

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИТИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ
ПРИ ГЕТЕРОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ПАРА
В ПРОТОЧНОЙ КАМЕРЕ© 2012 г. С. В. Валиулин, В. В. Карасев, С. В. Восель, А. А. Онищук,
А. М. Бакланов, академик В. М. Фомин

Поступило 04.05.2012 г.

Гетерогенная нуклеация зачастую играет центральную роль в атмосферных и технологических процессах. Например, знание параметров, от которых зависит эффективность гетерогенной нуклеации, крайне важно при создании надежного оборудования для анализа наноаэрозолей. Процесс гетерогенной нуклеации зависит от свойств поверхности аэрозольных частиц, на которой она протекает [1, 2]. Если частица неидеально смачивается конденсирующимся веществом, то гетерогенная нуклеация протекает через образование на поверхности этой частицы линзообразного критического зародыша радиусом r^* с углом смачивания θ [2–4] и для описания нуклеации необходимо знать эти параметры.

Целью настоящей работы была разработка экспериментального метода их определения при гетерогенной нуклеации пересыщенного пара в проточной камере. В качестве модельной системы изучали гетерогенную нуклеацию пара серы на наночастицах оксида вольфрама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка состоит из трех основных узлов, соединенных последовательно: генератора затравочных аэрозольных частиц [5], ламинарной проточной нуклеационной камеры [6] и диффузионного спектрометра аэрозоля (ДСА) [7].

Работа генератора затравочных частиц основана на возгонке оксида вольфрама [5]. На вход в генератор затравочных частиц подавали поток фильтрованного воздуха с объемной скоростью потока $U = 9 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (при стандартных условиях).

В потоке воздуха образец вольфрама нагревается электронагревателем до $\sim 900^\circ\text{C}$, при этом он реагирует с кислородом воздуха с образованием на поверхности оксидов и последующим их испарением. Вблизи поверхности образца воздух прогревается и одновременно насыщается паром оксида вольфрама. По мере удаления потока воздуха от нагретой поверхности его температура понижается, пар становится пересыщенным, что приводит к образованию наночастиц оксида вольфрама в результате гомогенной нуклеации. Изменяя температуру нагрева образца, можно регулировать концентрацию и спектр распределения по размерам этих частиц.

Ламинарная проточная нуклеационная камера представляет собой горизонтальную стеклянную трубку внутренним диаметром 0.68 см с внешним нагревателем. В изотермическую зону внутри этой камеры, где достигается максимум температуры ($T_{\text{исп}}$), помещали стеклянную лодочку с навеской элементной серы марки “о.с.ч.” 15-3. Через камеру продували газовый поток, который насыщался паром серы.

Диффузионный спектрометр аэрозоля позволяет измерять концентрацию аэрозоля в диапазоне $(10-5) \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ и распределение по размерам наночастиц в диапазоне 3–250 нм [7].

Принцип работы установки следующий: в генераторе затравочных частиц создается наноаэрозоль, который поступает в проточную камеру, где образуется пар серы; этот пар смешивается с потоком аэрозоля. По мере движения потока вдоль аксиальной координаты температура в камере понижается, пар становится сначала насыщенным, затем пересыщенным и при достижении достаточной величины пересыщения происходит гетерогенная нуклеация серы на затравочных частицах с их последующим конденсационным ростом. С помощью ДСА измеряли концентрацию и спектр размеров как исходных затравочных частиц, так и частиц, прошедших через зону гетерогенной нуклеации.

В настоящей работе была выполнена серия экспериментов в диапазоне температур $T_{\text{исп}} =$

*Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск
Новосибирский государственный университет
Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск*

= 345–395 К. При выбранных экспериментальных условиях гомогенная нуклеация серы не происходила.

