

ریزگردهای اتمسفری

بخش سوم- اصول و مبانی دینامیک PM ها

۱- دینامیک مواد ذره‌ای اتمسفری

۱-۲- تشکیل ذره جدید

هسته‌ای شدن (*Nucleation*) یکی از مهم‌ترین فرآیندهای بنیادی است که در اتمسفر روی داده و نقشی مهم در فرآیندهایی چون تراکم یا میعان، تشکیل ذره جدید، تشکیل ابر، و بلورسازی دارد. هسته‌ای شدن را می‌توان به عنوان فاز انتقال تعریف نمود (مثلاً از فاز بخار به فاز مایع). تغییر فاز فوراً رخ نمی‌دهد بلکه از طریق تشکیل توده‌های کوچک مولکولی در اشکال خوشه‌ای ایجاد می‌شوند. شرایط تشکیل مستقیم ذره جدید از فاز بخار در اتمسفر به راحتی روی نمی‌دهد که دلیل آن فشار بخار کم گازها و وجود ذرات معلق می‌باشد.

هسته‌ای شدنی که بدون وجود ذرات خارجی (از قبل موجود) اتفاق می‌افتند هسته‌ای شدن همگن (*Homogeneous nucleation*) و فرآیندی که با ذرات خارجی رخ می‌دهند را هسته‌ای شدن ناهمگن (*Heterogeneous nucleation*) گویند. وقتی تنها یک ترکیب شیمیایی در فرآیند هسته‌ای شدن شرکت کند، هسته‌ای شدن را شبه مولکولی (*Homomolecular nucleation*) نامند در صورتی که وقتی بیشتر از یک ترکیب شیمیایی در فرآیند هسته‌ای شدن شرکت نماید آن را هسته‌ای شدن مولکولی ناهمگن (*Heteromolecular nucleation*) گویند. یکی از سیستم‌های دو تایی که در اتمسفر حائز اهمیت بسیاری است سیستم اسید سولفوریک/آب است. هسته‌ای شدن همگن با مشارکت تنها یک ترکیب (مثلاً آب) در اتمسفر ناممکن است. در رطوبت نسبی ۲۰٪ که خیلی بیشتر از شرایط موجود در اتمسفر است و دمای ۲۰ درجه سانتیگراد، نرخ هسته‌ای شدن ۵۴-۱۰ قطرک در سانتیمتر مکعب بر ثانیه است. هسته‌ای شدن ناهمگن در بخار فوق اشباع روی می‌دهد. فوق اشباع یک گونه شیمیایی A در دمای T درجه نسبت اشباع نامیده شده و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$S = \frac{P_A}{p_A^S(T)} \quad (1-1)$$

که فشار جزئی گونه گازی A و $p_A^S(T)$ فشار اشباع A است که در تعادل با فاز مایع در دمای T می باشد.

۱-۲-۱- تئوری هسته‌ای شدن - روش جنبشی

تئوری هسته‌ای شدن مبنای حل یک سیستم معادله است که تغییرات غلظت خوشه‌ها را با اضافه یا کم نمودن مولکول‌ها بیان می کند (شکل ۱). در این نظریه فرض شده که خوشه‌ها با مولکول‌های هوا با سرعتی برخورد می کنند که از لحاظ حرارتی در تعادل است با دوره‌های زمانی که در مقایسه با زمانی که برای کاهش یا افزایش یک مولکول لازم است برخورد می کنند. روش جنبشی در نظریه هسته‌ای شدن فرض می کند که خوشه‌ها با اضافه یا کم شدن یک مولکول برای بخارهای غیر وابسته کاهش یا افزایش اندازه خواهند داشت. بنابراین اگر $N_i(t)$ تعداد غلظت غیر تعادل خوشه‌های مولکول i باشد، معادلات زیر تغییرات تراکم و غلظت خوشه را بیان خواهند نمود:

$$\frac{dN_i}{dt} = \beta_{i-1}N_{i-1}(t) - \gamma_i N_i(t) - \beta_i N_i(t) - \gamma_{i+1} N_{i+1}(t) \quad (2-1)$$

