

平行双射流场纳米颗粒的形成与凝聚的研究*

尹招琴^{1,2}, 林建忠^{1,2}, 周 锐¹

(1. 浙江大学 力学系 流体工程研究所, 杭州 310027;
2. 中国计量学院 流动检测与仿真研究所, 杭州 310018)

(本刊编委林建忠来稿)

摘要: 对平行双射流中 H_2SO_4 蒸气扩散进行了大涡模拟, 给出了硫酸/水系统成核生成纳米颗粒及颗粒的凝聚过程中颗粒的分布特性, 分析了燃料中硫的浓度、环境相对湿度以及射流 Reynolds 数对于颗粒浓度和粒径分布的影响. 结果表明, 硫酸/水系统会成核生成大量的纳米颗粒, 在双管射流的中间和射流场周围, 颗粒具有较高的浓度; 颗粒的凝聚过程使颗粒的数量减少、直径变大; 随着硫的浓度的增加, 流场中的颗粒浓度有明显增加, 而成核后形成的颗粒直径减小; 环境湿度和 Reynolds 数的增大, 有利于成核过程, 因而导致形成更多的颗粒.

关键词: 纳米颗粒; 双射流; 成核; 凝聚; 数值计算
中图分类号: O359 **文献标识码:** A

引 言

平行双射流中纳米颗粒的形成与凝聚具有广泛的应用背景, 例如在机动车尾气的排放过程中, 会产生大量的纳米颗粒, 这些颗粒较之于大颗粒对人体的危害更大^[1-2], 它们可以进入人体肺泡, 进而进入内部组织中, 引起各种疾病. 对小白鼠的实验还表明, 即使无毒或低毒的颗粒, 其尺度为纳米量级时也可能变得有毒性^[3]. 此外, 颗粒的粒径直接影响到颗粒在环境中的特性, 如在大气中的滞留时间、颗粒对光的吸收和反射、颗粒参与大气中物质的化学反应能力等.

一般而言, 纳米颗粒浓度的增加主要来源于二次颗粒的形成^[4], 这种形成过程包括成核和凝聚. 成核是指射流气体进入大气中被稀释冷却后, 形成可成长的颗粒胚胎. 例如汽车尾气中二元同相的硫酸/水系统, 在成核过程中将产生大量的纳米颗粒. 由于纳米颗粒比表面积大、自由能高、粒子间范德华(Van der Waals)力和表面化学键的作用大, 所以颗粒不稳定, 以至很容易出现凝聚现象.

当颗粒尺寸比分子平均自由程大很多时, 凝聚是一个连续过程, Friedlander 和 Wang^[5]首次提出对颗粒尺寸分布函数和颗粒尺寸进行自相似变换来描述凝聚. Lai 等人^[6]将相似变换应用于自由分子区域的布朗(Brown)凝聚. Kulmala 等人^[7]提出了硫酸/水系统在温度为 233 K~

* 收稿日期: 2006-05-16; 修订日期: 2007-12-25

基金项目: 国家科技部重大基础研究前期研究专项资助项目(2005CCA06900)

作者简介: 尹招琴(1976—), 女, 浙江人, 博士生;

林建忠, 教授(联系人, Tel: + 86-571-86836009; Fax: + 86-571-87951464; E-mail: jzlin@sfp.zju.edu.cn).

298 K 下临界颗粒尺寸和成核率方程. Vehkamäki 等人^[8]研究了温度为 300 K~400 K 时的凝聚参数方程, 该方程的求解只需要较小的计算量. 而 Yin 等人^[9]在考虑湍流场对颗粒形成和凝聚过程影响的情况下, 研究了汽车尾气中纳米颗粒的形成及凝聚过程. 但以上研究只是在单射流的情况下进行, 双射流的研究结果尚未见到报导. 由于湍动射流对周围流体的卷吸, 在两射流中间存在负压区, 两股射流相互吸引以致射流轴线弯曲, 最后两股射流合二为一, 所以双射流场不是单射流的简单迭加, 其流动结构比单射流更加复杂^[10]. 因此, 本文采用大涡模拟方法, 对不同参数条件下, 平行双射流中硫酸/水系统的纳米颗粒的成核和凝聚过程进行数值模拟.

