применялось это моделирование. В качестве отдельных блоков в эту модель были включены подпрограммы изменения распределения по размерам и концентрации за счет коагуляции и других кинетических процессов в аэродисперсной системе. Для контроля корректности моделирования были проведены измерения концентрации и распределения частиц по размерам в атмосферных условиях в регионе г.Братска. Сопоставление измерений с модельными вычислениями позволили оценить мощность выбросов промышленных предприятий.

Наряду с дисперсным составом частиц атмосферы существенное значение имеет их химический состав. Он частиц существенно изменяется в зависимости от размера, что имеет принципиальное значение для физики аэрозолей и химии атмосферы. Важность этих исследований связаны еще и тем, что аэрозоли существенно влияют на здоровье населения, приводящее к заболеванию дыхательных путей, бронхиальной астме, хроническим болезням легких, кожным заболеваниям и др. Известно, что при термическом разложении биомассы образуются высокодисперсные аэрозоли, размеры которых гораздо меньше, чем мельчайшие вирусы и бактерии, они способны проникать в организм, усиливать в нем окислительные процессы. Образование и удаление аэрозольных частиц из атмосферы есть следствие многих процессов: динамики атмосферы, нуклеации, конденсации/испарения, коагуляции, химической трансформации, протекающих в газовой и жидкой фазах, а также при межфазовом обмене, сухом и влажном осаждении и др. Для описания этих процессов разработана комплексная математическая модель, позволяющая учитывать в рамках единой модели все эти взаимосвязанные процессы [30].

С помощью разработанных моделей проводились численные эксперименты по воспроизведению пространственно-временной изменчивости

газовых примесей и аэрозолей в региональном масштабе с учетом кинетических процессов трансформации. Численные эксперименты проводились для Байкальского региона. Расчеты проводились при следующих значениях входных параметров: область моделирования по горизонтали размером 600x600 км, с шагом 10 км, высота области - 2050 м от поверхности земли, количество вертикальных узлов - 20 ($z = 50$ м если $z < 100$ м, $z = 75$ м если $100 \leq z \leq 250$ м, $z = 100$ м если $250 \leq z \leq 1450$ м, $z = 150$ м если $1450 \leq z \leq 2050$ м), $t = 600$ сек. Начальное время моделирования соответствовало 6 ч местного времени. В экспериментах задавалось следующее направление фонового потока: $U_b = 4$ м/с, $V_b = 0$ на верхней границе атмосферы при $z = 2050$ м.

Кроме этого, при проведении модельных расчетов были исследованы заряды и ионный состав аэрозольных частиц. Эти результаты были сопоставлены с измерениями. Было показано, что проведенное разделение ионных компонентов по группам аэрозольных частиц удовлетворяет требованию баланса зарядов.

В третьей главе представлены результаты измерений аэрозолей в атмосферных условиях и модельные расчеты переноса аэрозолей в атмосфере.

Был применен метод фликкер-шумовой спектроскопии для обработки данных атмосферных измерений. Это дало количественный метод анализа экспериментальных данных.

Для Байкальского региона произведено мезомасштабное моделирование переноса аэрозоля в атмосфере и сопоставлено с измерениями аэрозоля и некоторых газовых составляющих. Сопоставление позволило распространить измерения аэрозоля и газовых составляющих на весь регион.

Выводы

(1) Представлен новый подход для расчета переноса аэрозоля, претерпевающего различные изменения в газовой фазе. Было показано на модельном решении, что при постоянно действующем источнике на начальных стадиях параметры дисперсной системы претерпевают перио-

дические изменения при выходе на стационарный режим.

(2) Получен и реализован в виде программ численный метод расчета коагулирующего аэрозоля при переносе. Этот метод может быть применен в тех случаях, когда невозможно найти решение в аналитической форме.

(3) Применен метод фликкер-шумовой спектроскопии для обработки атмосферных измерений. Этот метод дает возможности установить корреляции между измеряемыми величинами, выявить внутренние процессы, происходящие в системе.