که β_i جریان رو به جلو بر واحد زمان (میعان) و سطح است که در آن یک خوشه i یک مولکول دریافت می کند، و α_i سرعت رو به عقب (تبخیر) است خوشه یک مولکول از دست می دهد. نرخ خالص (سانتیمتر مکعب بر ثانیه) $J_{i+0.5}$ که در آن خوشه‌ها تغییر اندازه‌شان از i به $i+1$ رخ می دهد به وسیله معادله زیر مشخص می شود:

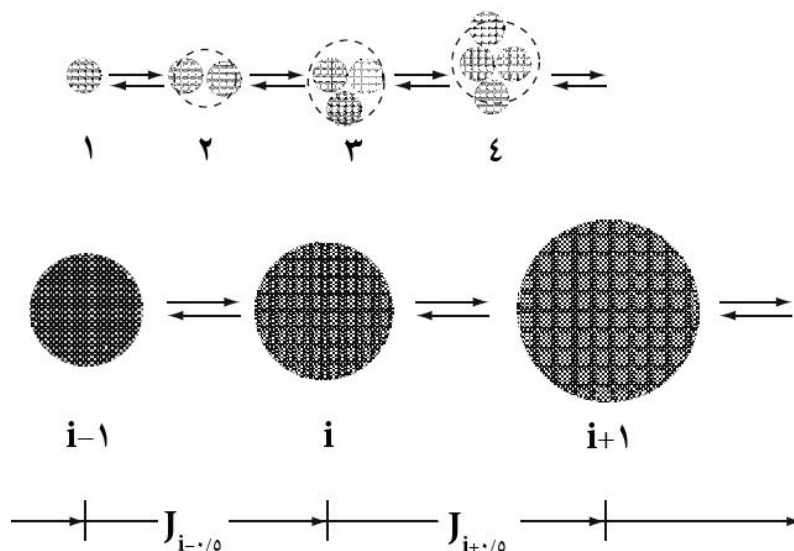
$$J_{i+1/2} = \beta_i N_i - \gamma_{i+1} N_{i+1} \quad (3-1)$$

در اینجا فرض می شود که تراکم خوشه در یک شرایط پایا است و بنابراین همه جریانات برابر با یک جریان پایای J می باشند:

$$J_{i+1/2} = J \quad \text{برای همه } i \quad (4-1)$$

اندازه f_i از معادله زیر تعیین می شود:

$$\beta_i f_i = \gamma_{i+1} f_{i+1} \quad (5-1)$$



شکل ۱- رشد و تبخیر خوشه‌ها

از تقسیم معادله (۳-۱) بر معادله (۵-۱) داریم :

$$\frac{J}{\beta_i f_i} = \frac{N_i}{f_i} - \frac{N_{i+1}}{f_{i+1}} \quad (۶-۱)$$

با قرار دادن $f_i = 0$ و به دست آوردن مجموع معادله بالا از $i=1$ تا $i=i_{\max}$ عبارت زیر بدست می‌آید:

$$J \sum_{i=1}^{i_{\max}} \frac{1}{\beta_i f_i} = N_1 - \frac{N_{i_{\max}}}{f_{i_{\max}}} \quad (۷-۱)$$

جمله f_i را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$f_i = \frac{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_{i-1}}{\gamma_2 \gamma_3 \dots \gamma_i} = \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\beta_j}{\gamma_{j+1}} \quad (۸-۱)$$

نسبت f_i تحت شرایط هسته‌ای شدن ($S > 1$) بیشتر از ۱ است زیرا سرعت رشد بیشتری از سرعت تبخیر دارد. علاوه بر این، $N_{i_{\max}} < N_1$ است زیرا در شرایط هسته‌ای شدن تعداد خوشه‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از مولکول‌های گاز می‌گردد. بنابراین در معادله (۷-۱) می‌توان عبارت دوم را حذف نموده و نتیجه گرفت :

$$J = N_1 \left(\sum_{i=1}^{i_{\max}} \frac{1}{\beta_i f_i} \right)^{-1} \quad (۹-۱)$$