1 控制方程

本文先采用大涡模拟方法求解出单相双射流湍流场, 根据求解出的速度场, 再进一步求解 H_2SO_4 蒸气的浓度分布和形成的颗粒浓度分布. 文中忽略颗粒对流场的影响. 大涡模拟对流动的大尺度涡进行直接数值模拟, 对小尺度涡采用亚格子模型进行模拟, 所给出的流动信息的准确与丰富仅次于直接数值模拟的结果. 对较高 Reynolds 数的湍流流动模拟, 大涡模拟是一种可行的方法^[11].

大涡模拟方法由 Smagorinsky 提出^[12], Deardorff^[13]首先把该方法应用于由压力梯度引起的三维槽道运动, 而 Lilly^[14]则对亚格子模型进行了改善.

滤波后的连续性方程与动量方程为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right] - \frac{\partial p}{\partial x_i} - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j}, \quad (2)$$

其中 u_i, p 分别为滤波后的速度与压力, ρ 为气体密度, τ_{ij} 为亚格子应力, 定义为

$$\tau_{ij} = \rho \overline{u_i u_j} - \rho u_i u_j. \quad (3)$$

大涡模拟方法中亚格子应力项是未知的, 目前采用较多的亚格子模型为涡旋粘性模型, 其形式为:

$$\tau_{ij} - \frac{1}{3} \tau_{kk} \delta_{ij} = -2\mu_1 S_{ij}, \quad (4)$$

式中 μ_1 是亚格子湍流粘性系数, S_{ij} 是求解尺度下的应变张量, 定义为

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right]. \quad (5)$$

求解亚格子湍流粘性系数 μ_1 时, 采用了 Smagorinsky-Lilly 模型, 该模型最早由 Smagorinsky 提出, Lilly 对它进行了改进:

$$\mu_1 = C_s L_s^2 \sqrt{2S_{ij} S_{ij}}, \quad (6)$$

式中 C_s 是 Smagorinsky 常数, 计算过程中取值为 0.1, L_s 是亚格子混合长度, 由下式表示:

$$L_s = \min(kd, C_s V^{1/3}), \quad (7)$$

式中 k 是 Von Kármán 常数, d 是最靠近壁面的距离, V 是计算控制体的体积.

双射流中 H_2SO_4 蒸气的浓度由对流扩散方程得到, 表达式为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_e Y) + \dots \cdot (\rho_e \mathbf{u} Y) = \dots \cdot \left[D_s + \frac{\mu_1}{Sc_t} \right] \dots \cdot Y + S_s, \quad (8)$$

式中 ρ_e 是 H_2SO_4 蒸气的密度, Y 是 H_2SO_4 蒸气组分, D_s 是 H_2SO_4 蒸气在层流中的扩散系数, 在

湍流场中可忽略, 即 $D_s = 0$, μ_t 是湍流粘性系数, S_{ct} 是 Schmidt 数, 本文取 0.7, S_s 是源项.

二元硫酸/水系统成核形成的纳米颗粒浓度是和初始硫酸的浓度相关, 即和燃料中硫的浓度直接相关. 硫燃烧后形成 SO_3 的浓度的表达式如下:

$$[SO_3] = \alpha \beta \rho_a \frac{F}{A} \left[\frac{M_{SO_3}}{M_{exhaust}} \right] \left(1 - \frac{F}{A} \right), \quad (9)$$

式中 α 为燃料中 S 的含量, β 取值为 0.04, 即 S 转化成 SO_3 的比率, $F/A = 0.035$, 为燃料和空气的比率, ρ_a 为空气的密度, M_{SO_3} 和 $M_{exhaust}$ 分别为 SO_3 和射流气体的分子量.

流场中颗粒的浓度分布函数为^[15]

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \dots \cdot n_k \mathbf{u} = \dots \cdot D_k \dots n_k \left| \frac{\partial n_k}{\partial t} \right|_{\text{nucleation}} + \left| \frac{\partial n_k}{\partial t} \right|_{\text{coagulation}} - \dots \cdot c n_k, \quad (10)$$

式中 n_k 为颗粒数量浓度, D_k 为扩散系数, c 为外力场引起的颗粒速度.