(4) Предложена теория конденсации и испарения капли при различных числах Кнудсена. Использование этой теории дает возможность рассчитать скорости роста частиц в газовой фазе при произвольных вероятностях прилипания молекул пара к поверхности частицы

(5) Создана измерительная система на основе диффузионного аэрозольного спектрометра и его программное обеспечение.

(6) Создан метод перерасчета измеренных проскоков через диффузионные батареи сетчатого в распределение по размерам частиц, содержащихся в газовой фазе. Предложен алгоритм этого преобразования и создано соответствующее программное обеспечение, работающее в режиме реального времени при измерениях диффузионного аэрозольного спектрометра.

(7) Проведены измерения атмосферных аэрозолей в режиме мониторинга. Измерения проводились в различных регионах России. На основе этих измерений были определены уровни аэрозольных концентраций в различных регионах России и их сезонные изменения

(8) Результаты измерений сопоставлены с модельными расчетами и на основании этого сопоставления получены результаты о формировании аэрозольной составляющей атмосферы, оценены мощности источников этих аэрозолей

Список литературы

- 1 Gladkov M.Yu., Rudyak V.Ya. Kinetic equation for finely dispersed rarefied gas suspension. – Fluid Dyn., v.29, n.2, p.285, 194.

- 2 Rudyak V.Ya., Ershov I. Kinetic equations of Brownian particles. – J.Aerosol Sci., v.26, S1, pp.S383 – S384, 1995.
- 3 Fuchs N.A. The Mechanics of Aerosols. - Pergamon Press, 1964.
- 4 Zagaynov V.A., Sutugin A.G., Petryanov-Sokolov I.V., Lushnikov A.A. Sticking Probability of Molecular Clusters to Solid Surfaces. - J.Aerosol Sci., v.7, p.389, 1976.
- 5 Lushnikov A.A., Zagaynov V.A., Sutugin A.G. Boundary Conditions to Diffusion Equation. - Chem. Phys. Lett., v.47, p. 578, 1977.
- 6 Lushnikov A.A., Zagaynov V.A. Transformation of aerosols in thin channels. - Aerosol Science, Industry, Health and Environment (Edited by S. Masuda and K.Takahashi), Pergamon Press, 1990, v.1, pp.462-465.
- 7 Lushnikov A.A., Zagaynov V.A., Anisimov M.P. Transport of Source Enhanced Coagulating Aerosol. - J.Aerosol Sci., 1990, v.21, Suppl.1, pp.S77-S80.
- 8 W.R. Foss, E.J. Davis Formation of coated aerosol particles by simultaneous diffusion and chemical reaction - J.Aerosol Sci., 1994, v.25, n.1, pp. 33 - 48.
- 9 Марчук Г.И., Алоян А.Е., Лушников А.А., Загайнов В.А., Макаренко С.В. Математическое моделирование переноса аэрозолей в атмосфере с учетом коагуляции. - Препринт ОБМ АН СССР п.247, с.29, Москва, 1990.
- 10 Aloyan A.E., Lushnikov A.A., Zagaynov V.A., Makarenko S.V. Transport of transforming aerosols in the atmosphere. - Aerosol Science, Industry, Health and Environment (Edited by S.Masuda and K. Takahashi),

Pergamon Press, 1990, v.1, pp.1090-1093.

