

01;03

Моделирование работы ламинарной диффузионной камеры для исследования гомогенной нуклеации. I

© А.А. Бринь, С.П. Фисенко

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Белоруссии,
220728 Минск, Белоруссия
e-mail: fsp@hmti.ac.by

(Поступило в Редакцию 20 апреля 2005 г.)

Предложена новая математическая модель работы ламинарной диффузионной камеры, которая включает в себя гомогенное образование и рост частиц новой фазы. Проведено качественное исследование модели. Показано, что при численном моделировании важно корректно учитывать концентрационные и температурные зависимости коэффициентов переноса в парогазовой смеси. Найдены границы применимости предыдущих математических моделей ламинарной диффузионной камеры.

PACS: 02.70.-c, 45.15.-x

Введение

Для экспериментального изучения нуклеации в парогазовых смесях существует несколько типов устройств, большинство из которых — вариации нескольких базовых приборов. До недавнего времени экспериментальное изучение скорости гомогенной нуклеации проводилось при помощи камеры Вильсона и ее модификаций, а также диффузионной камеры. Важно отметить, что при этом диапазоны скоростей нуклеации, изучаемых с помощью данных устройств не перекрываются. Диффузионная камера применяется для измерения небольших скоростей нуклеации (порядка 10^6 cluster/m³) в стационарном режиме; камера Вильсона, использующая адиабатическое расширение парогазовой смеси, обычно предназначается для измерения скоростей нуклеации на много порядков больше, чем в диффузионной камере. Важно, что при этом камера Вильсона и ее модификации работают в нестационарном режиме.

Диапазон скоростей нуклеации, доступных в ламинарной диффузионной камере (ЛДК) при ее работе в стационарном режиме, как раз и заполняет брешь между диапазонами этих двух устройств [1–6]. Схематически ламинарная диффузионная камера показана на рис. 1.

Физическая идея работы ЛДК состоит в том, что горячая парогазовая смесь с достаточно высоким содержанием пара входит в вертикальную цилиндрическую камеру с холодными стенками, на которых предварительно образовалась тонкая пленка сконденсировавшейся из пара жидкости. При этом одновременно в радиальном направлении идут процессы диффузии пара и теплопроводности. Как правило, состав смеси подбирается таким образом, чтобы число Льюиса Le было больше единицы. Так как плотность насыщенных паров экспоненциально зависит от температуры, то даже небольшое охлаждение смеси при небольшом уменьшении плотности пара ведет к появлению метастабильной пересыщенной среды в центральной части канала. В случае достаточно большого пересыщения происходит гомогенная нуклеация

и последующий рост частиц новой фазы. Оптическая регистрация числа частиц новой фазы позволяет определять зависимость скорости нуклеации от многих параметров ЛДК.

Одним из важных параметров ЛДК является газ-носитель. В работе [2] для своих исследований авторы в роли газа-носителя выбирали целый ряд газов. Были проведены эксперименты с водородом, гелием, аргоном и азотом. В качестве пара использовался 1-пропанол (C_3H_8O), так как для него известны теплофизические данные в широком диапазоне температур и давлений. В работе [3] было установлено, что в ЛДК скорость нуклеации паров пропанола в аргоне выше, чем скорость

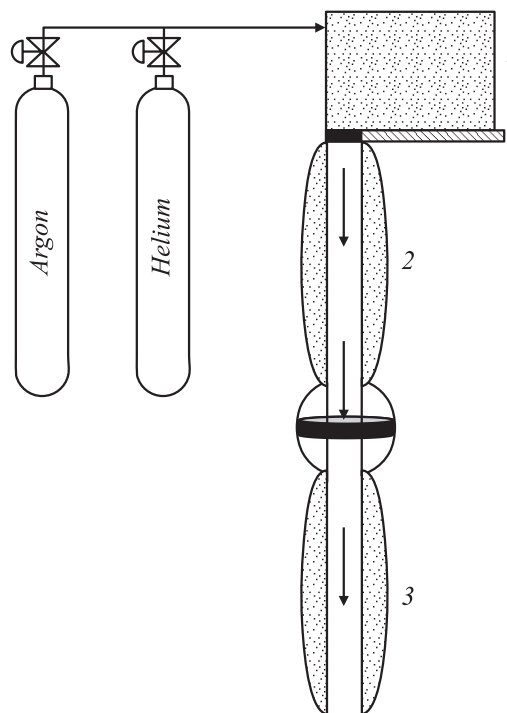


Рис. 1. Схема ламинарной диффузионной камеры. 1 — сатуратор; 2 — подогреватель; 3 — нуклеационная камера.