成核机理是相变过程中一个重要而普遍的机理, 许多相变是通过成核过程进行的. 射流气体进入大气中被稀释冷却后, 形成可成长的固体颗粒. 气流中硫酸/水在成核过程中的成核率 J 为^[8]

$$J = Z \cdot \rho(1, 2) \cdot \exp \left[\frac{-W^* - W(1, 2)}{k_B T} \right], \quad (11)$$

$W(1, 2)$ 由传统理论获得的硫酸水合物的能量构成, W^* 是处于临界成核半径 r^* 时的能量, k_B 是 Boltzmann 常数, T 是温度, Z 是动力因子, $\rho(1, 2)$ 是水合物的数密度. r^* 的表达式为^[8]

$$r^* = \frac{-2\sigma(Xv_b + (1-X)v_a)}{Xk_B T \ln(A_{bg}/A_{bl}) + (1-X)k_B T \ln(A_{ag}/A_{al})}, \quad (12)$$

式中 σ 是表面张力, $A_{ag} = P_a/P_{as}$, $A_{bg} = P_b/P_{bs}$, $A_{al} = P_{a, \text{sol}}/P_{al}$, $A_{bl} = P_{b, \text{sol}}/P_{bl}$, P_{as} 和 P_{bs} 分别是纯物质水和酸蒸气在相界面时的平衡蒸气压, $P_{i, \text{sol}}$ 是物质 i 在相界面的分压力; v_a 、 v_b 为纯物质水和酸蒸气分摩尔体积; X 为酸蒸气在混合物中的摩尔组分.

$\rho(1, 2)$ 的公式为^[8]

$$\rho(1, i) = K_1 \cdot K_2 \cdot K_i \left(\frac{\rho_W^{\text{free}}}{\rho_0} \right)^i \rho_a^{\text{free}}, \quad (13)$$

式中 K_i 为平衡常数, ρ_W^{free} 和 ρ_a^{free} 分别为成核蒸气中水和酸的自由分子数密度, ρ_0 是参考蒸气数密度.

颗粒在相对运动过程中碰撞并且粘在一起形成更大颗粒的过程称为凝聚, Van der Waals 力是颗粒凝并的根本原因. 颗粒凝聚的表达式为^[15]

$$\left[\frac{\partial n_k}{\partial t} \right]_{\text{coagulation}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \beta(v_i, v_{k-i}) n_i n_{k-i} - n_k \sum_{i=1}^{\infty} \beta(v_i, v_k) n_i, \quad (14)$$

式中 v_i 是粒子体积, β 是碰撞频率函数. 对于不同情况, β 的表达式不同, 对连续域, 即粒径大于空气平均自由程的颗粒, 表达式为^[15]

$$\beta_j = \frac{2k_B T}{3\mu} \left[\frac{1}{v_i^{1/3}} + \frac{1}{v_j^{1/3}} \right] (v_i^{1/3} + v_j^{1/3}). \quad (15)$$

对于自由分子区域及过渡区域, β 为^[15]

$$\beta_{1,2} = 2\pi(D_1 + D_2)(D_{p1} + D_{p2}) \times \left(\frac{D_{p1} + D_{p2}}{D_{p1} + D_{p2} + 2(g_1^2 + g_2^2)^{1/2}} + \frac{8(D_{p1} + D_{p2})}{(c_1^2 + c_2^2)^{1/2} D_{p1} + D_{p2}} \right)^{-1}, \quad (16)$$

其中

$$c_i = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_i} \right)^{1/2}, \quad l_i = \frac{8D_i}{\pi c_i}, \quad g_i = \frac{1}{3D_{pi} l_i} [(D_{pi} + l_i)^3 - (D_{pi}^2 + l_i^2)^{3/2}] - D_{pi},$$

$$D_i = \frac{k_B T}{3\pi \mu D_{pi}} \left[\frac{5 + 4Kn_i + 6Kn_i^2 + 18Kn_i^3}{5 - Kn_i + (8 + \pi)Kn_i^2} \right], \quad Kn_i = \frac{2\lambda_{air}}{D_{pi}},$$

式中 Kn_i 是 Knudsen 数, λ_{air} 是空气平均分子自由程, D_1, D_2 为 Brown 扩散系数, D_{p1}, D_{p2} 为粒子直径, m 为粒子质量, μ 为粘性系数。

Friedlander 和 Wang 将相似变换用于颗粒尺度分布函数, 同时获得自相似粒子的尺度分布, 从而大大简化了计算, 简化后粒子数目为

$$\left[\frac{\partial n_\infty}{\partial t} \right]_{\text{coagulation}} = -\frac{1}{2} a \cdot c \cdot \varphi^{1/6} \cdot n_\infty^{11/6}, \quad (17)$$