На рис. 1 приведено распределение по размерам исходных затравочных частиц и частиц после гетерогенной нуклеации. В ходе экспериментов варьировали давление пара серы (изменяя $T_{исп}$) при неизменном спектре затравочных наночастиц, подаваемых в камеру. Видно, что при $T_{исп} = 370$ К (рис. 1а) исходный пик распределения трансформируется в ходе гетерогенной нуклеации в два пика (с модовыми размерами 7.5 и 60 нм).

Отметим, что для протекания гетерогенной нуклеации пара на затравочных частицах необходимо, чтобы его пересыщение (S) было больше единицы. При этом, согласно [2], скорость нуклеации при равном пересыщении тем выше, чем больше размер затравочной частицы. Таким образом, при равном времени контакта наночастиц оксида вольфрама с паром в области максимального пересыщения нуклеация успевает происходить только на частицах, диаметр которых больше определенного (граничного, $d_{гр}$). Тогда можно предположить, что мода 60 нм формируется из части исходных частиц с размером больше этого, граничного, размера ядер конденсации, а мода 7.5 нм соответствует тем исходным частицам, размер которых был меньше граничного. На рис. 1б изображен случай низкой температуры в зоне испарения серы ($T_{исп} = 345$ К (соответственно низкое давление пара серы)). Видно, что нуклеация на затравочных частицах при данных условиях не происходит.

Для определения граничного размера ядер конденсации была использована следующая процедура: пусть $N_{7.5}$ и N_{60} – число частиц, соответствующих модам 7.5 и 60 нм. Рассечем кривую исходного распределения вертикальной прямой (рис. 1а) так, чтобы $\frac{N_{7.5}}{N_{60}} = \frac{N_{<}}{N_{>}}$, где $N_{<}$ и $N_{>}$ – число частиц аэрозоля в исходном распределении, соответствующих областям слева и справа от секущей прямой. Тогда естественно считать, что точка пересечения этой прямой с осью абсцисс отвечает граничному размеру ядер. Зависимости радиуса

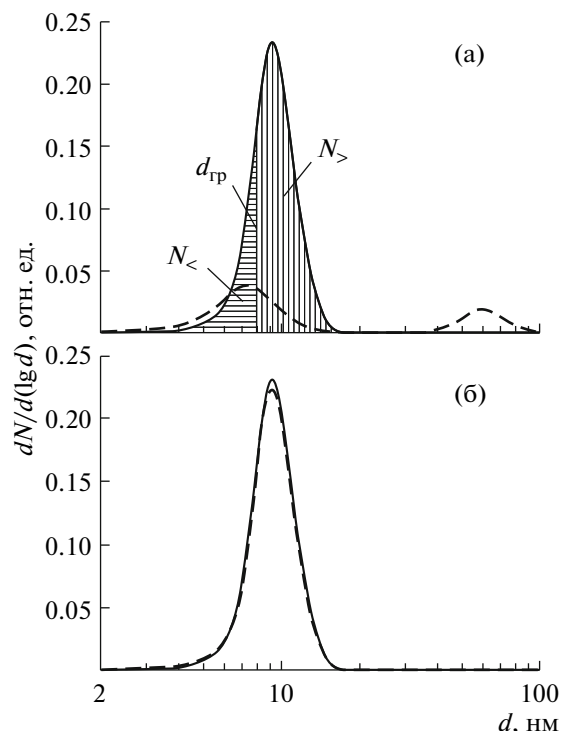


Рис. 1. Распределение по размерам исходных затравочных частиц (сплошная линия) и частиц после гетерогенной нуклеации (штриховая линия).

