

凝并和成核机理下颗粒尺度分布的 Monte Carlo求解

赵海波, 郑楚光

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要 颗粒的凝并和成核现象影响其尺度分布, 现有的 Monte Carlo方法描述颗粒尺度分布的时间演变过程存在若干困难. 提出了一种新的多重 Monte Carlo (MMC) 算法, 基于时间驱动, 利用加权的虚拟颗粒的思想, 在模拟过程中保持虚拟颗粒总数不变和计算区域体积不变. 利用该算法对“常凝并核, 一阶成核”的情况下颗粒尺度分布的时间演变过程进行了数值求解, 所得结果与数值解相符, 表明 MMC 算法具有高且稳定的计算精度. 另外, MMC 算法由于跟踪比实际颗粒数目少得多的虚拟颗粒而具有较低的计算代价.

关键词 Monte Carlo方法; 颗粒尺度分布; 凝并; 成核; 通用动力学方程

中图分类号 O641; TQ 026.5; TK121 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2005)11-2086-04

凝并 (Coagulation) 是两颗单独的颗粒 A 和 B 粘结而形成一颗新颗粒 C 的过程. 成核 (Nucleation) 是气相 (或液相) 介质中的某些组分实现向固相 (或液相) 质量迁移的过程; 成核可称为气固 (液) 转化或化学反应^[1], 本文所涉及到的成核都是均相成核或自身成核. 自然界和工程应用中均广泛存在颗粒凝并和成核现象^[2]. 颗粒凝并和成核会改变颗粒尺度分布, 而颗粒尺度分布是离散系统动力学演变过程的关键参数之一. 可以利用通用动力学方程 (GDE; 也可称为粒数衡算方程, 简称 PBE) 描述在凝并和成核机理作用下颗粒尺度分布的时间演变过程^[3]. 凝并和成核的 GDE 由于其局部积分微分特性而造成许多数值求解困难. 基于欧拉体系的矩方法^[4]、分区法^[5]、离散法^[1]和离散分区法^[3]等, 由于需要对颗粒尺度分布进行离散而存在数值误差和数值求解难点. 基于拉格朗日体系的 Monte Carlo (MC) 方法具有离散本性, 与颗粒尺度分布的离散特性相符, 且用该方法能得到颗粒的轨道经历效应和历史效应而具有更强的扩展能力. 由于 MC 方法需要跟踪 $10^3 \sim 10^7$ 个模拟颗粒而导致计算量较大, 并且由于凝并和成核使得常体积 MC^[6] 中实际颗粒数目剧烈波动而具有不稳定的统计精度. 文献 [7] 提出用一种常数目法来求解 GDE, 通过实时收缩或扩展计算区域而保持计算区域内模拟颗粒数目恒定, 它能保持稳定的计算精度, 但计算区域的变动使得其难以考虑边界条件等, 也不便于工程应用和科学定量分析. 由于目前所有的 MC 方法所采用的子系统 (Subsystem) 是在假设整体系统充分搅拌和空间各向同性条件下进行计算的, 故其在实际应用中也受到种种限制. 本文采用一种新的 MC 方法来描述颗粒凝并和成核机理下颗粒尺度分布的时间演变过程, 试图解决现有 MC 方法依赖于“子系统”、计算代价较大、或难以协调计算代价和计算精度之间的矛盾、或难以工程实际应用和科学定量分析等缺陷.

1 算 法

1.1 同时考虑凝并和成核的计算策略

我们提出的 MC 算法是基于时间驱动^[8], 在恰当的时间步长内考虑所有颗粒可能会发生的各种情况, 认为这些情况是解耦的和互相独立的, 基于凝并和成核驱动的 MC 方法^[6], 虽然由于需要明确的时间窗口离散而导致计算量较大, 但却更容易与求解两相流模型、基于时间驱动计算策略的数值算法耦合. 由于该算法同时具有时间驱动 MC、常体积 MC 和常数目 MC 的特点, 故命名为多重 Monte

收稿日期: 2004-11-26

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 90410017) 和国家重点基础研究专项经费 (批准号: 2002CB211602) 资助.

联系人简介: 赵海波 (1977 年出生), 男, 博士, 讲师, 主要从事离散系统数值模拟研究. E-mail: kinsmannzhhb@163.com

Carlo (multi-Monte Carlo, 简称 MMC) 算法. 由于在足够小的时间步长 Δt 内, 颗粒的凝并与成核互相解耦, 故设计中可以同时考虑凝并和成核的 MMC 算法的计算流程.