式中 φ 为颗粒体积浓度, a 为无量纲碰撞频率, 其值为常数 6.522, c 的表达形式为

$$c = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left(\frac{6k_B T}{\rho_p} \right)^{1/2}, \quad (18)$$

其中 ρ_p 为颗粒密度。

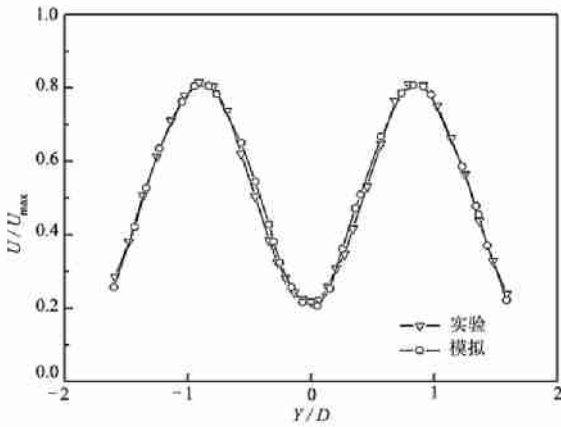


图 1 $Z = 4D$ 时速度分布图

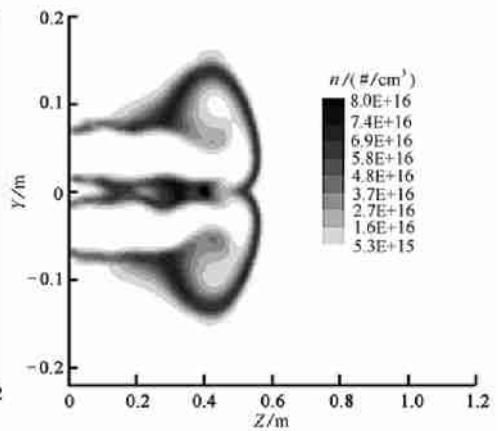


图 2(a) 硫酸/水系统成核后颗粒的浓度分布

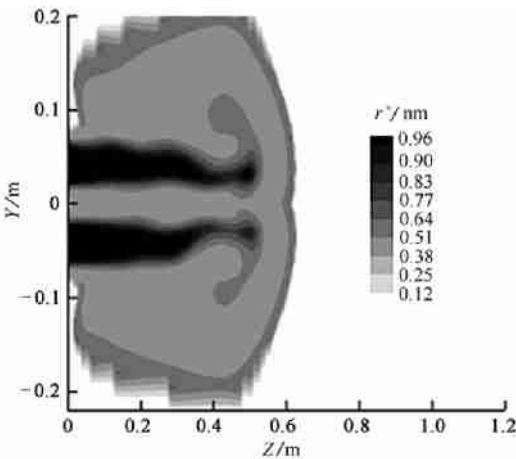


图 2(b) 硫酸/水系统成核后颗粒的粒径分布

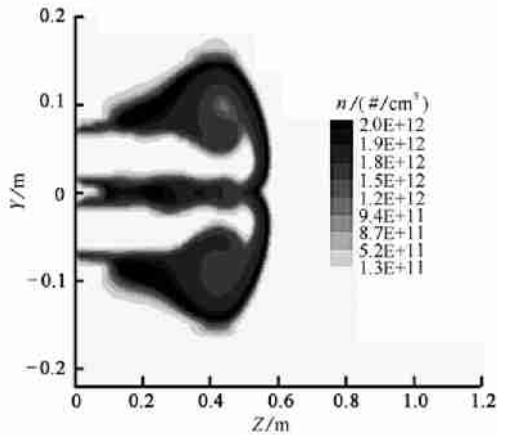


图 2(c) 成核形成的颗粒经过凝聚后的颗粒浓度分布

图 2 双射流场中的颗粒分布

2 计算结果与讨论

2.1 计算参数

数值计算区域是一个底面直径为 $12D$ ，长为 $36D$ 圆柱区域， D 为射流的出口直径，其值为 50 mm ，两喷口圆心间距为 $1.75D$ 。射流出口的温度为 425 K ，环境温度为 300 K 。计算结果图中的 Z 轴平行于射流方向， Y 轴平行于两射流出口的圆心方向。射流进口速度边界条件采用平均速度和脉动量的叠加，出口为压力边界条件，四周边界条件为无滑移壁面。数值计算采用有限体积法，正式计算前进行了网格依赖性测试，以此确定合适的计算网格。试算结果也表明，计算是收敛的。

