

УДК 532.529.6

НУКЛЕАЦИЯ И КОНДЕНСАЦИЯ АЭРОЗОЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СВОБОДНОЙ ТУРБУЛЕНТНОЙ СТРУЕ

А.К. Гильфанов, Ш.Х. Зарипов, В. Кох

Аннотация

Реализована математическая модель нуклеации и конденсации аэрозольных наночастиц в свободной турбулентной струе. Модель основана на численном решении общего уравнения динамики аэрозоля методом моментов и осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье–Стокса. Приведены результаты численных расчетов, показывающие влияние использования различных значений внешней температуры и формул для давления насыщения пара на характеристики аэрозоля, формируемого в струе.

Ключевые слова: нуклеация, конденсация, свободная турбулентная струя, метод моментов.

1. Введение

Формирование аэрозольных наночастиц в турбулентной струе встречается в различных природных и технологических процессах. В основе образования частиц лежит фазовый переход вещества из газообразного состояния в капли, возникающий в результате пересыщения пара вследствие каких-либо физических или химических явлений. В частности, в турбулентном потоке такое состояние может достигаться из-за смешения горячего насыщенного пара и более холодного воздуха, в результате чего происходит интенсивная нуклеация капель и дальнейший их рост вследствие конденсации [4]. Математическое моделирование процесса нуклеации затруднено в силу нелинейной природы функции скорости нуклеации, которая приводит к сильной чувствительности результатов к используемым аппроксимациям зависимостей различных свойств пара от температуры: давления насыщения, плотности, поверхностного натяжения. Кроме того, незначительное изменение внешней температуры может приводить к изменению скорости нуклеации на порядки. Целями настоящей работы является исследование возможностей применения математического моделирования нуклеации и конденсации частиц диоктилсебагината (DEHS), применяемого в аэрозольных реакторах для генерирования аэрозолей [3]. В частности, предметом интереса является чувствительность модели к использованию различных формул давления насыщения пара и значений температуры окружающей среды.

2. Постановка задачи

Смесь воздуха и пара DEHS, насыщенного при температуре $T_0 = 453\text{K}$, подается со скоростью $U_0 = 45\text{ м/с}$ из замкнутого объема через небольшое отверстие диаметра $d = 1\text{ мм}$ в камеру с кубической формы со стороной 40 см (рис. 1). Стенки канала, через который подается пар, предполагаются нагретыми до той же температуры во избежание потерь на стенках вследствие конденсации. Температура воздуха в камере T_a значительно меньше температуры насыщения. На расстоянии

нескольких диаметров от отверстия в зоне смешения с холодным воздухом происходит сильное пересыщение пара и интенсивная нуклеация капель наноразмера. В дальнейшем в турбулентной струе капли растут в размере вследствие конденсации и коагуляции. Явлением коагуляции в настоящей работе пренебрегается, так как основной интерес состоит в исследовании нуклеации и конденсации в данных условиях.

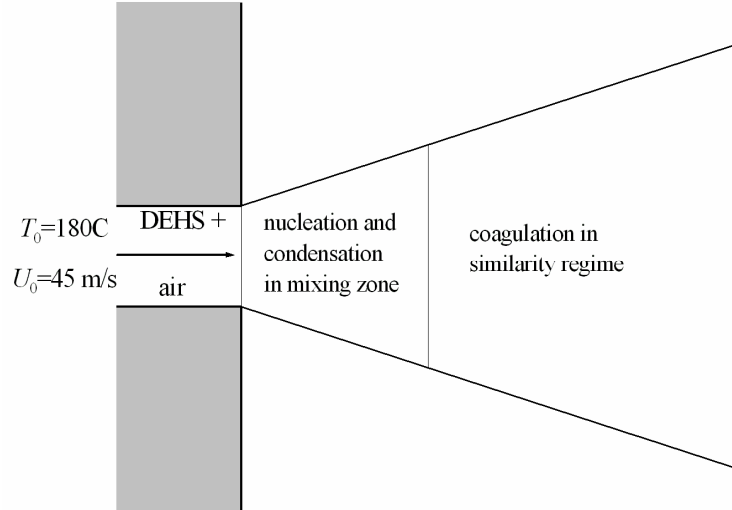


Рис. 1. Схема формирования частиц в свободной турбулентной струе

3. Математическая модель

Для моделирования течения аэрозоля используется эйлеров-эйлеров подход. В найденном поле течения несущей среды решается уравнение динамики аэрозольных частиц.