затравочных частиц граничного размера ($R_{гр}$) от $T_{исп}$ приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для демонстрации нашего метода экспериментального определения нуклеационных параметров будем использовать приближенную теорию Флетчера [2]. При конденсации серы на аэрозольную частицу оксида вольфрама на поверхности наночастицы образуется линзообразный критический зародыш с внешним радиусом r^* и углом смачивания θ . Согласно теории Флетчера [2], скорость гетерогенной нуклеации J , которая есть число критических зародышей, образующихся в единицу времени на одной затравоч-

Таблица 1. Экспериментально измеренные ($R_{гр}$, S_{max} , $T_{нукл}$) и рассчитанные (x , r^* , V , n_m) величины

$T_{исп}$, К	$R_{гр}$, нм	S_{max}	$T_{нукл}$, К	x	r^* , нм	$V \cdot 10^{-21}$, см ³	n_m
393	3.3	41	307	1.68	2.0	4.5	20
385	3.5	35	305	1.69	2.1	5.2	24
375	3.8	26	304	1.68	2.3	7.0	32
370	4.0	20	303	1.61	2.5	9.9	45
366	4.3	18	303	1.67	2.6	10.3	47

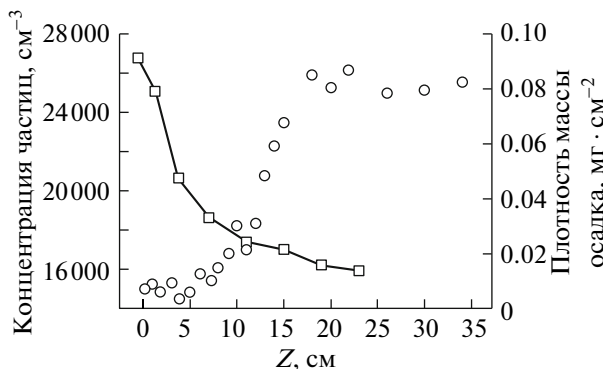


Рис. 2. Зависимости концентрации аэрозольных частиц на выходе из камеры как функции координаты Z положения сетки в камере (кружки) и плотности массы осадка серы на стенке трубки от координаты Z . Время осаждения 200 мин (сплошная линия + квадратика). $T_{\text{исп}} = 366$ К.

ной частице радиуса R , определяется выражением [2]

$$J = 4\pi R^2 \cdot 10^{25} \exp\left(-\frac{2\pi r^{*2} \sigma}{3k_B T_{\text{нукл}}} f(m, x)\right), \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение поверхности раздела между образующейся линзой и газом, k_B — константа Больцмана, $T_{\text{нукл}}$ — температура нуклеации, $f(m, x)$ — геометрический фактор.

Здесь

$$f(m, x) = 1 + \left(\frac{1 - mx}{g}\right)^3 + x^2 \left[2 - 3\left(\frac{x - m}{g}\right) + \left(\frac{x - m}{g}\right)^3 \right] + 3mx^2 \left(\frac{x - m}{g} - 1\right),$$

$g = (1 + x^2 - 2mx)^{1/2}$, где $m = \cos\theta$, $x = R/r^*$.

Связь поверхностного натяжения с пересыщением, температурой нуклеации и радиусом критической линзы (r^*) дается уравнением Кельвина:

$$\frac{R}{x} = r^* = \frac{2\sigma V_L}{k T_{\text{нукл}} \ln(S)}, \quad (2)$$

где V_L — объем молекулы, S — пересыщение.

Как видно из выражений (1) и (2), для определения параметров образующегося критического зародыша (радиус, угол смачивания) необходимо знать радиус затравочной частицы, скорость нуклеации, пересыщение и температуру в зоне нуклеации.

Приблизительное положение зоны гетерогенной нуклеации в камере находили с помощью се-

лективной сепарации наночастиц по размерам аналогично принципу работы сетчатых диффузионных батарей. Для этого в трубку перпендикулярно потоку вводили круглую металлическую сетку диаметром, равным внутреннему диаметру трубки. Конструкция позволяла перемещать сетку вдоль аксиальной координаты (Z). За нуль отсчета была принята точка на выходном срезе нагревателя. При прохождении аэрозольного потока через сетку мелкие исходные затравочные частицы частично захватываются ею из-за их высокого коэффициента диффузии [8] (параметры сетки для экспериментов были подобраны так, чтобы она задерживала ровно половину исходных затравочных частиц).

