

Łukasz ŻYWCZYK, Arkadiusz MOSKAL

e-mail: l.zywczyk@ichip.pw.edu.pl

Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska

## Badanie morfologii agregatów aerozolowych

### Wstęp

Otoczające nas powietrze zawiera wiele zanieczyszczeń stałych i ciekłych. Powstały układ dwufazowy – aerozol, wprowadzany do układu oddechowego człowieka może wywoływać niepożądane efekty zdrowotne prowadzące do rozwoju wielu chorób m.in. astmy.

Cząstki stałe tworzące aerozol mają tendencję do agregacji, czyli łączenia się w struktury o skomplikowanej budowie geometrycznej (agregaty aerozolowe). Badanie morfologii agregatów ma znaczenie praktyczne w wielu ważnych procesach inżynierii chemicznej, np. w filtracji aerozoli, gdyż właściwości transportowe agregatów aerozolowych, charakteryzowane poprzez wartość współczynnika dyfuzji, silnie zależą od ich morfologii. Kształt i budowa wewnętrzna agregatu najczęściej opisywana jest za pomocą wymiaru fraktalnego.

Silniki wysokoprężne (silniki diesla) są najliczniejszymi emiterami agregatów aerozolowych w środowisku. Cząstki DEP (*Diesel Exhaust Particles*), emitowane przez silnik diesla, mają postać agregatów złożonych z cząstek pierwotnych o wymiarach od 5 do 50 nm. Wymiar charakterystyczny agregatów DEP waha się od kilku do ok 600 nm (Rys. 1). Struktura agregatów wykazuje cechy samopodobieństwa stąd często DEP zwane są *fractal-like aggregates*. Należy podkreślić, że nie są to fraktale w sensie matematycznym, gdyż podobieństwo struktury nie jest zachowane w skali cząstek pierwotnych budujących agregat.

Wiele urzędzeń do identyfikacji agregatów aerozolowych podaje liczbowy rozkład wielkości cząstek. Ponadto urządzenia te przybliżają nieregularny kształt pojedynczego agregatu do cząstki sferycznej za pomocą średnicy aerodynamicznej, co przekłada się na nieprecyzyjne określenie dokładnego rozkładu masowego wydzielanych agregatów. W celu określenia rozkładu masowego potrzebna jest znajomość efektywnej gęstości agregatów [Park i in., 2010]. W przypadku agregatów aerozolowych wielkość ta nie jest stała i zależy od liczby cząstek pierwotnych tworzących agregat oraz od jego wymiaru fraktalnego charakteryzującego upakowanie cząstek pierwotnych w strukturze agregatu.

W niniejszej pracy przeprowadzono badanie morfologii agregatów aerozolowych wygenerowanych numerycznie za pomocą znanego i powszechnie stosowanego algorytmu tworzenia agregatów. Agregaty o różnej budowie morfologicznej posłużyły do wyznaczenia krzywych, pokazujących zależność między ekwiwalentną gęstością danej struktury agregatu, a jej charakterystycznym wymiarem. Krzywe te posłużyły następnie do wyznaczenia masy, jaka jest wydzielana podczas pracy silnika diesla, w oparciu o rozkład liczbowy otrzymany eksperymentalnie przy użyciu silnika diesla (*Mercedes-Benz 616.912 240D*, 1982 rok).