нуклеации пропанола в смеси с гелием при одних и тех же тепловых условиях и расходах газа. Другими словами, экспериментально обнаружено, что газ-носитель влияет на кинетику нуклеации. Этот результат противоречит классической теории кинетики нуклеации. Одной из целей нашей работы является разрешение этого противоречия за счет включения в рассмотрение не только процессов тепло- и массообмена, но и процессов, связанных с ростом и движением кластеров и частиц новой фазы. Эти процессы, как известно, зависят от природы газа-носителя.

В работе [4] проведено измерение скоростей гомогенной нуклеации в ламинарной диффузионной камере. Исследования проводились с высшими n -спиртами (например, n -бутанол), а в роли газа-носителя использовался гелий. Разница расчетов и экспериментальных данных составляет три порядка. В работе [5] отмечено, что в зоне измерения для 90% частиц их радиусы лежат в диапазоне $1-5 \mu\text{m}$.

Заметим, что при исследовании нуклеации для сравнения теории и эксперимента большую роль играют расчетные данные о полях температуры и пересыщения. Ниже для их расчета мы используем разработанную нами математическую модель процессов переноса в газовой фазе и одновременного роста частиц новой фазы [7] в ЛДК. Статья организована следующим образом: в первом разделе представлена математическая модель, во втором изложены результаты качественного исследования этой математической модели. Во второй части работы описаны результаты численного исследования, частично представленного в [8].

1. Математическая модель

В ламинарной диффузионной камере поток смеси пара и газа-носителя организован таким образом, что он является ламинарным. Профиль скорости $u(r)$ при входе в камеру имеет вид

$$u(r) = 2u_0 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right],$$

где u_0 — средняя по сечению скорость потока, R — радиус канала.

Уравнение для поля температуры парогазовой смеси представляет собой уравнение конвективной теплопроводности с источником

$$u(r, z) \frac{\partial T(r, z)}{\partial z} = \frac{1}{\rho_m c_m} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda(r, z) r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + I_T [n(r, z) - n_s(T(r, z))], \quad (1)$$

где $\lambda(r, z)$, ρ_m и c_m — коэффициент теплопроводности, плотность и теплоемкость смеси газа-носителя и пара соответственно, r и z — радиальная и осевая координаты, $I_T [n(r, z) - n_s(T(r, z))]$ — тепловой источник, связанный с выделением скрытой теплоты фазового перехода при росте капель, $n_s(T)$ — плотность насыщенного пара при температуре T .

Уравнение конвективной диффузии с источником описывает поле числовой плотности пара $n(r, z)$ в камере

$$u(r) \frac{\partial n(r, z)}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D(T(r, z)) r \frac{\partial n}{\partial r} \right) + I_n(r, z) [n(r, z) - n_s(T(r, z))], \quad (2)$$

где $D(T(r, z))$ — бинарный коэффициент диффузии пара, зависящий от температуры, $I_n(r, z) [n(r, z) - n_s(T(r, z))]$ — сток, описывающий конденсацию пара на каплях. Оценки показывают, что вклад процесса термодиффузии весьма мал для современных ЛДК. Поэтому мы пренебрегаем сопряженными процессами переноса в уравнениях (1)–(2).

Так как по стенке ЛДК стекает тонкий слой сконденсировавшейся жидкости, то граничные условия для пара на стенке имеют вид

$$T(R, z) = T_w \quad \text{и} \quad n(R, z) = n_s(T_w), \quad (3)$$

где T_w — температура холодной стенки. В центре потока мы имеем два стандартных условия

$$\frac{\partial T(0, z)}{\partial r} = \frac{\partial n(0, z)}{\partial r} = 0. \quad (4)$$

В уравнении (2) интегральный член I_n равен:

$$I_n(r, z) = \frac{4\pi\rho_1}{m} \int_0^z N_d(z_0, r) R_d^2(z, z_0, r) L(R_d(z, z_0, r)) dz_0, \quad (5)$$

где m — масса молекулы пары, ρ_1 — плотность жидкого пропанола, $R_d(z, z_0, r)$ и $N_d(z_0, r)$ — радиус и плотность числа капель, образованных на интервале $(z_0, z_0 + dz_0)$. Таким образом, размерность величины $N_d(z_0, r)$ равна обратной четвертой степени длины. В дальнейшем мы считаем, что траектории частиц являются прямыми линиями, параллельными оси конденсора.