جمع فوق را می‌توان به بی‌نهایت تعمیم داد زیرا تابع f_i با افزایش i و مجموع همگرایی‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین عبارت جریان هسته‌ای شدن را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$J = N_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_i f_i} \right)^{-1} \quad (10-1)$$

تخمین سرعت تبخیر γ_i از لحاظ نظری مشکل است. برای این محاسبه نیاز به بررسی انرژی که برای تشکیل خوشه لازم است می‌باشد. حداقل انرژی که برای تشکیل خوشه‌ای با i مولکول لازم است برابر است با:

$$W_{\min} = \sigma A + (P - P')V' + i(\mu'(T, P') - \mu(T, P)) \quad (11-1)$$

که σ مکش سطحی، A سطح بین فاز گازی و خوشه، P فشار جزئی هوا، P' فشار درون خوشه، V' حجم خوشه و μ و μ' به ترتیب پتانسیل شیمیایی برای فاز مایع و گازی است. برای یک خوشه تراکم ناپذیر می‌توان نوشت:

$$\mu'(T, P') - \mu'(T, P) = v'(P' - P) \quad (12-1)$$

که v' حجم مولکولی در فاز مایع است (فرض شده که خوشه در فاز مایع رخ داده باشد). بنابراین همانند آن می‌توان نوشت:

$$W_{\min} = \sigma A + i(\mu'(T, P) - \mu(T, P)) = \sigma A + i\Delta\mu \quad (13-1)$$

که $\Delta\mu$ کمتر از 1 می‌باشد، و نشانگر اختلاف بین پتانسیل‌های شیمیایی در شرایط پایدار و نیمه پایدار در فاز مایع و گازی است. A مشابه به $i^{2/3}$ (تعداد مولکول‌ها در خوشه) و داریم:

$$W_{\min} = ai^{2/3} - bi = cr^2 - dr^3 \quad (14-1)$$

که a, b, c, d مقادیری مثبت بوده و r شعاع خوشه است. حداقل عبارت زیر برابر می‌شود با:

$$i^* = \left(\frac{2a}{3b} \right)^3 \quad (15-1)$$

برای خوشه‌های کروی عبارت را می‌توان به صورت زیر نوشت :

$$i^* = \frac{32\pi}{3} \left[\frac{(v')^{2/3} \sigma}{(-\Delta\mu)} \right]^3 \quad (16-1)$$

و شعاع خوشه که دارای i^* است به صورت زیر خواهد بود :

$$r^* = \frac{2\sigma v'}{(-\Delta\mu)} \quad (17-1)$$

حداقل انرژی که برای تشکیل خوشه‌ای با i^* مولکول مورد نیاز است می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

$$W_{\min} = \frac{4a^3}{27b^2} = \frac{16\pi}{3} \left[\frac{v' \sigma^{3/2}}{(-\Delta\mu)} \right] \quad (18-1)$$

۱-۲-۲- محاسبه سرعت هسته‌ای شدن

فرض نماییم که توزیع تعادلی در خوشه‌ها وجود داشته باشد و بنابراین توزیع خوشه را بتوان به صورت عبارت زیر بیان نمود:

$$N(n) \propto e^{-\left[\frac{W(n)}{kT}\right]} \quad (19-1)$$

که $W(n)$ کار برگشت‌پذیری است که برای تشکیل یک خوشه با n مولکول لازم است. از آنجایی که برای تشکیل یک خوشه با یک مولکول هیچ کاری لازم نیست، ثابت تناسب چگالی تعداد مولکول‌های متصل نشده در فاز نیمه پایدار را به موازنه در می‌آورد. بنابراین می‌توان نوشت :

$$N(n) = N_{\text{tot}} e^{-\left[\frac{W(n)}{kT}\right]} \quad (20-1)$$

که N_{tot} مقدار چگالی کل در فاز نیمه شیبه پایدار است. علاوه بر این:

$$\begin{aligned} a_1 + a_1 &= a_2 \\ a_2 + a_1 &= a_3 \\ &\dots\dots\dots \\ a_{n-1} + a_1 &= a_n \end{aligned} \quad (21-1)$$