Несущая среда в приближении стационарного вязкого течения сжимаемой неизотермической жидкости описывается осредненными по Рейнольдсу уравнениями Навье–Стокса. В качестве модели турбулентности выбрана стандартная $k - \epsilon$ модель. Уравнения записываются в цилиндрической системе координат с учетом осевой симметрии поля течения. Замыкает систему уравнение состояния идеального газа.

В потоке несущей среды динамика функции распределения частиц по размерам $n(v, t)$ описывается уравнением [1]

$$\frac{\partial \rho n(v, t)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{u} n(v, t)) + \rho \frac{\partial G n(v, t)}{\partial v} = \nabla \cdot (D \nabla n(v, t)) + \rho I(v^*) \delta(v - v^*). \quad (1)$$

Второй член в левой части описывает перенос частиц вследствие конвекции в предположении отсутствия инерции. Третий член в левой части учитывает конденсационный рост со скоростью изменения объема частицы $G(v)$. Первый член в правой части представляет диффузионный перенос частиц с коэффициентом диффузии D . Второй член в правой части описывает скорость I появления частиц критического размера v^* вследствие нуклеации.

Для учета фазового перехода в результате нуклеации и конденсации добавляется уравнение динамики концентрации $n_1(t)$ мономера конденсируемого пара [6]

$$\frac{\partial \rho n_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{u} n_1) = \nabla \cdot (D \nabla n_1) - \rho I(v^*) k^* - \rho \int_0^\infty \frac{G(v)}{v_1} n(v, t) dt, \quad (2)$$

где v_1 – объем мономера, k^* – число молекул пара в кластере критического размера v^* ($k^* = v^*/v$).

Для решения уравнения (1) используется метод моментов [5]. Для функции распределения частиц по размерам $n(v, t)$ момент порядка k имеет вид

$$M_k = \int_0^\infty v^k n(v, t) dv. \quad (3)$$

Моменты характеризуют различные интегральные характеристики распределения $n(v, t)$: M_0 – общая концентрация частиц, M_1 – объемная доля частиц. Умножив (1) на объем v^k и проинтегрировав по всевозможным объемам, получим уравнение динамики для момента M_k

$$\frac{\partial \rho M_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{u} M_k) = \nabla \cdot (D \nabla M_k) + \rho S_{M_k}. \quad (4)$$

где S_{M_k} – источниковый член, учитывающий нуклеацию и конденсацию. В общем случае коэффициент диффузии D представляется как сумма коэффициентов молекулярной диффузии D_m и турбулентной диффузии D_t ($D_t = \mu_t / Sc_t$, μ_t – турбулентная вязкость, Sc_t – турбулентное число Шмидта). Однако в турбулентном потоке D_t значительно выше D_m , поэтому молекулярной диффузией пренебрегается.

В предположении логнормальной функции распределения $n(v, t)$ задача (4) может быть сведена к решению уравнений для первых трех моментов. В этом случае концентрация частиц объема v определяется как

$$n(v) = \frac{N}{3\sqrt{2}v \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{\ln^2(v/v_g)}{18 \ln^2 \sigma_g}\right), \quad (5)$$

где N – общая концентрация частиц, v_g – среднее геометрическое объема частиц, σ_g – стандартное геометрическое отклонение. Значения параметров выражаются через первые три момента

$$v_g = \frac{M_1^2}{M_0^{1.5} M_2^{0.5}}, \quad S_p = \frac{M_0 M_2}{M_1^2}, \quad \ln^2 \sigma_g = \frac{1}{9} \ln S_p, \quad (6)$$

где S_p – индекс полидисперсности. Момент произвольного порядка может быть выражен через момент нулевого или первого порядка

$$M_k = M_0 \bar{v}^k S_p^{k^2/2 - k/2} = M_1 \bar{v}^{k-1} S_p^{k^2/2 - k/2}, \quad (7)$$

где $\bar{v} = M_1/M_0$ – средний объем частиц.

Для учета нуклеации и конденсации необходимо вывести выражения для источниковых членов в (4). Формула скорости нуклеации частиц согласно классической теории вместе с дополнительным множителем, предложенным в [2], имеет вид

$$I = \frac{n_1^2 v_1}{S} \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m_1}} \exp\left(\frac{\sqrt[3]{36\pi v_1^2 \sigma}}{k_B T} - \frac{\pi \sigma d_c^2}{3k_B T}\right), \quad (8)$$

где S – степень пересыщения пара, σ – поверхностное натяжение образующихся капель, m_1 – масса одной молекулы конденсируемого вещества, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Выражение (8) определяет скорость появления частиц критического диаметра

$$d_c = \frac{4\sigma v_1}{k_B T \ln S}, \quad (9)$$

Источниковые члены, учитывающие нуклеацию, должны быть записаны для концентрации мономера и всех трех моментов

$$\frac{dn_1}{dt} = -Ik^*, \quad \frac{dM_0}{dt} = I, \quad \frac{dM_1}{dt} = Iv^*, \quad \frac{dM_2}{dt} = I(v^*)^2. \quad (10)$$