Функция $L(R_d)$ имеет интерполяционный характер и зависит от числа Кнудсена $\text{Kn} = \lambda_d/R_d$, где λ_d — средняя длина свободного пробега молекул пара, описывает изотермический массоперенос для различных режимов роста капель. Она точно описывает рост капель в свободномолекулярном и диффузионном режимах роста [9]

$$L(R_d) = \frac{Dm}{\rho_1 R_d} \left(\frac{1}{1 + (D/R_d) \sqrt{2\pi m/kT}} \right),$$

где k — постоянная Больцмана. При расчетах учитывается температурная и концентрационная зависимость коэффициента диффузии D .

Для плотности числа кластеров в единице объема $N_d(z, r)$ мы имеем стационарное уравнение неразрывности с источником

$$\frac{\partial N_d(z, r)}{\partial z} = \frac{J(z, r)}{u(z, r)}, \quad (6)$$

где $J(z, r)$ — локальная скорость нуклеации.

Для описания роста капель в пересыщенном паре мы используем следующее уравнение [9]:

$$\frac{\partial R_d(z, r)}{\partial z} = L(R_d(z, r)) \frac{n(r, z) - n_s(T(r, z))}{u(z, r)}. \quad (7)$$

В уравнении (1) интегральный член I_t равен:

$$I_t = UI_n / (\rho_m c_m + N_d 4\pi R_d^3 \rho c_d / 3), \quad (8)$$

где U — скрытая теплота фазового перехода на одну молекулу пара и c_d — удельная теплоемкость капли.

Начальными условиями для парогазовой смеси являются однородные распределения плотности и температуры пара на входе в камеру

$$T(0, r) = T_c \text{ и } n(0, r) = n_s(T_s), \quad (9)$$

где T_s — температура „сатуратора“ ЛДК и T_c — температура парогазовой смеси на входе в ЛДК [2]. Прежде чем переходить к численным расчетам, сделаем качественные оценки [10].

2. Качественные оценки

Для получения качественных оценок полей температуры и плотности пара в конденсоре ЛДК приближенно проинтегрируем приведенные выше уравнения тепло-массообмена, используя метод Галеркина [11]. С учетом цилиндрической симметрии рассматриваемой задачи в качестве базисной функции выбрана функция Бесселя нулевого порядка. Далее для получения оценок будем использовать только два первых члена из разложения полей температуры и плотности в ряды по собственным значениям функций Бесселя.

В этом случае поле температуры в камере приближенно описывается выражением

$$T(r, z) = At(z)J_0(b_1 r/R) + T_w, \quad (10)$$

где $At(z)$ — неизвестная функция, которая будет определена ниже; соответственно поле плотности пара описывается аналогичным выражением с неизвестной функцией $An(z)$:

$$n(r, z) = An(z)J_0(b_1 r/R) + n_s(T_w), \quad (11)$$

где b_1 — наименьший положительный корень уравнения $J_0(b_1) = 0$.

Таким образом, мы раскладываем поле температуры $T(r, z)$ и поле плотности пара $n(r, z)$ в ряд по собственным функциям радиальной части лапласиана, ограничиваясь двумя членами. Важно, что при использовании выражений (10)–(11) граничные условия (3)–(4) выполняются точно.

Подставив (10)–(11) в уравнения (2)–(3), умножив все члены уравнения на $J_0(b_1 r/R)$ и проинтегрировав от 0 до R , после простых преобразований получим