1.2 引入加权虚拟颗粒及设置时间步长

引入子系统概念的 MC 方法中, 每颗模拟颗粒代表实际系统中一定数目的实际颗粒, 每颗模拟颗粒均有一定数目的权值. 常体积 MC^[6] 中模拟颗粒数目的权值始终不变. 在常数目 MC^[7] 中所有模拟颗粒的数目权值均随时间变化发生同等程度的改变. 在 MMC 算法中, 引入加权虚拟颗粒的概念, 即一组尺度相同或者相近的实际颗粒具备同样的属性和行为, 它们由一颗或几颗具有适当数目权值的虚拟颗粒代表. 在系统动力学演变过程中, 按照各种情况的不同后果, 通过改变相关虚拟颗粒数目的权值和尺度, 同时保持计算区域体积和虚拟颗粒总数目不变. 引入虚拟颗粒的具体步骤和实例参见文献 [9].

在某个计算区域 V 内, 设实际颗粒个数为 N , 虚拟颗粒个数为 N_f ($N_f \ll N$). 虚拟颗粒 i 在单位时间内发生一次凝并 (包括不同的虚拟颗粒间发生的凝并和同一颗虚拟颗粒内部发生的凝并) 的次数为

$$C_i = \frac{i_i \times (kw_{t_i} - 1)}{2} + \sum_{j=1, i \neq j}^{N_f} (i_j \times kw_{t_j}) \quad (2)$$

式中, kw_{t_i} 为虚拟颗粒 i 的数目权值. C_i 也可称为虚拟颗粒 i 发生一次凝并的总概率, i_j 为虚拟颗粒 i 和 j 的凝并核. 于是虚拟颗粒 i 只发生一次凝并的时间尺度 (称为凝并时间尺度) 为 $t_{i, \text{coag}} = 1/C_i$. 依据成核的定义, 产生一颗实际颗粒的时间尺度 (称为成核时间尺度) 为 $t_{\text{nuc1}} = (V_{\text{min}}, V) [1/J_0(V, t)]$, 其中 (V_{min}, V) 为 Dirac delta 函数, $J_0(V, t)$ 为成核核. 时间步长 Δt 必须小于或等于最小的凝并时间尺度, 也必须小于或等于最小的成核时间尺度, 故应当满足如下规则:

$$\Delta t \leq \min \left\{ \frac{1}{\max_{i=1, \dots, N_f} (C_i)}, (V_{\text{min}}, V) [1/J_0(V, t)] \right\}, \quad 0.01 \quad (3)$$

1.3 处理凝并和成核

采用 Nanbu 算法^[10] 来判断当前跟踪的虚拟颗粒 i 是否发生凝并和寻找凝并伙伴 j . 假设 R_1 为满足均匀分布、位于 $[0, 1]$ 的随机数, 判断虚拟颗粒 i 在时间步长 Δt 内将发生一次凝并的数学关系式为 $R_1 < C_i \Delta t$. 虚拟颗粒 i 的凝并伙伴通过如下步骤选择: 首先计算当前 Δt 内跟踪颗粒 i 与其它某颗虚拟颗粒 j 发生凝并的概率 $P_{ij} = kw_{t_j} \times i_j \times \Delta t$, 跟踪颗粒 i 内部发生凝并的概率为 $P_{ii} = (kw_{t_i} - 1) / 2 \times i_i \times \Delta t$. 然后, 如果以下关系得到满足, 则认为虚拟颗粒 j 为虚拟颗粒 i 的凝并伙伴:

$$\sum_{k=1}^{j-1} P_{ik} < R_1 < \sum_{k=1}^j P_{ik}, \quad j \in (1, N_f) \quad (4)$$