که α_n به خوشه‌ای که دارای n مول است اشاره دارد. بنابراین می‌توانیم بنویسیم:

$$\mu_n = n\mu_1 \quad (22-1)$$

که μ_n پتانسیل شیمیایی یک قطرک با n مول و μ_1 پتانسیل شیمیایی بر مول در فاز بخار است. بنابراین:

$$\mu_n = \lambda_n(T, v') + kT \ln \frac{N(n)}{\sum N(n)} \quad (23-1)$$

که λ_n پتانسیل شیمیایی خوشه‌ای با اندازه n در این شرایط است، v' حجم مولکولی در فاز مایع و $N(n)$ غلظت ذره n مولی است. حل معادله (24-1) برای $N(n)$ برابر می‌شود با:

$$N(n) = \left[\sum N(n) \right] e^{\frac{n\mu_1 - \lambda_n}{kT}} \quad (24-1)$$

که انرژی تشکیل خوشه را به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$W(n) = \lambda_n - n\mu_1 \quad (25-1)$$

در طی فرآیند میعان که مرحله اولیه تشکیل مایع است فرض می‌شود که فرآیند تراکم‌ناپذیر است. بنابراین:

$$\lambda_n = n\mu_1 + \sigma F(n) + n(\mu - \mu_1) = \sigma F(n) + n\mu \quad (26-1)$$

که μ پتانسیل شیمیایی بر واحد مول مایعی است که در فاز گاز است. بنابراین پتانسیل شیمیایی یک قطرکی که دارای n مول است، متفاوت است از پتانسیل شیمیایی n مول در قطرکی که در فاز مایع می‌باشد.

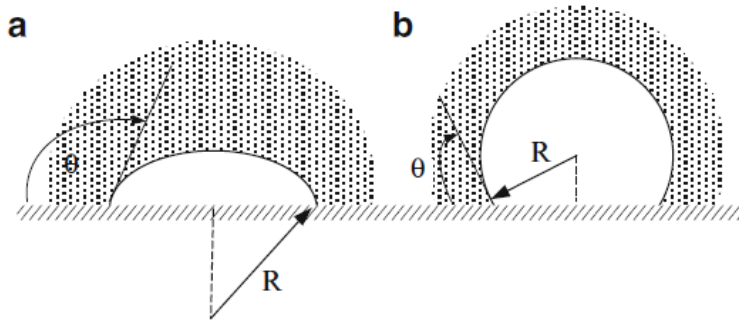
۱-۲-۳- هسته‌ای شدن ناهمگن

در بسیاری موارد، ذرات معلق (ریزگردها) در اتمسفر وجود داشته و روی سطحشان تغییر فاز (هسته‌ای شدن) از فاز گازی به فاز مایع روی می‌دهد. فرض کنید که در مرحله اولیه، مایع بر روی یک سطح ذره تشکیل شود. حداقل کاری که برای این فرآیند لازم است به وسیله عبارت زیر مشخص می‌گردد:

$$W_{\min} = \sigma_{g1} F_{g1} + (\sigma_{gs} - \sigma_{1s}) F_{gs} + (P - P') V' + [\mu'(T, P') - \mu(T, P)] n \quad (27-1)$$

که کشش بین فازهای مختلف بوده و اندیس‌های g ، s و l به فازهای استفاده شده (g) گاز، s جامد و l مایع) و n تعداد مولکول‌ها در خوشه اشاره دارد. در رابطه سه گانه بین مایع، جامد و گاز (شکل ۵-۱۴) تعادلی وجود دارد که با عبارت زیر برقرار می‌شود:

$$\sigma_{gl} \cos(\pi - \theta) + \sigma_{gs} = \sigma_{ls} \quad (28-1)$$



شکل ۲- تشکیل یک قطره مایع روی یک سطح جامد تحت شرایط (a) مرطوب شدگی کم؛ (b) مرطوب شدگی زیاد.