- 11 Gormley P.G., Kennedy M. Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube. - Proc. Royal Irish Acad. v.52A, p.163, 1949.
- 12 Tan C.W. Diffusion of disintegration products of inert gases in cylindrical tube. - Int. J.Heat Mass Transfer, v.12, p.471, 1969.
- 13 Бережной В.М., Кириченко В.В. Теория диффузионного осаждения продуктов распада благородных газов в круглом и плоском каналах. - Атомная энергия, т.17, вып.4, с.300, 1964.
- 14 Smoluchowski M. Drei Vortrage uber Diffusion, Brounische, Bewegung und Koagulation von kolloidteilchen. Phys.Zeits.Bd.17, 557-585, 1916
- 15 Smoluchowski M. Z. Physik.Chem. 92, 129, 1917
- 16 Muller H. Zur allgemeinen theory der naschen koagulation, Kolloid-chem. Beib., Bd. 27, s. 223 - 250, 1928
- 17 Загайнов В.А., Лушников А.А. Моделирование процессов коагуляции с различными режимами столкновения. - Сборник "Динамика и кинетика дисперсных систем с.76-92, М., 1987
- 18 Zagaynov V.A., Lushnikov A.A. Modelling of coagulating processes in the atmosphere. - Lecture Notes Physics, Pergamon Press, pp.93-96, 1988
- 19 Smidovich K.P., Lushnikov A.A., Zagaynov V.A., Sutugin A.G. Brownian coagulation of aerosols in free molecular regime. - Lecture Notes Physics, Pergamon Press, pp.96-100
- 20 Жуланов Ю.В., Загайнов В.А., Лушников А.А., Любовцева Ю.С., Невский И.А., Стулов Л.Д. Высокодисперсный и субмикронный аэрозоль аридной зоны. - Изв. АН СССР, сер.ФАО, т.22, п.5, с.488-495, 1986

- 21 Лушников А.А., Пискунов В.Н. Три новые точно решаемые модели в теории коагуляции ДАН СССР, т.268, №1, 132-136, 1982
- 22 В.Н. Пискунов Динамика аэрозолей, Физматлит, с.296, 2010
- 23 Волощук В.М. Кинетическая теория коагуляции. Л. Гидрометеиздат, 1984.
- 24 Sahni D.C. The effect of black sphere on the flux distribution in an infinit moderator. - J.Nucl. Energy, Parts A,B, v.20, pp.915-920, 1966.
- 25 Bhatnagar P.L., Gross E.P., Krook M. A model for collision processes in gases. I. Small amplitude processes in charged and neutral one-component systems. - Phys.Rev., v.94, n.3, pp. 511-525, 1954.
- 26 Жуланов Ю.В., Загайнов В.А., Лушников А.А., Любовцева Ю.С., Невский И.А., Стулов Л.Д. Высокодисперсный и субмикронный аэрозоль аридной зоны. - Изв. АН СССР, сер.ФАО, т.22, п.5, с.488-495, 1986
- 27 Загайнов В.А., Жуланов Ю.В., Лушников А.А., Стулов Л.Д., Осидзе И.Г., Цицкишвили М.С. Суточные изменения параметров атмосферного аэрозоля горных районов. - Изв. АН СССР, сер.ФАО, т.23, п.12, с.1323-1329, 1989
- 28 Загайнов В.А., Лушников А.А., Никитин О.Н., Кравченко П.Е., Ходжер Т.В., Петрянов И.В. Фоновый аэрозоль над Байкалом. - Докл. АН СССР, т.308, п.5, с.1087-1090
- 29 Yu.V. Julanov, A.A. Lushnikov, V.A. Zagaynov. Diffusion aerosol spectrometer. – *Atmospheric Research*, v. 62, pp. 295-302, 2002.
- 30 А.Е. Алоян Моделирование динамики и кинетики газовых примесей и аэрозолей в атмосфер. И. Наука, М., с.415, 2008
- 31 Загайнов В.А., Лушников А.А., Осидзе И.Г., Смидович К.П., Численное моделирование кинетики коагуляции в смешанном облаке. - Изв. АН СССР, сер. ФАО, т.24, п.6, с.622-629, 1988