Для использования функции (8) необходимо задать зависимости свойств пара от температуры

$$\sigma = (52.07 - 0.0751T)/1000, \quad \rho_p = 1123.4 - 0.7092T. \quad (11)$$

Зависимость давления насыщения $P_s(T)$ от температуры для DEHS задавалась с помощью двух формул, предложенных в отделении аэрозольных исследований и аналитической химии Института токсикологии и экспериментальной медицины им. Д. Фраунхофера (Ганновер, Германия),

$$\log_{10} P_s = 15.3487 - 7230.347/(T + 51.865), \quad (12)$$

$$\log_{10} P_s = 10.371 - 3276.8155/(T - 91.4724). \quad (13)$$

Заметим, что зависимости для величин σ , ρ_p , P_s найдены эмпирически.

В свободномолекулярном режиме скорость изменения объема частицы в результате конденсации имеет вид [5]

$$G_{fm} = \frac{dv}{dt} = B_1 v^{2/3} (S - 1), \quad (14)$$

где $B_1 = (36\pi)^{1/3} v_1 n_s \sqrt{k_B T / 2\pi m_1}$, n_s – концентрация мономера в состоянии насыщения.

В режиме сплошной среды скорость изменения объема частицы записывается в форме

$$G_c = \frac{dv}{dt} = B_2 v^{1/3} (S - 1), \quad (15)$$

где $B_2 = (48\pi^2)^{1/3} \lambda v_1 n_s \sqrt{8k_B T / \pi m_1} / 3$, λ – длина свободного пробега молекулы воздуха. Источниковые члены, учитывающие конденсацию, должны быть записаны для концентрации мономера, объемной доли и второго момента

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{\eta}{v_1} (S - 1) M_0, \quad \frac{dM_1}{dt} = \eta (S - 1) M_0, \quad \frac{dM_2}{dt} = 2\epsilon (S - 1) M_1. \quad (16)$$

Коэффициенты пропорциональности η , ϵ учитывают полный спектр размеров частиц и находятся как гармоническое среднее

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_{fm}} + \frac{1}{\eta_c}, \quad \frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_{fm}} + \frac{1}{\epsilon_c}, \quad (17)$$

$$\eta_{fm} = B_1 \bar{v}^{2/3} S_p^{-1/9}, \quad \eta_c = B_2 \bar{v}^{1/3} S_p^{-1/9}, \quad (18)$$

$$\epsilon_{fm} = B_1 \bar{v}^{2/3} S_p^{5/9}, \quad \epsilon_c = B_2 \bar{v}^{1/3} S_p^{2/9}. \quad (19)$$

4. Результаты

Представленная математическая модель реализована с помощью программы Fluent. С учетом осевой симметрии выбрана прямоугольная расчетная область. Диаметр выходного отверстия $d = 0.001$ м, длина области $400d = 0.4$ м, высота $100d = 0.1$ м. Использована структурированная расчетная сетка 832×316 . Граничные условия для поля течения выбирались в соответствии со значениями, выбранными в экспериментах [3] (рис. 1). При данных параметрах число Рейнольдса $Re = 2500$. В выходном сечении отверстия известна концентрация пара, находящегося в состоянии насыщения при температуре $T_0 = 453$ К. Уравнения для моментов решались с помощью User-defined scalars (UDS) и User-defined functions (UDF). При расчетах использованы схемы второго (second-order upwind) и третьего (MUSCLE) порядков.