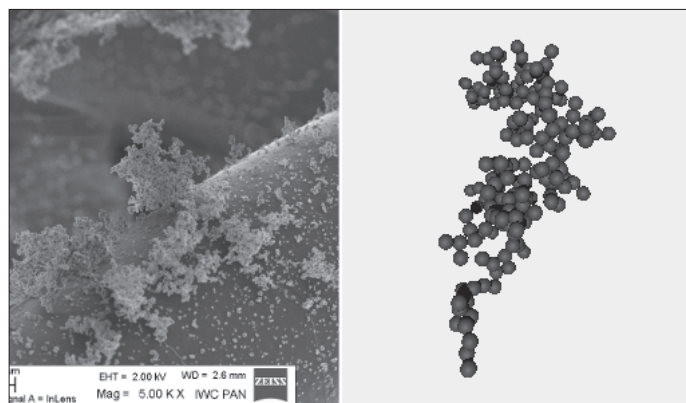
### Metoda generowania agregatów

Według definicji stosowanej w geometrii fraktalnej agregaty nie są obiektami fraktalnymi. Ponieważ jednak struktura agregatu spełnia ważną relację pomiędzy liczbą cząstek pierwotnych agregatu, a jego charakterystycznym promieniem podniesionym do potęgi wymiaru fraktalnego to agregaty określa się mianem agregatów fraktalo-podobnych. Wymiar fraktalny agregatu o danej strukturze wylicza się z zależności

$$N = k(R_{hyd}/R)^{D_f} \quad (1)$$

Wykorzystując koncepcję algorytmu przedstawionego w pracy [Witten i Sander, 1981] wygenerowano różne struktury agregatów charakteryzowane następującymi wymiarami fraktalnymi:  $D_f = 1,3; 1,6; 1,8; 2,0; 2,2$  dla liczby cząstek pierwotnych  $N = 20, 50$  oraz 100. Dobrany przedział wymiaru fraktalnego wynikał z różnorodności struktur agregatów, które powstają w zależności od użytego paliwa w silniku diesla [Penconek i in., 2013]. Agregaty zostały wygenerowane za pomocą

zmodyfikowanego algorytmu opartego na agregacji cząstek w reżimie dyfuzyjnym DLA (*Diffusion Limited Aggregation*). Przykład agregatu wygenerowanego numerycznie pokazano na rys. 1.



Rys. 1. Po lewej: rzeczywisty agregat DEP powstały w silniku diesla (agregaty zdeponowane na włóknie tkaniny filtracyjnej) – zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego. Po prawej: agregat wygenerowany numerycznie

Szybkość powstawania agregatów w tym reżimie jest określona przez charakterystyczny czas dyfuzji, jaki cząstka potrzebuje na przebycie drogi do powstającej struktury agregatu. Czas dyfuzji jest większy, niż czas reakcji potrzebny na wytworzenie wiązania między cząstkami.

Procedura generowania agregatów opiera się na następującej zasadzie: do cząstki znajdującej się w środku układu współrzędnych są doczepiane kolejne cząstki pierwotne, generowane w zadanej odległości. Ruch tych cząstek opisany jest równaniami *Brownian dynamics* dla pojedynczej cząstki sferycznej [Balazy i Podgórski, 2007]. Odległość z jakiej doczepiane są cząstki pierwotne determinuje wymiar fraktalny powstającego agregatu. Gdy odległość między losowo wygenerowaną cząstką pierwotną a cząstką umieszczoną w środku układu współrzędnych jest mała, tworzone są agregaty o upakowanej strukturze. Gęstość pojedynczej cząstki pierwotnej w agregacie  $\rho = 2100 \text{ kg/m}^3$ , a jej średnica wynosi 50 nm.

Do obliczenia średniej wartości ekwiwalentnej gęstości populacji agregatów o danym wymiarze fraktalnym oraz liczbie cząstek pierwotnych w strukturze wygenerowanych numerycznie zastosowano następującą zależność:

$$\rho_{ekw} = m/V_{hyd} \quad (2)$$

gdzie:

$V_{hyd}$  – objętość ekwiwalentnej sfery doznającej takiego samego oporu hydrodynamicznego jak dany agregat [ $\text{m}^3$ ],

$m$  – masa agregatu wyznaczona z pomnożenia liczby cząstek w danym agregacie przez masę cząstki pierwotnej [kg]

Objętość ekwiwalentnej sfery  $V_{hyd}$  została wyznaczona z zależności o promień hydrodynamiczny danego agregatu:

$$R_{hyd}^2 = \frac{RN}{1 + \frac{R}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{\Delta r_{ij}}} \quad (3)$$

gdzie:

$N$  – liczba cząstek pierwotnych w agregacie,

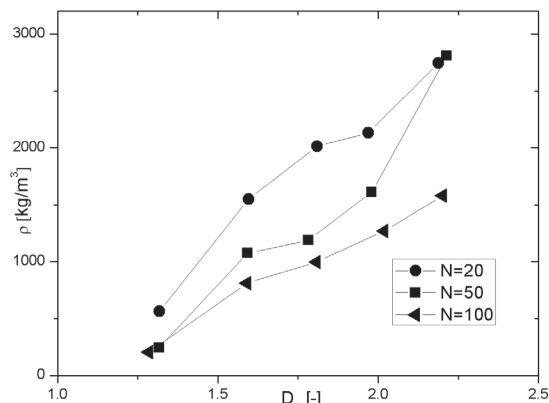
$R$  – promień cząstki pierwotnej [m].

Odległość między cząstkami pierwotnymi w agregacie obliczono z zależności:

$$\Delta r_{ij} = |r_i - r_j| \quad (4)$$

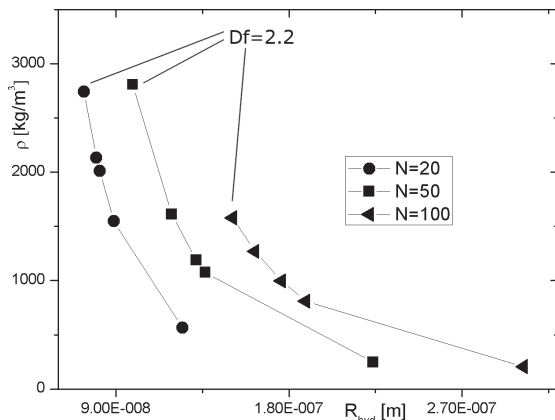
### Wyniki obliczeń

Wpływ wymiaru fraktalnego na wartość ekwiwalentnej gęstości agregatu pokazano na rys. 2. Widać, że wraz ze zmniejszaniem się wymiaru fraktalnego agregatu również maleje gęstość ekwiwalentna. Jest to spowodowane tym, że większość cząstek pierwotnych, w bardziej kompaktowych agregatach (większy wymiar fraktalny), skupia się bliżej środka masy, co powoduje, że więcej masy znajduje się w mniejszej objętości.



Rys. 2. Zależność gęstości ekwiwalentnej od wymiaru fraktalnego agregatu

Wykreślając zależność ekwiwalentnej gęstości od promienia hydrodynamicznego agregatu (Rys. 3) można zaobserwować, że większa gęstość odpowiada mniejszemu promieniowi hydrodynamicznemu. Zauważalny jest również spadek wartości gęstości wraz ze wzrostem liczby cząstek pierwotnych w agregacie dla tego samego wymiaru fraktalnego.



Rys. 3. Zależność gęstości od promienia hydrodynamicznego agregatu. Bardziej kompaktowa struktura odpowiada większej gęstości. Na wykresie zaznaczono położenie największego wymiaru fraktalnego agregatu

**Rozkład liczbowy cząstek** w funkcji średnicy danej cząstki otrzymany za pomocą aparatury FAPES (*Fast Aerosol Particle Emission Spectrometer*) przedstawiono na rys. 4. Opis metodyki pomiaru opisano w pracy w [Penconek i in., 2013]

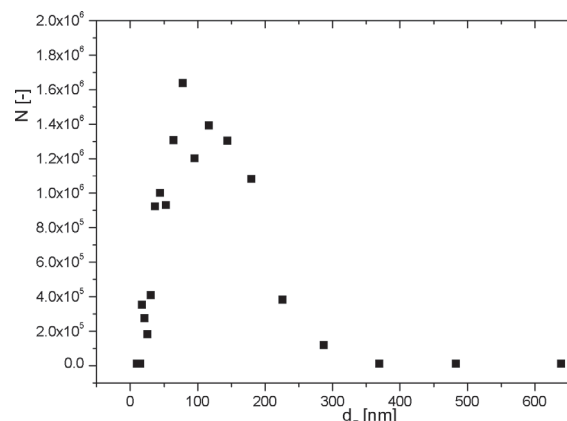
Rozkład liczbowy uwzględnia agregaty, które mają  $R_{hyd}$  większy niż rozmiar pojedynczej cząstki pierwotnej. W związku z tym rozkład masowy dla tych cząstek jest liczony za pomocą gęstości pojedynczej cząstki.