- 32 Lushnikov A.A., Zagaynov V.A. Transformation of aerosols in thin channels. - Aerosol Science, Industry, Health and Environment (Edited by S. Masuda and K.Takahashi), Pergamon Press, 1990, v.1, pp.462-465
- 33 V.N.Piskunov, A.M.Petrov Condensation/coagulation for mixture of liquid and solid particles: analytical solutions J.Aerosol Sci., v.33, 647-657, 2002
- 34 Kirsch A.A., Stechkina I.B. A diffusional method for the determination of the size of condensation nuclei. Proc. 7th International Conference on Condensation and Ice Nuclei, Sept. 18-24, Prague and Vienna, Academia-Prague, pp. 284 - 287, 1969
- 35 Kirsch A.A., Stechkina I.B. The Theory of Aerosol Filtration with Fibrous Filters, in Fundamentals of Aerosol Science. Ed. by Shaw D.T. N.Y.: Wiley-Interscience, pp. 165-256, 1978

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Загайнов В.А., Костина Е.М., Юдин Н.И. Влияние поверхности на энергию испарения аэрозольных частиц сульфата аммония. - Химическая физика, т.4, п7, с.1000-1003, 1985
2. Загайнов В.А., Лушников А.А. Моделирование процессов коагуляции с различными режимами столкновения. - Сборник "Динамика и кинетика дисперсных систем с.76-92, М., 1987
3. Zagaynov V.A., Lushnikov A.A. Modelling of coagulating processes in the atmosphere. - Lecture Notes Physics, Pergamon Press, pp.93-96, 1988
4. Smidovich K.P., Lushnikov A.A., Zagaynov V.A., Sutugin A.G. Brownian coagulation of aerosols in free molecular regime. - Lecture Notes Physics, Pergamon Press, pp.96-100
5. Загайнов В.А., Лушников А.А., Осидзе И.Г., Смидович К.П., Численное моделирование кинетики коагуляции в смешанном облаке. - Изв. АН СССР, сер. ФАО, т.24, п.6, с.622-629, 1988
6. Жуланов Ю.В., Загайнов В.А., Лушников А.А., Любовцева Ю.С., Невский И.А., Стулов Л.Д. Высокодисперсный и субмикронный аэрозоль аридной зоны. - Изв. АН СССР, сер.ФАО, т.22, п.5, с.488-495, 1986
7. Загайнов В.А., Жуланов Ю.В., Лушников А.А., Стулов Л.Д., Осидзе И.Г., Цицкишвили М.С. Суточные изменения параметров атмосфер-

ного аэрозоля горных районов. - Изв. АН СССР, сер.ФАО, т.23, п.12, с.1323-1329, 1989

8. Загайнов В.А., Лушников А.А., Никитин О.Н., Кравченко П.Е., Ходжер Т.В., Петрянов И.В. Фоновый аэрозоль над Байкалом. - Докл. АН СССР, т.308, п.5, с.1087-1090, 1990

9. Загайнов В.А., Жуланов Ю.В., Лушников А.А., Осидзе И.Г., Цицкишвили М.С., Высокодисперсный аэрозоль, индуцированный солнечным излучением. - Труды 1 Всесоюзного симпозиума по фотохимическим процессам в атмосфере, М., п.1, с.34-35, 1987

10. Lushnikov A.A., Zagaynov V.A. Random factors in aerosol kinetics. - J.Aerosol Sci., v.20, n.8, pp.987-990, 1989

11. Марчук Г.И., Алоян А.Е., Лушников А.А., Загайнов В.А., Макаренко С.В. Математическое моделирование переноса аэрозолей в атмосфере с учетом коагуляции. - Препринт ОВМ АН СССР п.247, с.29, Москва, 1990

12. Загайнов В.А., Лушников А.А. Моделирование коагуляционных процессов в атмосфере. - Всесоюзная конференция "Использование вычислительной техники для решения проблем охраны окружающей среды в теплоэнергетике" часть 2, с.60-64, Севастополь, 1988

13. Бирюков Ю.Г., Загайнов В.А., Зудин Б.В., Корнеев А.А., Никитин О.Н. Автоматизированный диффузионный спектрометр аэрозольных частиц в атмосфере. - Всесоюзная конференция "Использование вычислительной техники для решения проблем охраны окружающей среды в теплоэнергетике" часть 2, с.65-68, Севастополь, 1988