Частицы оксида вольфрама, на которых прошла конденсация пара, имеют большой размер (соответственно низкий коэффициент диффузии) и практически полностью проскакивают через сетку. На рис. 2 представлена зависимость концентрации аэрозольных частиц, регистрируемых на выходе из камеры, от положения сетки. Видно, что при $0 \leq Z < 7$ см концентрация на выходе не зависит от положения сетки и примерно равна 15000 см^{-3} (исходная концентрация аэрозольных частиц на выходе без сетки $N \approx 30000 \text{ см}^{-3}$). Это говорит о том, что в данной области камеры размеры исходных частиц не изменяются. При перемещении сетки на участке $7 \leq Z < 20$ см наблюдается увеличение концентрации частиц на выходе. Очевидно, что в этой области на частицах протекает нуклеация с их последующим конденсационным ростом, что и приводит к более эффективному проскоку частиц через сетку.

Наиболее крутой наклон кривой наблюдается при $Z \approx 15$ см. Это указывает на факт наиболее интенсивного протекания нуклеации именно в данном месте. Когда сетка находится при $Z \geq 20$ см, концентрация аэрозольных частиц не зависит от Z (однако видно, что концентрация частиц не выходит на исходный уровень $N \sim 30000 \text{ см}^{-3}$, что связано с захватом сеткой примерно половины мелких неукрупнившихся частиц).

Для того чтобы определить пересыщение в области, где протекает интенсивная нуклеация, необходимо знать распределение температуры $T(r, Z)$ и концентрации пара серы $n(r, Z)$, где r — радиальная координата.

Аксиальные и радиальные профили температуры внутри реактора измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары с диаметром спая 100 мкм.

Концентрацию пара серы $n(r, Z)$ можно найти, используя аналитическое решение задачи массообмена для систем, описываемых моделью Грет-

ца—Нуссельта [6, 9, 10], которое при $Z - Z_k \gg 2r_0$ (r_0 — радиус трубки проточной камеры) имеет вид:

$$n(r, Z) \approx n(0, Z)\Psi_0(r),$$

где $Z_k \approx -0.5$ см — координата начала конденсации пара на стенку (рис. 2), функция $\Psi_0(r)$ табулирована в [9], $n(0, Z)$ — счетная концентрация молекул пара на оси трубки.

Зависимость $n(0, Z)$ находили из уравнения

$$W(Z) = \int_0^{r_0} u(r)n(r, Z) \frac{M}{N_A} 2\pi r dr,$$

где $W(Z)$ — поток массы пара серы через сечение трубки; $u(r)$ — линейная скорость потока аргона, которая задается формулой Пуазейля; M — средняя молярная масса молекул пара серы; N_A — число Авогадро. Пар серы состоит из молекул S_8, S_7, S_6 , парциальное давление которых как функция от температуры приведено в [11]. Используя эти данные, легко получить величину M ; для диапазона температур 300–350 К она составляет $240 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эту величину и будем использовать во всех наших расчетах. Поток $W(Z)$ был рассчитан из разности масс серы, испарившейся из ложечки (за единицу времени), и серы, осевшей на стенку трубки до координаты Z . Профиль массы осадка (рис. 2) измеряли следующим образом: камера с навеской серы при постоянной температуре работала в течение определенного времени; далее, после выключения реактора, с внутренних участков трубки длиной по 3 см и фильтра, установленного на выходе из камеры ($Z = 35$ см), осадок серы смывали гексаном. Оптическую плотность полученных растворов измеряли на длине волны 264 нм [12] с помощью спектрофотометра. Баланс массы был сведен с точностью 5%.