为了保持虚拟颗粒的总数目不变, 并不舍弃发生凝并的两颗虚拟颗粒 i 和 j 中的任何一颗, 也不添加一颗新的虚拟颗粒, 而是通过调整两颗虚拟颗粒数目的权值和体积来体现凝并后果, 同时保持计算区域体积不变. 认为凝并的发生使得两虚拟颗粒数目的权值 kw_{t_i} 和 kw_{t_j} 均各自减少了一半, 并且其体积均变为 $(V_i + V_j)$. 由于每颗虚拟颗粒均需要判断其是否凝并和寻找其凝并伙伴, 所以对于同一凝并将被检测到 2 次. 如果当前跟踪的虚拟颗粒为 i , 则只处理虚拟颗粒 i 以体现凝并的后果, 而不对当前的凝并伙伴 j 作任何改变, 即 $(kw_{t_i})_{\text{new}} = kw_{t_i} / 2$; $(V_i)_{\text{new}} = V_i + V_j$. 如果当前跟踪颗粒轮到虚拟颗粒 j 时, 理论上会检测到同一凝并, 且其凝并伙伴为虚拟颗粒 i , 同样仅仅改变当前跟踪的虚拟颗粒 j 的数目权值和体积以体现凝并的后果, 即 $(kw_{t_j})_{\text{new}} = kw_{t_j} / 2$; $(V_j)_{\text{new}} = V_i + V_j$. 一般成核核体 (nuclei) 体积为 V_{min} , 在单位体积和 Δt 内产生的核体数目为 $n_{\text{nuc1}} = \Delta t \times J_0(V_{\text{min}}, V)$, 由于时间步长的限制, $n_{\text{nuc1}} < 1$. 如果满足均匀分布和位于 $[0, 1]$ 的随机数 $R_2 < n_{\text{nuc1}}$, 则认为发生成核现象, 利用一个虚拟颗粒 k 代表这颗新产生的核体, 则 $V_k = V_{\text{min}}$, $kw_{t_k} = 1$. 虚拟颗粒总数目将增加一个, 增加 MC 的计算量. 为了保持虚拟颗粒数目, 随机寻找一颗体积等于或者近似等于 V_{min} 的虚拟颗粒 m , 把 k 和 m 合并, 则 m 的属性为 $(V_m)_{\text{new}} = V_{\text{min}}$, $(kw_{t_m})_{\text{new}} = kw_{t_m} + 1$.

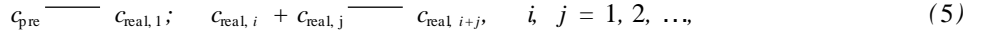
2 结果与讨论

2.1 算例描述

核体产生的速率通常取决于前驱体 (Precursor) 的浓度, 一般认为核体的产生速率与前驱体的浓度

$c_{pre}(t)$ 成一阶正比^[1],也就是说 $J_0(t)(V_{min}, V) = K_N c_{pre}(t) = -dc_{pre}(t)/dt$, 其中 K_N 为成核速率. 可以推导得到 $c_{pre}(t) = c_{pre}(0) \exp(-K_N t)$, 故 $J_0(t)(V_{min}, V) = K_N c_{pre}(0) \exp(-K_N t)$.

假设初始时刻单位体积的计算区域内不存在任何实际颗粒, 随着时间的推移, 前驱体不断转化为核体(即成核), 核体之间发生凝并而长成更大的颗粒. 该过程可以利用如下“类”化学方程式来表示:



式中, 第一个化学反应方程表示成核, 第二个化学反应方程表示凝并. 在本举例中, 颗粒之间的凝并速率与尺度无关, 即 $k_{ij} = K_B$, 其中 K_B 为常数. 定义成核特征时间尺度为 $\tau_N = 1/K_N$, 凝并特征时间尺度为 $\tau_c = 1/[K_B c_{pre}(0)]$, 在成核和凝并两种机理的共同作用下, 实际颗粒的总浓度满足下式^[7]:

$$\frac{dc_{real}}{dt} = \frac{c_{pre}}{\tau_N} - \frac{1}{2} \frac{c_{real}^2}{\tau_c} = \frac{c_{pre}(0) \exp(-K_N t)}{\tau_N} - \frac{1}{2} \frac{c_{real}^2}{\tau_c} \quad (6)$$

根据质量守恒原则, 任何时刻剩余的前驱体质量与实际颗粒质量总和等于初始时刻前驱体质量的总和, 即 $c_{pre}(t)V_{pre} + c_{real}(t)V_{real} = c_{pre}(0)V_{pre}$. 故实际颗粒的平均质量为

$$V_{real} = [c_{pre}(0)V_{pre} - c_{pre}(t)V_{pre}] / c_{real}(t) = c_{pre}(0)V_{pre} [1 - \exp(-K_N t)] / c_{real}(t) \quad (7)$$

联立方程(6)和(7), 利用数值算法(本文采用定步长欧拉方法)得到实际颗粒的总浓度和平均尺度, 并将其作为 MMC模拟结果的参照. 本文中, $c_{pre}(0) = 10^5$ Particles/ m^3 , $K_B = 6.405 \times 10^{-6} m^3 / (Particles \cdot s)$, 前驱体和核体的体积均为 1. 通过调整 K_N 使得 τ_N / τ_c 值分别为 0.5, 1和 10, τ_N / τ_c 越小, 表明成核速率越快. 虚拟颗粒数目的上限为 3 000, 演变的时间长度均取为 $10\,000 \tau_N$.