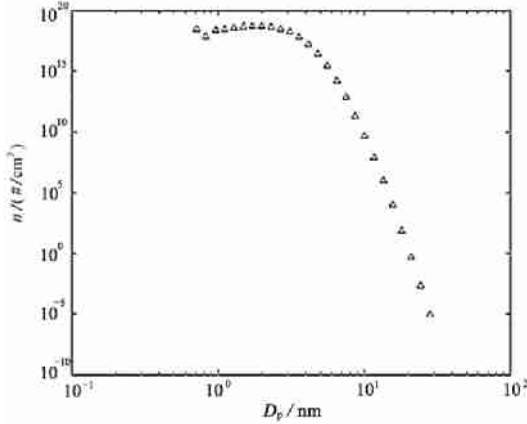


图3 双射流之间固定位置上颗粒经过凝聚后的粒径分布

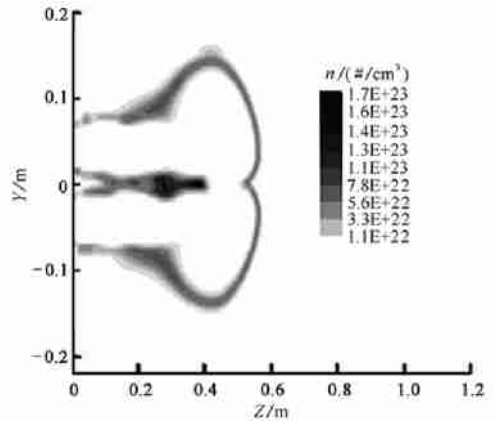


图4(a) 硫酸/水系统成核后颗粒的浓度分布

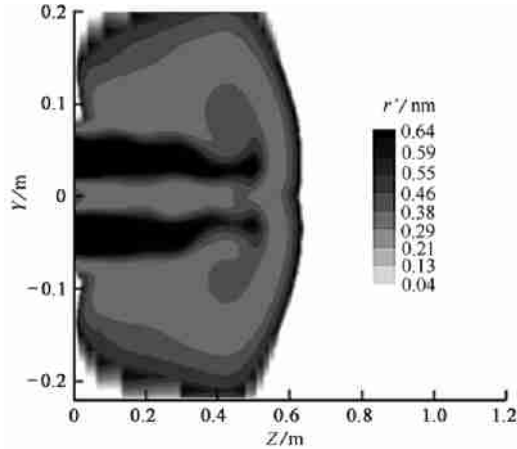


图4(b) 硫酸/水系统成核后颗粒的粒径分布

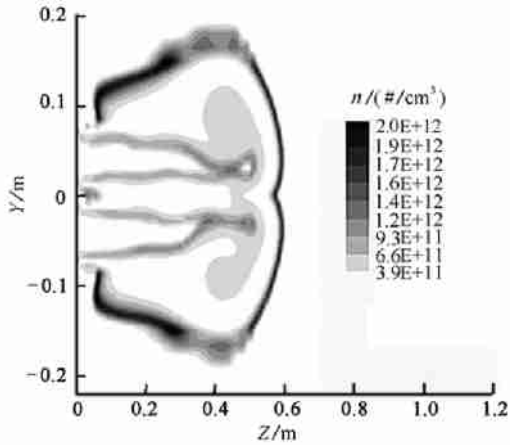


图4(c) 成核形成的颗粒经过凝聚后的颗粒数密度分布

图4 不同 S 下双射流场中的颗粒分布

采用商业软件 FLUENT 对流场进行数值模拟，并应用软件用户自定义程序(UDF)的功能，对颗粒的成核和凝聚过程进行数值模拟，计算颗粒的数密度和颗粒直径。用 170 万六面体网格将计算区域离散化。图 1 为 $Z = 4D$ 时两射流截面中心速度分布的数值模拟和实验结果的

比较,结果表明对双射流流场的数值模拟有较高的准确性.

2.2 成核与凝聚过程中的颗粒分布

图2是燃料中硫的体积分数为 50×10^{-6} 、环境相对湿度为80%、射流 Reynolds 数 Re 为 6.63×10^4 、喷射时间为0.1 s时双射流场中的颗粒分布情况,单位为个数每立方厘米($\#/cm^3$).