два дифференциальных уравнения для функций $An(z)$ и $At(z)$

$$2u_0 k_1 \partial_z An(z) = -k_r An(z),$$

$$2u_0 k_1 \partial_z At(z) = -kt_r At(z).$$

Решение первого дифференциального уравнения имеет вид

$$An(z) = An_0 \exp\left[-\frac{z}{2u_0} \frac{k_r}{k_1}\right],$$

где $An_0 = n_s(T_s) - n_s(T_w)$ и введены обозначения

$$k_r = \int_0^R r [1 - (r/R)^2] J_0^2(b_1 r/R) dr = 0.107R^2,$$

и

$$kt_r = \frac{b_1^2}{R^2} \int_0^R r D(T(r)) J_1^2(b_1 r/R) dr.$$

Соответственно решение уравнения для $At(z)$ имеет вид

$$At(z) = At_0 \exp\left[-\frac{z}{u_0} \frac{kt_r}{2k_1}\right],$$

где $At_0 = T_c - T_w$ и введены обозначения:

$$kt_r = \frac{b_1^2}{R^2} \int_0^R r \frac{\lambda(T(r)) J_1^2(b_1 r/R)}{\rho(T(r)) c(T(r))} dr.$$

Экспоненциальный характер изменения температуры и плотности пара, выявленный в полученных выше формулах, объясняет многие особенности работы ламинарной диффузионной камеры.

Удобно ввести характерную длину релаксации поля температуры l_t , которая прямо пропорциональна квадрату радиуса камеры и скорости потока и обратно пропорциональна теплопроводности смеси

$$l_t = \frac{2u_0 k_1}{kt_r} \approx \frac{2u_0 R^2 \rho c}{\lambda(T_w) b_1^2} 0.8,$$

и характерную длину релаксации поля плотности l_v

$$l_v = \frac{2u_0 k_1}{k_r} \approx \frac{2u_0 R^2}{D(T_w) b_1^2} 0.8.$$

Легко показать, что для гелиевой смеси $l_v \gg l_t$, что связано с высокой теплопроводностью гелия. Расчет показывает, что для смеси аргон–пропанол $l_v > l_t$. Важно отметить, что в силу уравнения неразрывности величина $u_0 R^2 \rho c = \text{const}$ по длине камеры, что существенно увеличивает эффективность применения метода Галеркина. В частности, для условий эксперимента N1 [2] для смеси гелий–пропанол имеем следующие значения $l_v/R = 4.2$, а $l_t/R = 5 \cdot 10^{-3}$. Для тех же условий для смеси аргон–пропанол характерные длины равны $l_v/R = 15.2$, а $l_t/R = 0.3$.

Используя полученные формулы, можно приближенно рассчитать поле пересыщения $S(r, z) = n(r, z)/n_s(r, z)$ по формуле

$$S(r, z) = \frac{(n_s(T_s) - n_s(T_w)) \exp\left[-\frac{z}{l_v}\right] J_0(b_1 r/R) + n_s(T_w)}{n_s \left[(At_0 \exp\left(-\frac{z}{l_v}\right) J_0(b_1 r/R) + T_w) \right]} \quad (12)$$

При $l_v > l_t$ и вдали от входа в ЛДК, когда поле температуры уже выровнялось, выражение для пересыщения можно упростить, в результате имеем:

$$S(r, z) = \left[\left(\frac{n_s(T_s)}{n_s(T_w)} - 1 \right) \exp\left(-\frac{z}{l_v}\right) J_0(b_1 r/R) + 1 \right] \quad (12)'$$

Выражение (12) хорошо описывает поведение поля пересыщения в ЛДК. Аналогичное поведение выявлено и в других работах [2–4] на основе численных расчетов. На рис. 2 показано поле пересыщения, рассчитанное с помощью (12).

Зная величину пересыщения, можно вычислить безразмерную свободную энергию образования критических кластеров $\Delta\Phi(r, z)$ по известной формуле [2]:

$$\Delta\Phi(r, z) = \frac{16\pi\sigma^3 v_a^2}{3(kT(r, z))^4 (\ln S(r, z))^2},$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения, v_a — удельный объем на одну молекулу.

На рис. 3 показано поле безразмерной свободной энергии образования критических кластеров пропанола, построенное для условий рис. 2. В принятом в этом разделе приближении, безразмерный глобальный минимум свободной энергии лежит на оси канала и равен $\Delta\Phi^* = 23$. Из рис. 3 видно, что осевая ширина зоны нуклеации, определяемая из условия $\Delta\Phi^* + 2$, на оси канала равна $0.6R$, а в радиальном направлении не