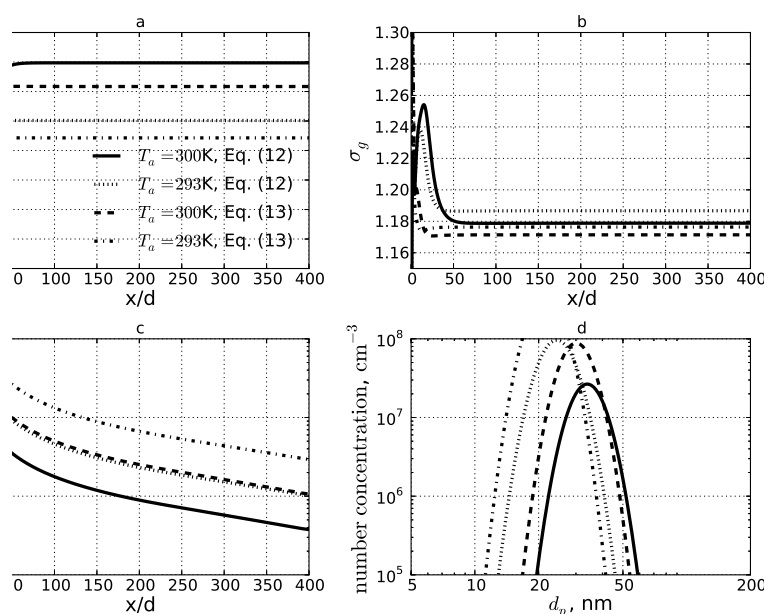


Рис. 2. Зависимости среднего геометрического диаметра (а), стандартного геометрического отклонения (б), общей концентрации (с) от безразмерной осевой координаты на оси симметрии. График функции распределения частиц по размерам в точке $(400d, 0)$ (д).

Результаты расчетов модели для формул давления насыщения (12), (13) и двух значений температуры внешней среды (293 и 300К) представлены на рис. 2. Как можно видеть, результаты достаточно чувствительны к изменению данных параметров. При температуре 300К достигаются максимальные степени пересыщения 27000 (формула (12)) и 54000 (формула (13)), и вследствие нуклеации и конденсации формируется аэрозоль со средним геометрическим диаметром $d_g = 35$ нм и 31 нм соответственно. При температуре 293К степень пересыщения достигается гораздо выше: 63000 и 160000. Это обуславливает более высокую концентрацию аэрозоля, образованного в результате нуклеации и меньший конденсационный рост. Значение параметра d_g оказывается равным 25 и 22 нм для формул (12) и (13) соответственно. Концентрация аэрозоля, определяемая скоростью нуклеации, в струе

уменьшается только в результате эффекта разбавления, и для разных условий оказывается различной. Значение среднего геометрического отклонения σ_g получается одинаковым и примерно равным 1.18, что соответствует монодисперсному аэрозолю. Таким образом, использование модели, включающей нуклеацию и конденсацию, приводит к монодисперсному аэрозолю. В зависимости от применяемой эмпирической формулы и значения температуры среды характеристики аэрозоля могут получаться существенно отличающимися.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 12-01-00333-а, 12-07-00007-а).

Summary

A.K. Gilfanov, S.K. Zaripov, W. Koch Nucleation and condensation of aerosol nanoparticles in a free turbulent jet.

The mathematical model of nucleation and condensation of aerosol nanoparticles in a free turbulent jet is realized. The model is based on the numerical solution of the general dynamics equation by a moment method and the Reynolds-averaged Navier-Stokes equations. The results of calculations that show the influence of the use of different ambient temperatures and approximations of vapor saturation pressure curve on aerosol characteristics are presented. **Key words:** nucleation, condensation, free turbulent jet, method of moments.

Литература

1. *Friedlander S.K.* Smoke, dust, and haze. Fundamentals of aerosol dynamics. Oxford University Press. – 2000.
2. *Girshick S.L., Chiu, C.-P.* Kinetic nucleation theory: A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor // J. Chem. Phys. – 1990. – V.93. – P. 1273-1277.
3. *Koch W., Lodding H., Pohlmann G.* A reference aerosol generator based on Brownian coagulation in a continuously fed well stirred tank reactor // J. Aerosol Sci. – 2012. – V.49. – P.1–8.
4. *Lesniewski T.K., Friedlander S.K.* Particle nucleation and growth in a free turbulent jet. // Proceedings of the Royal Society. – 1998. – A454. – P. 2477–2504.
5. *Pratsinis S.E.* Simultaneous nucleation, condensation, and coagulation in aerosol reactor // J. Coll. Interface Sci. – 1988. – V.124. – P.416–427.
6. *Upadhyay R.R., Ezekoye O.A.* Evaluation of the 1-point quadrature approximation in QMOM for combined aerosol growth laws. // J. Aerosol Sci. – 2003. – V. 34. – P. 1665–1683.

Сведения о каждом из авторов статьи

Гильфанов Артур Камилевич – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры моделирования экологических систем Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *artur.gilfanov@kpfu.ru*

Зарипов Шамиль Хузеевич – докт. физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой моделирования экологических систем Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *shamil.zaripov@kpfu.ru*

Кох Вольфганг – доктор наук, профессор, директор Департамента аэрозольных исследований и аналитической химии Института токсикологии и экспериментальной медицины им. Д. Фраунхофера (Ганновер, Германия).

E-mail: *wolfgang.koch@item.fraunhofer.de*