图中的相对湿度定义为湿空气的绝对湿度与同温度下饱和空气的绝对湿度之比,Reynolds 数

定义为 $Re = U_{\max} D / \nu$ (U_{\max} 为射流出口处的速度).

图2(a)是硫酸/水系统成核形成颗粒后的

颗粒浓度分布,可见经过成核过程后,形成了大量的纳米颗粒,且高浓度区出现在平均速度梯度和湍流强度较大的地方,如两射流中间和射流场的边沿,说明颗粒的形成依赖于流场的特性.

图2(b)给出了流场中颗粒的粒径分布,其最大值为0.96 nm,出现在射流的中心位置.

图2(c)是成核形成的颗粒经过凝聚以后的颗粒数密度分布,比较图2(a)和图2(c),说明颗粒经过凝聚后,颗粒数量大大减少,浓度范围由 $0 \sim 8 \times 10^{23}$ 降到 $0 \sim 2 \times 10^{12}$.

在成核和凝聚过程中,颗粒数密度分布的图形相似.

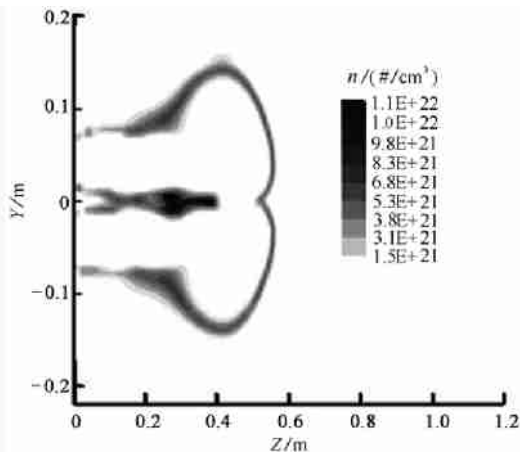


图5(a) 硫酸/水系统成核后颗粒的浓度分布

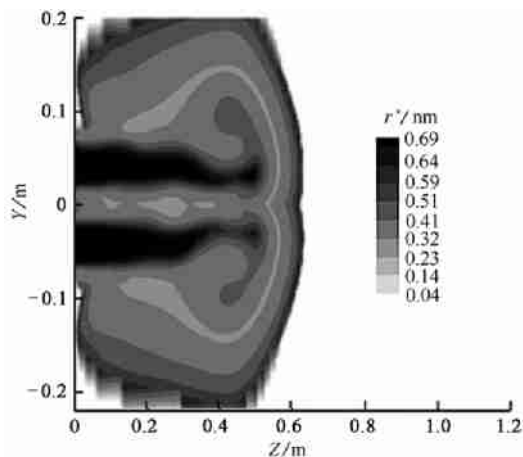


图5(b) 硫酸/水系统成核后颗粒的粒径分布

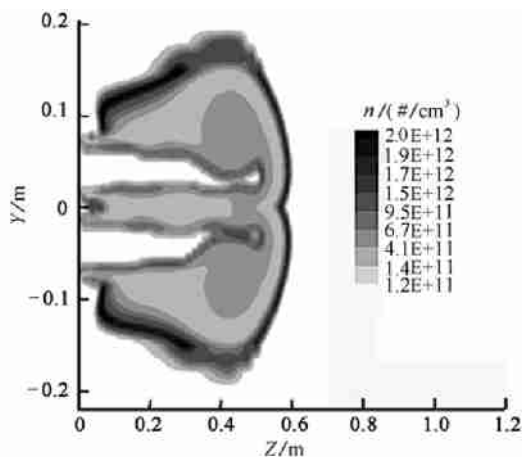


图5(c) 成核形成的颗粒经过凝聚后的颗粒数密度分布

图5 不同湿度下双射流场中的颗粒分布

图3是双射流对称轴中 $Z = 0.3$ m 处,颗粒经过凝聚后的粒径分布,颗粒的直径在1 nm ~ 100 nm 之间,比成核过程中形成的颗粒直径大.

2.3 燃料中硫的浓度对颗粒数密度的影响

保持其它计算参数不变,只改变燃料中硫的值(硫的体积分数为 500×10^{-6}),图4给出了与图2对应的结果.比较图2和图4可知,硫的含量增加时,成核形成的颗粒大量增加.由于增加燃料中硫的含量时,硫酸蒸气的分压力也增加,从而使成核形成的颗粒直径变小.