14. Lushnikov A.A., Zagaynov V.A. Transformation of aerosols in thin channels. - Aerosol Science, Industry, Health and Environment (Edited by S. Masuda and K. Takahashi), Pergamon Press, 1990, v.1, pp.462-465

15. Aloyan A.E., Lushnikov A.A., Zagaynov V.A., Makarenko S.V. Transport of transformng aerosols in the atmosphere. - Aerosol Science, Industry, Health and Environment (Edited by S.Masuda and K. Takahashi), Pergamon Press, 1990, v.1, pp.1090-1093

16. Lushnikov A.A., Zagaynov V.A., Anisimov M.P. Transport of Source Enhanced Coagulating Aerosol. - J.Aerosol Sci., 1990, v.21, Suppl.1, pp.S77-S80

17. Lushnikov A.A., Zagaynov V.A., Transport of Evaporating Aerosol. - J.Aerosol Sci., 1990, v.21, Suppl.1, pp.S109-S114

18. Lushnikov A.A., Zagaynov V.A. On Diffusional Dynamical Method of the Particle Size Analysis. - *J. Aerosol Sci.*, 1990, v.21, Suppl.1, pp.S163-S165
19. Алоян А.Е., Загайнов В.А., Лушников А.А., Макаренко С.В. Перенос трансформирующегося аэрозоля. - *Изв. АН СССР, сер.ФАО*, т.27, п.11, с.1232-1240, 1991
20. Загайнов В.А., Чуркин С.Л., Огородников Б.И. Исследование дисперсного состава и концентрации инертных атмосферных аэрозолей в 30-километровой зоне на ЧАЭС. - *Серия. Охрана окружающей среды, вопросы экологии и контроля качества продукции. Выпуск 1*, с.25-31, 1992
21. Zagaynov V.A. Background and Industrial Atmospheric Aerosol of East Siberia. - *The Aerosol Society European Aerosol Conference. Single page abstracts, Oxford*, p.276, 1992
22. Zagaynov V.A. Atmospheric aerosol of East Siberia - *J. Aerosol Sci.*, v.23, Suppl.1, pp.S1011-S1014, 1992
23. Aloyan A.E., Lushnikov A.A., Makarenko S.V., Marchuk G.I., Zagaynov V.A. Mathematical modelling of the atmospheric aerosol transfer with coagulation taken into account. - *Russ. J. Numer. Math. Modelling*, v.8, n.1, pp.17-30, 1993
24. Кабакчи С.А., Загайнов В.А., Лушников А.А., Журавель В.И., Лалушкин Ю.П., Назин Е.Р. Гипотетические аварии хранилищ высокоактивных жидких радиоактивных отходов и пульпы. - *Атомная энергия*, т.76, вып.5, стр.444-452, 1993
25. Ankilov A., Baklanov A., Colhoun M., Enderle K.-H., Filipikova D., Gras J., Julanov Yu., Lindner A., Lushnikov A.A., Majerowicz A.E., Mavliev R., McGovern F., Mirme A., O'Connor T.C., Podzimek J., Preining O., Reischl G.P., Rudolf R., Sem G., Szymanski W.W., Tamm E., Wagner P.E., Winklmayr W., Zagaynov V.A. Workshop on intercomparison of condensation nuclei and aerosol particle counters, Vienna, 1993: An overview. - *J. Aerosol Sci.*, v.25, Suppl.1, pp.S533-S534, 1994
26. Aloyan A.E., Arutyunyan V.O., Egorov V.D., Zagaynov V.A. Numerical modelling of pollutants transport/photochemistry/aerosol formation in atmospheric disperse media. - In "Actual Problems of Applied and Computational Mathematics, Novosibirsk, 1995
27. Zagaynov V.A. Inverse problem in analysis of the diffusion battery data. - *J. Aerosol Sci.*, vol.27, Suppl.1, pp.S343-S344, 1996