مرطوب شدگی به تماس مایع-جامد اشاره دارد.

که بر اساس ژئومتری شکل ۲ عبارت زیر اصلاح می‌شود:

$$\sigma_{gl} F_{gl} + (\sigma_{gs} - \sigma_{ls}) F_{gs} = \pi R^2 \sigma [2(1 + \cos \theta) + \sin^2 \theta \cos \theta] \quad (29-1)$$

حداقل انرژی که برای تشکیل یک هسته شاخص و بحرانی مورد نیاز است به وسیله عبارت

زیر بیان می‌شود:

$$W_{\min} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(P' - P)} \cdot \frac{(1 + \cos \theta)^2 (2 - \cos \theta)}{4} \quad (30-1)$$

از تحلیلی که برای جنبش هسته‌زایی همگن انجام شد، عبارت زیر برای هسته‌زایی ناهمگن

استفاده می‌شود:

$$J = N_{tot}^{2/3} \alpha \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi n B (2 - \cos \theta)}} e^{\left[\frac{16\pi\sigma^3}{3kT(P' - P)^2} \psi(\theta) \right]} \quad (31-1)$$

که $\alpha\eta$ سطح موجود برای هسته‌ای شدن ناهمگن بر واحد حجم در فاز مایع؛
 است که $\beta \approx 1 - \frac{1}{3} \left(1 - \frac{P}{P^e} \right)$ فشار بخار تعادل و $\psi(\theta)$ فاکتور تصحیح برابر با
 در معادله (۳۱-۱) می‌باشد.

$$\frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 - \cos \theta)}{4}$$

۴-۲-۱- میعان و تبخیر

ذرات معلق موجود در اتمسفر می‌توانند با فرآیند میعان بخار آب اندازه‌شان را افزایش دهند.
 سرعت افزایش اندازه ذرات به رطوبت نسبی، اندازه ذره و اندازه نسبی ذرات در مقایسه با
 میانگین پویش آزاد (*Mean free path*) ذرات بستگی دارد. در این شرایط افزایش اندازه
 ذره به سرعت برخورد تصادفی مولکولی بین ذرات و مولکول‌های بخار آب بستگی دارد.
 سرعت افزایش قطر ذره بوسیله عبارت زیر مشخص می‌شود:

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{2Ma_c(p_\infty - p_d)}{\rho_p N_a \sqrt{2\pi m k T}} \quad \text{برای} \quad d_p < \lambda \quad (32-1)$$

که p_∞ فشار جزئی بخار آب نزدیک ذره است. اما در فاصله کمی از آن و p_d فشار جزئی بخار
 آب در سطح ذره، α_c ضریب میعان است که به درصد مولکول‌هایی که بعد از برخورد به
 سطح ذره چسبیده‌اند اشاره دارد، M وزن مولکولی مایع، ρ_p چگالی مایع و N_a عدد
 آووگادرو است.

در مواردی که ذرات تماماً بزرگ‌تر از متوسط مسافت آزاد باشند، سرعت افزایش اندازه ذره از
 طریق سرعت انتشار مولکول‌ها به سطح ذره مشخص می‌شود. سرعتی که مولکول‌ها با ذره
 برخورد می‌کنند را می‌توان با تئوری هم‌آمیزی محاسبه نمود اما با ضریب متفاوت، زیرا
 مولکول‌ها قطری کمتر از ذره داشته و ذره ضریب انتشار کمتری نسبت به مولکول دارند.
 سرعت افزایش ذره را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{4MD_v}{R\rho_p d_p} \left(\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d} \right) \phi \quad \text{برای} \quad dp > \lambda \quad (33-1)$$