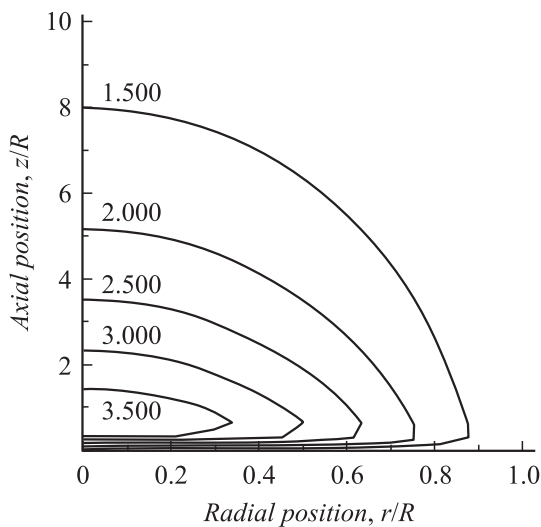


Рис. 2. Линии уровня поля пересыщения в конденсоре ЛДК (асимптотика при больших z/R).

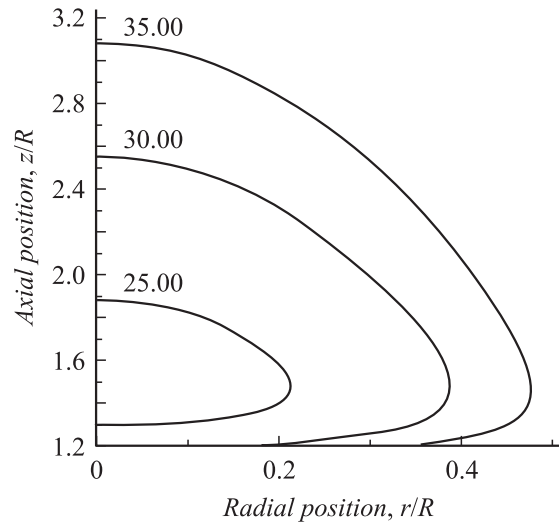


Рис. 3. Линии уровня безразмерной свободной энергии критических кластеров.

превышает $0.2R$. Вид этих кривых фактически определяет объем зоны нуклеации. Забегая вперед, заметим, что разложения (10)–(11) неточно определяют величину глобального минимума свободной энергии, так как учитываются только два члена в разложении. Но данные на рис. 3 дают качественно верное представление о размерах зоны нуклеации. Во второй части работы приведены соответствующие графики.

В соответствии с оценкой, полученной в [7] на примере уравнения (3), если число капель в единице объема N_d удовлетворяет неравенству

$$N_d \ll R^{-2} R_d^{-1}, \quad (13)$$

то истощением пара в ЛДК за счет роста капель можно пренебречь. Другими словами, можно использовать математические модели, развитые в [1–4] для описания ЛДК. Для экспериментальных условий [2] условие (13) означает, что число капель должно быть много меньше 10^9 drops/m³, так как в противном случае уже при радиусе $1 \mu\text{m}$ они существенно возмущают состояние парогазовой смеси (температуру и плотность). Используя уравнение конвективной теплопроводности (1), можно уточнить оценку (13). Для того чтобы было возможно пренебречь эффектами выделения скрытой теплоты фазового перехода в ЛДК, число капель в единице объема должно удовлетворять неравенству

$$N_d \ll \text{Le}(U/kT_w)^{-1} R^{-2} R_d^{-1}, \quad (13)'$$

где мы ввели число Льюиса Le в виде

$$\text{Le} = \frac{\lambda}{\rho_m c_m D}.$$

Для большинства газовых смесей, используемых в ЛДК, $\text{Le} > 1$, а $U/kT_w \sim 10$. Таким образом, неравенство (13)'

более сильное, чем (13). Подчеркнем, что для смеси гелий–пропанол число Льюиса $Le \approx 31$, для смеси аргон–пропанол $Le \approx 1.3$. Отметим работу [12], в которой проведен аналитический расчет некоторых параметров ЛДК при вариации начального профиля скорости.

Оценим связь между числом капель N_d и скоростью нуклеации J . В силу уравнения неразрывности для числа капель (6) после приближенного интегрирования имеем оценку величины скорости нуклеации по формуле

$$J \approx v_f N_d / d,$$

где d — ширина зоны нуклеации в ЛДК, v_f — средняя скорость потока после охлаждения [13]. Ширину зоны нуклеации d мы определяем как ширину зоны, внутри которой безразмерная свободная энергия критических кластеров $\Delta\Phi^*$ отличается от глобального минимума свободной энергии не более чем на 2. Размер зоны нуклеации влияет на общее число капель, образовавшихся в камере и соответственно на конечную плотность числа капель в единице объема, которая определяется из данных оптического эксперимента.