28. Aloyan A.E., Arutyunyan V.O., Lushnikov A.A., Zagaynov V.A. Transport of coagulating aerosol in the atmosphere – *J.Aerosol Sci.*, v.28, n.1, pp.67–85, 1997
29. Zagaynov V.A. Time dependent particle penetration throughout thin channels – *J.Aerosol Sci.*, v.28, Suppl.1, pp.S633-S634, 1997
30. Алоян А.Е., Арутюнян В.О., Лушников А.А., Загайнов В.А. Мезомасштабная атмосферная циркуляция и перенос коагулирующего аэрозоля над Братском - *Оптика атмосферы и океана*, т.11, №5, сс.526-539, 1998
31. Лушников А.А., Загайнов В.А. Вероятность прилипания и эффективность конденсации. - *Международная конференция Физика атмосферного аэрозоля*, Москва, Россия, Тезисы конференции, с. 208 - 209, 1999
32. Нужный В.М., Чеусова Т.А., Загайнов В.А. Скорость испарения капель воды и льда в диффузионном и переходном режимах при наличии электромагнитного излучения. - *Международная конференция Физика атмосферного аэрозоля*, Москва, Россия, Тезисы конференции, с. 244 - 245, 1999
33. A.A. Lushnikov, V.A. Zagaynov, V.M. Nuzhny Spherical particle evaporation *Международная аэрозольная конференция, тезисы докладов*, Москва, Россия, с. 67-68, 2000
34. A.A. Lushnikov, V.A. Zagaynov, V.M. Nuzhny Particle evaporation: theory and experiment. *Международная аэрозольная конференция, труды конференции*, Москва, с. 270-279, 2000
35. V.M. Nuzhny, T.A. Cheusova, V.A. Zagaynov Evaporation of water droplets irradiated by light. *J.Aerosol Sci.*, v.30, Suppl.1, pp.309-310, 1999
36. A.A. Lushnikov, V.A. Zagaynov Sticking probability and condensation efficiencies. *J.Aerosol Sci.*, v.30, Suppl.1, pp.311-312, 1999
37. V.A. Zagaynov, V.M. Nuzhny, T.A. Cheusova, A.A. Lushnikov Evaporation of water droplet and condensation coefficient: theory and experiment. *J.Aerosol Sci.*, v.31, Suppl.1, pp.795-7976, 2000
38. A.A. Lushnikov, V.A. Zagaynov Condensation efficiency of noncompletely sticking particles. *J.Aerosol Sci.*, v.31, Suppl.1, pp.805-806, 2000
39. Artash E. Aloyan, T.V. Khodzher, A.A. Lushnikov, Valery A. Zagaynov Transport model of transforming aerosol in East Siberia. *IFAC Workshop on modelling and control in Environmental Issues*, Keio University Yokohama,

121 - 127, 2001

40. А.А. Лушников, В.А. Загайнов, В.М. Нужный Расчет скорости испарения капель воды и сопоставление с экспериментом. - Физика Аэродисперсных Систем, Одесса, вып. 38, 7 - 18, 2001

41. V.M. Nuzhny, T.A. Cheusova, O.A. Zagorodnya, V.A. Zagaynov Intensive evaporation of C₉H₂₀ droplets in dry nitrogen atmosphere in dark regime and under optical radiation.- J. Aerosol Sci., v. 32, pp. S587-S588, 2001

42. V.A. Zagaynov, K.Denisenko, A. Moskaev, A.A. Lushnikov Periodical regimes in source-enhanced coagulating systems with sinks - J. Aerosol Sci., v. 32, pp. S983-S984, 2001

43. А.А. Лушников, В.А. Загайнов Кинетические эффекты конденсации при произвольной вероятности прилипания молекул к частицам. - Изв. РАН, т.38, # 2, 192 - 199, 2002