Считая пар серы идеальным газом, из концентрации пара $n(r, Z)$ и температуры можно рассчитать пересыщение

$$S(r, Z) = \frac{P(r, Z)}{P_\infty(r, Z)},$$

где $P(r, Z) = n(r, Z)kT(r, Z)$ — локальное давление пара, $P_\infty(r, Z)$ — локальное давление насыщенного пара серы ($\ln P_\infty(\text{Па}) = 24.3 - 8933.1/T(r, Z)$ [11, 13]). В результате было установлено, что, например, при $T_{\text{исп}} = 366$ К максимум пересыщения, $S_{\text{max}} = 18$, достигается при $Z = 16, r = 0$ см. Эти координаты соответствуют измеренной температуре $T_{\text{нукл}} = 303$ К. Для этих экспериментальных условий $R_{\text{гр}} = 4.3$ нм (табл. 1). Там же приведены значения $R_{\text{гр}}$ и соответствующие им значения S_{max} и $T_{\text{нукл}}$, при других $T_{\text{исп}}$.

Как видно из рис. 2, протяженность области интенсивной нуклеации $l \approx 5$ см. Время нахождения затравочных частиц в данной области $\tau = l/\bar{u}$, где $\bar{u} = 27 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ — средняя линейная скорость

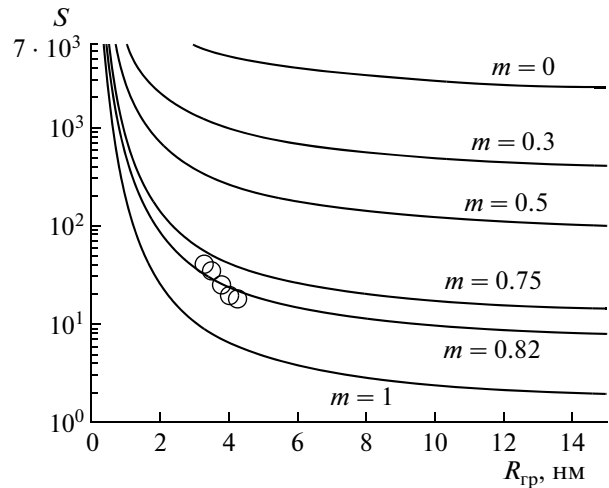


Рис. 3. Зависимость пересыщения (S) от радиуса частицы критического размера ($R_{\text{гр}}$), на которой происходит образование критического зародыша (сплошные линии), для различных значений $m = \cos\theta$. Кружки — экспериментальные данные.

потока. Отсюда $\tau \approx 0.2$ с. Исходя из определения J величина Jdt есть вероятность (dW) образования критического зародыша на затравочной частице за время dt . Если частица находится в области нуклеации в течение времени τ , то вероятность образования на ней критического зародыша $\Delta W = J\tau$ в случае, когда $J\tau \ll 1$. Это неравенство обязано выполняться для достаточно мелких затравочных частиц, поскольку J , вообще говоря, резко уменьшается с уменьшением их радиуса [2]. Для достаточно больших частиц будет выполняться обратное неравенство $J\tau \gg 1$. В этом случае вероятность образования зародыша на них будет близка к единице.

Очевидно, что равенство $J\tau = 1$ соответствует частицам критического размера (т.е. радиуса $R_{\text{гр}}$). В нашем случае $\tau \sim 0.2$ с, поэтому для приближенной оценки будем считать $J = 1 \text{ с}^{-1}$. В этом случае параметры образующегося критического зародыша (радиус, угол смачивания) на поверхности затравочной частицы радиусом $R_{\text{гр}}$ можно определить, используя систему уравнений (3) [2].