**Rozkład masowy agregatów** (Rys. 5) wyliczono na podstawie zależności gęstości ekwiwalentnej od promienia hydrodynamicznego dla danego wymiaru fraktalnego oraz rozkładu liczbowego cząstek w funkcji średnicy danej cząstki (Rys. 4) korzystając z zależności:

$$M = N_{agg} \rho_{ekw} \frac{4}{3} \pi R_{hyd}^3 \quad (5)$$

gdzie:

$N_{agg}$  – liczba agregatów z rozkładu liczbowego.

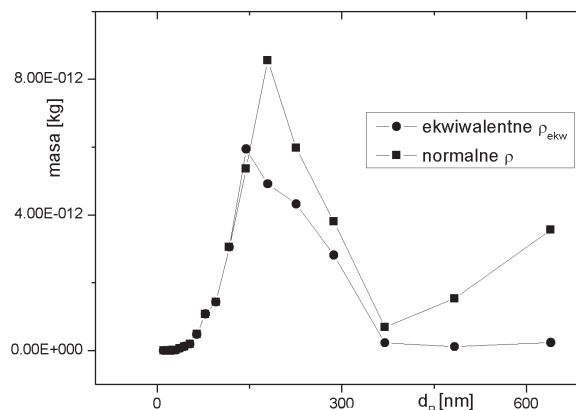


Rys. 4. Rozkład liczbowy otrzymany za pomocą aparatury FAPES (*Fast Aerosol Particle Emission Spectrometer*)

W celu obliczenia masy danej frakcji cząstek dobrano  $R_{hyd}$  agregatu odpowiadający rozmiarowi danej frakcji cząstek i odpowiadającą temu promieniowi hydrodynamicznemu wartość gęstości efektywnej.

Wyniki uzyskane z porównania rozkładu masowego liczonego przy użyciu gęstości ekwiwalentnej z rozkładem otrzymanym za pomocą gęstości masy, jaka byłaby zakumulowana w objętości o kształcie sfery (przy danej średnicy) przedstawiono na rys. 5.

Rozkład masowy liczony za pomocą średnicy cząstki sferycznej, którą aproksymowany jest dany agregat o dowolnym wymiarze fraktalnym jest nieprecyzyjny.



Rys. 5. Rozkład masowy otrzymany za pomocą wyliczonej ekwiwalentnej gęstości

### Wnioski

Uzyskane wyniki wskazują na silną zależność gęstości agregatu od wymiaru fraktalnego.

Prowadzić to może do trudności w dokładnym wyznaczeniu rozkładu masowego agregatów emitowanych np. z silnika diesla, gdy bazuje się jedynie na rozkładzie liczbowym.

### LITERATURA

Bałazy A., Podgórski A., 2007. Deposition efficiency of fractal-like aggregates in fibrous filters calculated using Brownian dynamics method. *J. Colloid Interface Sci.*, **311**, 323–337. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.03.008

Park J., Yoon J., Song S., Chun K.M., 2010. Analysis of fractal particles from diesel exhaust using a scanning- mobility particle sizer and laser-induced incandescence. *J. Aerosol Sci.*, **41**, 531-540. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2010.03.003

Penconek A., Drażyk P., Moskal A., 2013. Penetration of diesel exhaust particles through commercially available dust half masks. *Ann. Occup. Hyg.*, **57**, 360-373. DOI: 10.1093/annhyg/mes074

Witten T.A., Jr., Sander L.M., 1981. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1400-1403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.47.1400