44. Yu.V. Julanov, A.A. Lushnikov, V.A. Zagaynov Diffusion aerosol spectrometer - *Atmospheric Research*, v.62, n.3-4, 295 - 302, 2002

45. A.Ankilov, A. Baklanov, M.Colhoun, K.-H. Enderler, J.Gras., Yu.Julanov, D.Kaller, A.Lindner, A.A. Lushnikov, R.Mavliev, F.McGovern, A.Mirme, T.C.O'Connor, J.Podzimek, O.Preining, G.P.Reischl, R.Rudolf, G.J.Sem, W.W. Szymanski, E.Tamm, A.E.Vrtala, P.E.Wagner, W.Winklmayr, V.Zagaynov Intercomparison of number concentration measurements by various aerosol particle counter. - *Atmospheric Research*, v.62, n.3-4, pp. 177 - 208, 2002

46. A.Ankilov, A. Baklanov, M.Colhoun, K.-H. Enderler, J.Gras., Yu.Julanov, D.Kaller, A.Lindner, A.A. Lushnikov, R.Mavliev, F.McGovern, A.Mirme, T.C.O'Connor, J.Podzimek, O.Preining, G.P.Reischl, R.Rudolf, G.J.Sem, W.W. Szymanski, E.Tamm, A.E.Vrtala, P.E.Wagner, W.Winklmayr, V.Zagaynov Particle size dependent response of aerosol counter. - *Atmospheric Research*, v.62, n.3-4, pp. 177 - 209, 2002

47. В.А. Загайнов Восстановление распределения по размерам из проскоков диффузионные батареи сетчатого типа. Дисперсные системы, XX научная конференция стран СНГ 23-27 сентября 2002 года, тезисы докладов, Одесса, с. 105 - 106, 2002

48. В.А. Загайнов, О.А. Загородняя, Г.Н. Вербинская, В.М. Нужный, А.А. Лушников. Испарение капель воды в присутствии УФ источника излучения. Дисперсные системы, XX научная конференция стран СНГ 23-27 сентября 2002 года, тезисы докладов, Одесса, с. 107 - 108, 2002

49. V.A. Zagaynov. Reconstruction of the particle size distribution from

penetration data through screen type diffusion batteries. Abstracts of the 6th International Aerosol Conference, Taipei, Taiwan, с. 109 - 110, 2002

50. A.A. Lushnikov, Yu.S. Lyubovtseva, V.A. Zagaynov Evaporation of mixed droplets. *J.Aerosol Sci.*, S835-S836, 2003

51. V.A. Zagaynov, V.M. Nuzhny, O.A. Zagorodnya, G.N. Verbinskaya, A.A. Lushnikov Light-enhanced evaporation of droplets. *J.Aerosol Sci.*, S1379-S1380, 2003

52. V. A. Zagaynov A. A. Lushnikov M. S. Bakhtyreva A. O. Lutsenko T. V. Khodzher Periodic Regimes in the Source-Enhanced Condensing Aerodisperse System *Doklady Earth Sciences*, 2007, V. 414, No. 4, pp. 570-573, 2007

53. В.А. Загайнов, А.А. Лушников, М.С. Бахтырева, А.О. Луценко. Периодические режимы в конденсирующей системе с источником. Докл. РАН, т. 414, № 1, с. 93-96, 2007

54. M. Dal Maso, L. Sogacheva, A. Vlasov, A. Staroverova, A. Lushnikov, M. Anisimov, V.A. Zagaynov, T.V. Khodzher, V.A. Obolkin, Yu. S. Lyubotseva, I. Riipinen, V.-M. Kerminen, M. Kulmala Aerosol Particle Formation Events at Two Siberian Stations C. D. O'Dowd and P. E. Wagner (eds.), *Nucleation and Atmospheric Aerosols*, 840-844, doi: Springer, 2007