2.4 环境湿度对颗粒数密度的影响

图5给出了 $Re = 6.63 \times 10^4$ 、 S 的体积分数为 500×10^{-6} 、相对湿度为 60% 时流场中颗粒的分布。比较图4和图5可知,相对湿度对于气体成核形成颗粒的过程有较大影响,相对湿度越高,硫酸/水系统成核后形成的颗粒较多。但湿度对产生颗粒的直径影响很小。比较图5(c)和图4(c)可知,当相对湿度降低时,双射流核心区周围凝聚形成的颗粒数密度大大增加。

2.5 Re 对颗粒数密度的影响

图6显示了 $Re = 1.33 \times 10^4$ 、硫的体积分数为 500×10^{-6} 、相对湿度为 60%、0.5 s 时双射流中的颗粒分布。同图5相比,射流出口速度不同,但流量相同。对于 Re 为 6.63×10^4 的情形而言,硫酸/水系统成核后形成颗粒的浓度范围为 $0 \sim 1.1 \times 10^{22}$,而 Re 为 1.33×10^4 时,其范围则缩小为 $0 \sim 7.9 \times 10^{21}$ 。因此, Re 对成核过程有一定影响,即 Re 越高,成核形成的颗粒越多。若保持射流出口具有相同的质量流量,那么 Re 数高,意味着颗粒数密度沿径向(Y 方向)的分布范围大,而沿轴向(Z 方向)的分布范围小。可见 Re 数不同,颗粒分布的区域也不同。

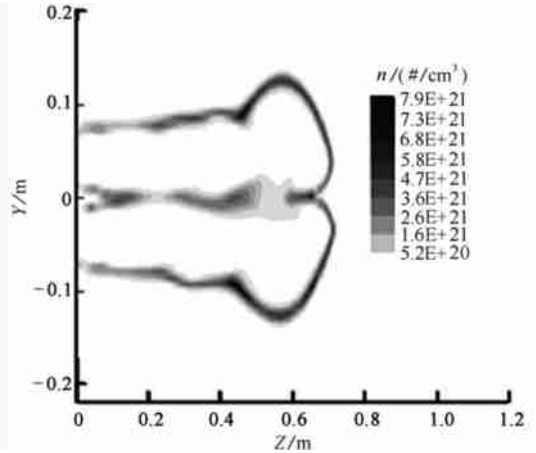


图6(a) 硫酸/水系统成核后颗粒的浓度分布

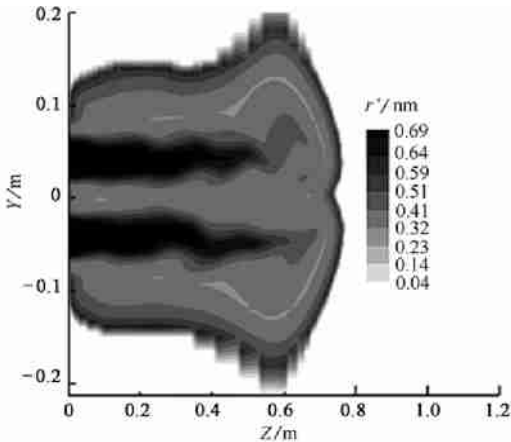


图6(b) 硫酸/水系统成核后颗粒的粒径分布

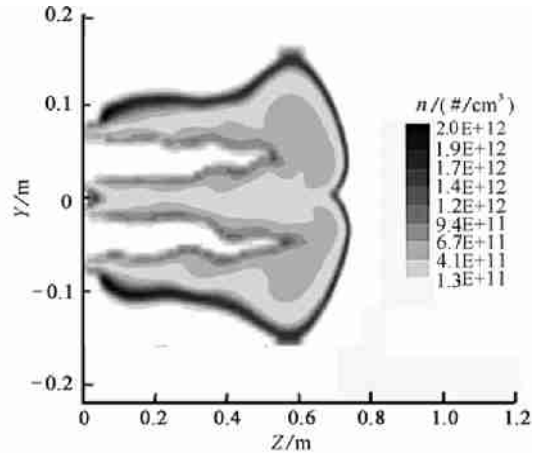


图6(c) 成核形成的颗粒经过凝聚后的颗粒浓度分布

图6 不同 Re 下双射流场中的颗粒分布

3 结 论

用大涡模拟方法对双射流场中颗粒的成核与凝聚过程进行了数值模拟,给出了硫酸/水系统中经成核和凝聚过程形成的颗粒浓度和粒径的分布,说明成核过程会形成大量的纳米颗粒,在双管射流的中间和射流场周围,颗粒具有较高的浓度;在各种力的作用下,颗粒的凝聚过程使颗粒的数量减少,而直径变大;射流中硫的浓度对颗粒的浓度分布有影响,随着硫浓度的增加,流场中的颗粒浓度有明显增加,而成核形成的颗粒直径减小;环境湿度和 Re 的增大,有利

于成核过程,因而导致形成更多的颗粒.