Используя уравнение (7) и выражение (12), можно оценить максимальную длину, на которой происходит рост частиц новой фазы. Рост частицы заканчивается, когда пересыщение равно единице. Так как отношение $n_s(T_s)/n_s(T_w)$ небольшое, то пересыщение упадет до единицы, если показатель экспоненты $z/l_v = 3$. Отсюда следует, что максимально необходимая длина канала ЛДК, в котором происходит рост частиц новой фазы, равна трем характерным длинам релаксации плотности l_v .

Приближенно проинтегрировав уравнение (7), получим зависимость радиуса частицы от положения на оси камеры

$$R_d(z) \sim \sqrt{\left(\frac{n_s(T_s)}{n_s(T_w)} - 1\right) \frac{(D(T_w)ml_v(1 - \exp(-z/l_v)))}{2u_0\rho}}, \quad (14)$$

или, подставив выражение для l_v в (14), имеем

$$R_d(z) \sim \frac{R}{b_1} \sqrt{\left(\frac{n_s(T_s)}{n_s(T_w)} - 1\right) \frac{m(1 - \exp(-z/l_v))}{\rho}}.$$

Предельно возможное значение радиуса частицы новой фазы в ЛДК пропорционально

$$R_d(z) \sim \frac{R}{b_1} \sqrt{\left(\frac{n_s(T_s)}{n_s(T_w)} - 1\right) \frac{m}{\rho}}.$$

Таким образом, температура „сатуратора“ T_s , через плотность насыщенных паров существенно влияет на максимальный радиус частиц новой фазы, образованных в ЛДК.

Мы используем качественный анализ математической модели для выявления физического смысла результатов численного исследования нашей математической модели. Результаты численного исследования изложены во второй части нашей работы [13].

Обсуждение результатов

В работе представлена математическая модель гомогенной конденсации (нуклеации) парогазовой смеси в ламинарной диффузионной камере и результаты ее качественного анализа. Модель учитывает изменение параметров зоны нуклеации под действием движения и роста частиц новой фазы. В математическую модель включены нелинейные эффекты, связанные с ростом частиц новой фазы во всем диапазоне чисел Кнудсена. Отметим, что наша математическая модель позволяет также рассчитывать гетерогенную нуклеацию в ЛДК, что является интересной и важной задачей для многих приложений связанных с наночастицами [14]. Ведется работа по использованию нашей математической модели в этом направлении.

Один из авторов (С. Фисенко) признателен академику В.П. Скрипову, профессорам R. Heist (США) и J. Schmelzer (Германия) за поддержку работы.

Список литературы

- [1] Анисимов М.П., Костровский В.Г., Штейн М.С. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 1. С. 116–121.
- [2] Vohra V., Heist R. // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104. P. 382–395.
- [3] Lihavainen H., Viisanen Y. // J. Phys. Chem. 2001. Vol. 105. P. 11519–11629.
- [4] Lihavainen H., Viisanen Y., Kulmala M. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. P. 10 031–10 038.
- [5] Lihavainen H., Viisanen Y., Kulmala M. et al. // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120. P. 11 621–11 633.
- [6] Mikheev V.B., Irving P.M., Laulainen N.S. et al. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116. P. 10 772–10 786.
- [7] Fisenko S.P. Nucleation and Atmospheric Aerosols // Proc. of 16th Int. Conf. 2004. P. 264–267.
- [8] Fisenko S.P., Brin A.A. // Abstracts of European Aerosol Conference. 2005.
- [9] Kane D., Fisenko S.P., Rusyniak M. et al. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111. N 18. P. 8496–8502.
- [10] Krainov V.P. Qualitative Methods in Physical Kinetics and Hydrodynamics. N.Y., 1992.
- [11] Fletcher C.A. J. Computational Galerkin Method. N.Y., 1984.
- [12] Housiadas C., Larrode F.E., Drossions Y. // J. Aerosol Sci. 2000. Vol. 31. N 8. P. 959–968.
- [13] Бринь А.А., Фисенко С.П. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 4. С. 31–38.
- [14] Kim C.S., Okuyama K., and de la Mora // J.F. Aerosol Sci. and Techn. 2003. Vol. 37. P. 791–803.