که R ثابت گازها و ϕ ضریب تصحیح فاجس (*Fuchs*) است. این معادله بر مبنای تئوری انتشار مولکولی در سطح قطرک است. فاکتور تصحیح فاجس که ضریب نادسین (*Knudsen*) نیز نامیده می‌شود به وسیله معادله زیر مشخص می‌شود:

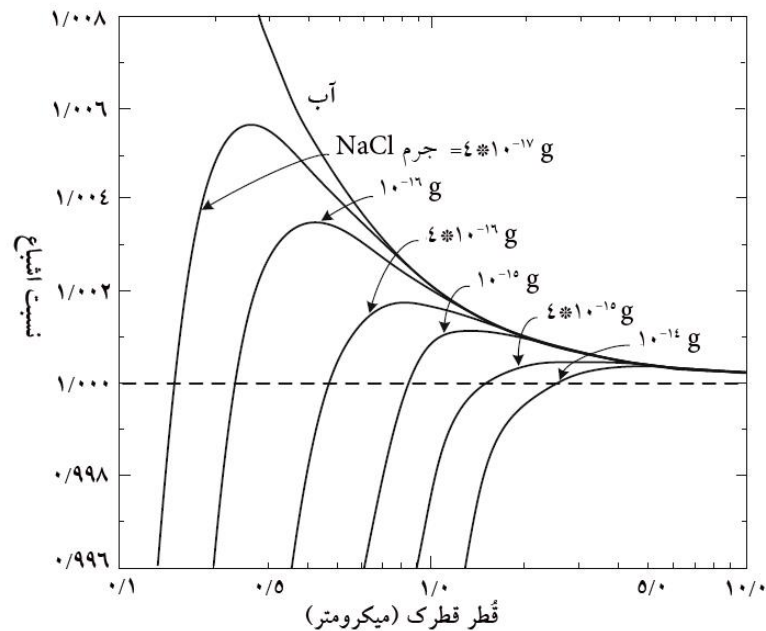
$$\phi = \frac{2\lambda + d_p}{d_p + 5.33(\lambda^2 / d_p) + 3.42\lambda} \quad (34-1)$$

در مورد رشد اندازه قطرک که به آرامی روی می‌دهد (وقتی رطوبت نسبی بین ۱۰۰ و ۱۰۵ درصد باشد فشار در سطح قطرک را می‌توان از عبارتی که در فشار متعادل بیان شد، محاسبه کرد.

در اتمسفر اساساً ذرات قابل حل وجود دارند که در ادامه اثر یک ذره قابل حل بر روی رشد یک قطرک آب مورد بررسی قرار خواهد گرفت. برای نمونه یک ذره کلرید سدیم در مقادیر زیاد ناشی از انتشار اقیانوسی می‌باشد. وجود نمک در درون آب با کاهش فشار تعادل سطح آب منجر به افزایش نقطه جوش آب خواهد شد. این امر موجب افزایش اندازه قطرک می‌گردد. پیوستگی نمک حل شده با مولکول‌های آب، موجب تشکیل قطرک‌هایی پایدار در شرایط اشباع و غیراشباع می‌گردد. قطرک‌هایی که دارای ترکیبات حل شده‌ای مثل کلرید سدیم هستند دو پدیده رقابتی را تجربه می‌کنند که رابطه بین اثر کلوین و اندازه قطرک را کنترل می‌کند. رابطه بین نسبت کلوین و اندازه قطرک که دارای ترکیبات شیمیایی حل شده است به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$K_R = \frac{p_d}{p_s} = \left(1 + \frac{6imM_w}{M_s \rho \pi d_p^3} \right) e^{\left(\frac{4\gamma M_w}{\rho RT d_p} \right)} \quad (35-1)$$

که m جرم ترکیبات شیمیایی حل شده با جرم M_s ، M_w که وزن مولکولی حلال (معمولاً آب)، ρ چگالی حلال و i تعداد یون‌های مولکول نمکی حل شده می‌باشد. شکل ۳ نشان می‌دهد که وجود نمک حل شده تغییرات چشمگیر منحنی آب خالص را در پی دارد.