[参 考 文 献]

- [1] Shi J P, Harrison R M. Investigation of ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**: 3730-3736.
- [2] 于明州, 林建忠, 陈丽华. 平面射流中纳米粒子积聚的矩方法[J]. *应用数学和力学*, 2007, **28**(11): 1287-1295.
- [3] Kittelson D B. Engine and nanoparticles: a review[J]. *J Aerosol Sci*, 1998, **29**: 575-588.
- [4] Yu M Z, Lin J Z, Chan T L. Numerical simulation of nanoparticle synthesis in diffusion flame reactor [J]. *Powder Technology*, 2007, **180**(1): 9-20.
- [5] Friedlander S K, Wang C S. The self-preserving distribution for coagulation by Brownian motion[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1966, **22**: 126-132.
- [6] Lai F S, Friedlander S K, Pich J, et al. The self preserving particle size distribution for Brownian coagulation in the free-molecule regime[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1972, **39**: 395-405.
- [7] Kulmala M, Laaksonen A, Pijola L. Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates[J]. *J Geophys*, 1998, **103**: 8301-8309.
- [8] Vehkamäki H, Kulmala M, Lehtinen K E J, et al. Modelling binary homogeneous nucleation of water-sulfuric acid vapors: parameterisation for high temperature emissions[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**: 3392-3398.
- [9] Yin Z Q, Lin J Z, Zhou K, et al. Numerical simulation of the formation of pollutant nanoparticles in the exhaust twin-jet plume of a moving car[J]. *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, 2007, **8**(4): 535-543.
- [10] Yin Z Q, Zhang H J, Lin J Z. Experimental study on the flow field characteristics in the mixing region of twin jets[J]. *Journal of Hydrodynamics, Ser B*, 2007, **19**(3): 309-313.
- [11] Yu M Z, Lin J Z, Chen L H, et al. Large eddy simulation of a planar jet flow with nanoparticle coagulation[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2006, **22**(4): 293-300.
- [12] Smagorinsky J. General circulation experiments with the primitive equations[J]. *Mon Weather Rev*, 1963, **91**: 91-164.
- [13] Deardorff J W. A numerical study of three-dimensional turbulent channel flow at large Reynolds numbers[J]. *J Fluid Mech*, 1970, **41**: 453-480.
- [14] Lilly D K. A proposed modification of the germano subgrid-scale closure method[J]. *Phys Fluids*, 1993, **4**: 633-635.
- [15] Friedlander S K. *Smoke, Dust, and Haze, Fundamentals of Aerosol Dynamics* [M]. 2nd Ed. New York: Oxford University Press, 2000.

Research on the Nucleation and Coagulation of Nanoparticles in the Parallel Twin Jets

YIN Zhao-qin^{1,2}, LIN Jian-zhong^{1,2}, ZHOU Kun¹

(1. Institute of Fluid Engineering, Department of Mechanics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China;

2. Institute of Flow Measurement and Simulation, China Jiliang University, Hangzhou 310018, P. R. China)

Abstract: The large eddy simulation method has been used to simulate the diffusion of H_2SO_4 vapor in the parallel twin jets. The distributions of number concentration and size of nanoparticles produced by nucleation and coagulation in sulfuric acid/ water system were given. The functions of the sulfur content, relative humidity and jet Reynolds number were evaluated according to the distributions of number concentration and size of nanoparticles. The results show that the nucleation in sulfuric acid/ water system produces large number of nanoparticles, and gas-to-nanoparticle conversion mostly takes place in the middle and interface of the twin jets. The coagulation process of particles reduces the number concentration but increases the mean particle size. For the case with higher sulfur content, more number and smaller size nanoparticles are produced by nucleation and coagulation. There is also a larger number of nanoparticles for the cases with higher relative humidity and jet Reynolds number.

Key words: nanoparticle; twin jets; nucleation; coagulation; numerical calculation