55. Кречетов А.А., Загайнов В.А., Оболкин В.А., Шаманский Ю.В. Некоторые результаты совместных наблюдений за изменчивостью электрического поля атмосферы и концентрации аэрозоля на юге Байкала *Оптика атмосферы и океана*, том 20, № 03, стр.243-246, 2007

56. В.А. Загайнов Диффузионный спектрометр для диагностики наночастиц в газовой фазе. *Нанотехника*, 1, 141 - 146, 2006

57. В.А. Загайнов, Ю.Г. Бирюков, А.А. Лушников. Способ измерения спектра размеров ядер конденсации аэрозольных частиц в потоке газа и устройство для его реализации. Патент РФ №2340885 от 10.12.2008

58. A.A. Lushnikov, V.A. Zagaynov, Yu. S. Lyubovtseva Formation of aerosols in the atmosphere in *The Atmosphere and Ionosphere: Dynamics, Processes and Monitoring (Physics of Earth and Space Environments)*, Springer, ISBN:9789048132119, pp. 69-96, 2010

59. V. A. Zagaynov The inverse problem and aerosol measurements, in *Aerosols -Science and Technology*, ed. by Igor Agranovski, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KGaA, pp.241 - 272, 2010

60. И.С.Альтман, И.Е.Аграновский, М.Чой, В.А.Загайнов К теории гомогенной нуклеации: неизотермичность модели Сцилларда, *Журн. физ.*

химии, Т. 82, № 1, 61, 2009

62. Aloyan A., Arutyunyan V., Ermakov A., Zagaynov Aerosol dynamics, nucleation and heterogeneous processes on particle surface. Proceedings of conference on nucleation, Prague, pp. 12 - 15, 2009

63. S. F. Timashev, V. A. Zagaynov, A. A. Lushnikov, Yu. G. Biryukov, I. E. Agranovskii, and E. M. Lamukhin Flicker Noise Spectroscopy in an Analysis of the Dynamics of Atmospheric Aerosol Russian Journal of Physical Chemistry A, Vol. 82, No. 10, pp. 1756-1768, 2008

64. V. A. Zagaynov , A. A. Lushnikov , A. K. Maslov , I. E. Agranovskii , M. S. Bakhtyreva , A. O. Lutsenko The Dynamics of the Establishment of Stationary Regimes in a Condensing Aerodisperse System with Source and Sink Russian Journal of Physical Chemistry A, , Vol. 82, No. 6, pp. 1031-1034, 2008

65. I. S. Al'tman , I. E. Agranovskii , M. Choi , and V. A. Zagaynov To the Theory of Homogeneous Nucleation: Cluster Energy Russian Journal of Physical Chemistry A, , Vol. 82, No. 12, pp. 2097-2102, 2008

67. A. A. Lushnikov , V. A. Zagaynov , I. E. Agranovskii , and Yu. S. Lyubovtseva The Physicochemical Processes of the Formation of Atmospheric Aerosols Russian Journal of Physical Chemistry A, Vol. 82, No. 10, pp. 1748-1755, 2008

68. В.А. Загайнов, О.В. Карпов Измерения наночастиц в газовой фазе и решение обратной задачи Труды ГНЦ РФ ВНИИФТРИ, вып. 56 (148), 18-49, 2009

69. А.Е.Алоян, А.Н.Ермаков, В.О.Арутюнян, В.А.Загайнов Динамика газовых примесей и аэрозолей в атмосфере с учетом гетерогенных процессов на поверхности частиц Изв.РАН, сер.ФАО, т. 46, №4, 1-15.2010

70. Yu.S.Lyubovtseva, V.A.Zagaynov, T.V.Khodzher, M.Kulmala, M.Boy, M.Dal Maso, H.Junninen, V.A.Obolkin, V.L.Potyomkin, A.A.Lushnikov,

Yu.G.Biryukov, Comparison of formation conditions of secondary aerosol particles in boreal forests of Southern Finland and Siberia Russian Journal of Earth Science, v. 11, p.1-11, ES4002, 2010