شکل ۳- تغییرات نسبت اشباع در برابر اندازه قطر آب خالص و قطره‌هایی که در دمای ۲۹۳ درجه کلوین با کلرید سدیم آمیخته شده‌اند. برای هر منحنی ناحیه بالایی ناحیه اشباع است در حالی که ناحیه زیر آن ناحیه بخار می‌باشد.

۱-۲-۵- انعقاد

انعقاد (*Coagulation*) فرآیندی است که در طی آن ذرات اتمسفری به دلیل حرکت نسبی‌شان به همدیگر برخورد کرده و ذرات بزرگتری را تشکیل می‌دهند. در نتیجه فرآیند انعقاد با تعداد ذرات کاهش و اندازه ذرات افزایش می‌یابد. حرکت نسبی ذرات می‌تواند به دلیل نیروهای خارجی مثل گرانش، پدیده‌های ترمودینامیکی یا نیروهای الکتریکی باشد.

ما ساده‌ترین حالت انعقاد را که انعقاد حرارتی ذرات کروی با قطر بزرگتر از ۰/۱ میکرومتر است مورد مطالعه قرار خواهیم داد. در تحلیل صورت گرفته فرض شده که ذرات بعد از هر تصادم منعقد شده و تغییر اندازه اولیه ذره اندک است. در هر تصادم کاهش تعداد ذره بر واحد حجم وجود دارد. تعداد ذره ($N(t)$) در زمان t به وسیله رابطه زیر مشخص می‌شود:

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 K_0 t} \quad (۳۶-۱)$$

که N_0 تعداد ذره اولیه و K_0 ضریب انعقاد است که به وسیله رابطه $K_0 = 4 \pi d_p D$ مشخص می‌شود d_p قطر ذره و D ضریب پخش می‌باشند).

به طوری که در معادله (۳۶-۱) نشان داده شده است سرعت انعقادشدگی با N^2 مشابه است، که حاکی از سرعت‌های بالا برای ذرات افزایش یافته است، در حالی که در غلظت‌های پایین‌تر سرعت انعقادشدگی کمتر می‌گردد. انعقاد ذرات به ذرات بزرگتر از ۰/۱ میکرومتر محدود می‌گردد. به وسیله فاجس تصحیحی برای ضریب انعقاد بیان شده که به صورت معادله زیر می‌باشد:

$$K = K_o \beta \quad (۳۷-۱)$$

در شرایط استاندارد مقادیری برای توابع β ، k_o و k ارائه شده که در جدول ۱ مشخص شده است.

جدول ۲- ضرایب انعقاد در شرایط متعارفی

K (m ³ /s)	K _o (m ³ /s)	ضریب تصحیح	قطر (میکرومتر)
$۶/۲ \times ۱۰^{-۱۶}$	۱۶۸×۱۰^{-۱۶}	۰/۰۳۷	۰/۰۰۴
$۹/۵ \times ۱۰^{-۱۶}$	۱۶۸×۱۰^{-۱۶}	۰/۱۴	۰/۰۱
$۱۰/۷ \times ۱۰^{-۱۶}$	۶۸×۱۰^{-۱۶}	۰/۵۸	۰/۰۴
$۷/۲ \times ۱۰^{-۱۶}$	$۸/۷ \times ۱۰^{-۱۶}$	۰/۸۲	۰/۱
$۴/۰ \times ۱۰^{-۱۶}$	$۴/۲ \times ۱۰^{-۱۶}$	۰/۹۵	۰/۴
$۳/۴ \times ۱۰^{-۱۶}$	$۳/۴ \times ۱۰^{-۱۶}$	۰/۹۷	۱
$۳/۱ \times ۱۰^{-۱۶}$	$۳/۱ \times ۱۰^{-۱۶}$	۰/۹۹	۴
$۳/۰ \times ۱۰^{-۱۶}$	$۳/۰ \times ۱۰^{-۱۶}$	۰/۹۹	۱۰