$$\ln(S) = \left(\frac{8\pi\sigma^3 V_L^2 f(m, x)}{3(kT_{\text{нукл}})^3 [60.1 + 4.606 \lg(R_{\text{гр}})]} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

$$\ln(S) = \frac{2x\sigma V_L}{R_{\text{гр}} k T_{\text{нукл}}}.$$

Поскольку, как видно из табл. 1, температура нуклеации в наших экспериментах находилась в узкой области значений 303–307 К, при решении данной системы примем $T_{\text{нукл}} = 304$ К. Тогда величина поверхностного натяжения $\sigma = 104.22 - 0.11147 \cdot T_{\text{нукл}} = 70 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ [14]. Решение си-

стемы (3) для различных значений m приведено на рис. 3. Там же отложены полученные нами экспериментальные значения $R_{гр}$ и S_{max} для всех значений $T_{исп}$. Видно, что экспериментально измеренные значения пересыщения и радиуса частиц граничного размера согласуются с рассчитанной зависимостью пересыщения от $R_{гр}$ при $m = 0.82$, что соответствует $\theta \approx 35^\circ$. В табл. 1 приведены также значения x и r^* , рассчитанные из второго уравнения системы (3) на основании наших экспериментальных данных ($R_{гр}$, S_{max} , $T_{нукл}$).

Зная угол смачивания (θ) и радиус (r^*) зародышей серы, образующихся на поверхности затравочных частиц, можно рассчитать объем зародышей (V), используя выражение из [2], и число молекул (n_m) в зародыше: $n_m = \frac{V\rho N_A}{M}$, где $\rho = 1.81 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [13] – плотность жидкой серы. Результаты также приведены в табл. 1.

Итак, в настоящей работе разработан экспериментальный метод определения параметров критического зародыша (радиус, угол смачивания) при гетерогенной нуклеации пересыщенного пара в проточной камере. Метод включает в себя методику определения минимального размера ядер конденсации, на которых может протекать гетерогенная нуклеация, и методику селективной сепарации наночастиц, позволяющую установить зону интенсивной нуклеации. На примере нуклеации пара серы на наночастицах оксида вольфрама определены параметры критических зародышей серы, образующихся на поверхности затравочных частиц, при $T_{нукл} \approx 304 \text{ К}$ для пяти значений $R_{гр}$ и пересыщения (табл. 1). Установлено, что угол смачивания $\theta \approx 35^\circ$.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (междисциплинарный интеграционный

проект № 3), СО РАН – Тайвань (проект сотрудничества № 7), РФФИ (грант 11–08–01204-а), а также CNR–РАН (соглашение о сотрудничестве между CNR (Итальянский национальный исследовательский совет) и РАН (Российская Академия наук) на 2011–2013 годы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Padilla K., Talanquer V.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 3. P. 1319–1325.
2. *Fletcher N.H.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 23. P. 572–576.
3. *Good R.J., Koo M.N.* // J. Colloid and Interface Sci. 1979. V. 71. № 2. P. 283–292.
4. *Viswanadam G., Chase G.G.* // J. Colloid and Interface Sci. 2012. V. 367. № 1. P. 472–477.
5. *Reischl G.P., Makela J.M., Necid J.* // Aerosol Sci. and Technol. 1997. V. 27. P. 651–672.
6. *Валиулин С.В., Карачев В.В., Онищук А.А. и др.* // ДАН. 2011. Т. 437. № 1. С. 60–64.
7. *Мавлеев Р.А., Анкилов А.Н.* // Коллоид. журн. 1985. Т. 15. № 3. С. 523.
8. *Cheng Y.S., Yeh H.C., Brinsko K.J.* // Aerosol Sci. and Technol. 1985. V. 4. № 2. P. 165.
9. *Петухов Б.С.* Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах. М.: Энергия, 1967. 412 с.
10. *Brown G.M.* // AIChE J. 1960. V. 6. № 2. P. 179–183.
11. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 542 с.
12. *Лазарев В.И., Костриков В.И.* // ЖАХ. 1970. Т. 25. В. 3. С. 553–555.
13. *Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоиздат, 1991. 1234 с.
14. *Uchtmann H., Kazitsyna S.Yu., Hensel F., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11754–11762.