2.2 模拟

图 1为实际颗粒的总浓度随时间的演变. 在起始阶段, 由于前驱体的浓度较大, 成核过程占主导地位, 实际颗粒数目不断攀升, 当时间演变到 $t/\tau_N = \tau_N / \tau_c$ 附近, 凝并开始占主导地位, 实际颗粒数目开始下降. 图 2为实际颗粒平均尺度随时间的演变过程, 在 $[0, \tau_N]$ 的时间窗口内, 平均尺度基本维持

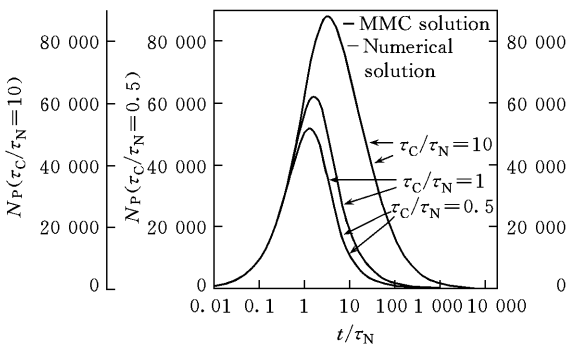


Fig 1 Total particle number

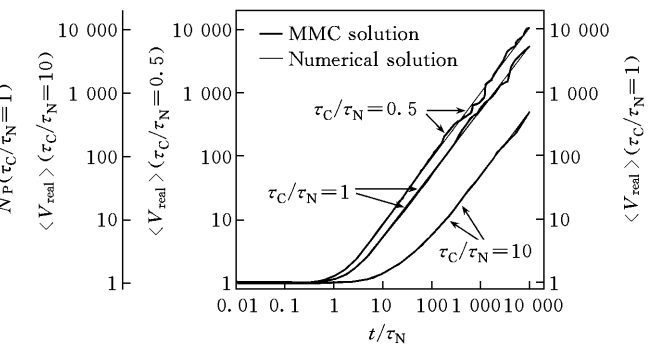


Fig 2 Geometric mean particle volume

在 V_{pre} , 这是由于该段时间窗口内成核时间尺度远远小于凝并时间尺度, 或者说成核概率远远大于凝并概率, 从而使得凝并很少发生的缘故. 在 $t = \tau_N$ 之后, 虽然仍然有少量核体产生, 但是凝并发生的概率却远远大于成核概率, 使得颗粒平均尺度基本呈指数增长. 图 3为实际颗粒尺度分布的一阶矩 M_1 随时间的演变过程, $M_1(t) = \int n_p(V, t) V dV$, 物理意义为颗粒总体积, 是颗粒尺度分布的一个重要参数. 由图 3可知, 从初始时刻 $t=0$ 开始, $M_1(t)$ 基本呈指数增长, 这是由于颗粒的成核所导致的. 当在 $t = \tau_N$ 之后, $M_1(t)$ 基本保持不变, 这是由于颗粒成核很少发生, 而颗粒的凝并不改变一阶矩 $M_1(t)$ 的缘故. 图 1~3的 MMC数值模拟结果与数值解符合得很好, 证明同时考虑凝并和成核的 MMC算法具有较高且稳定的计算精度. 以上几种计算过程

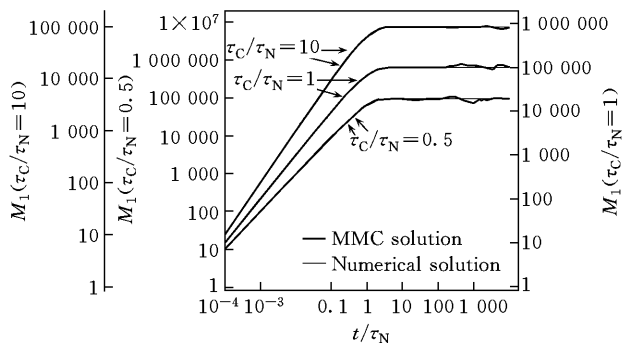


Fig 3 The first-order moment of particle size distribution

中,所耗费的计算时间均为 20 min左右(CPU为 Athlon Xp2500+,内存为 512M),可见其计算量较小.

2.3 讨论

GDE的建立把复杂的凝并机理和成核机理分别转移到凝并核和成核核的模型中,而 MMC算法成功地减小了 GDE的数值求解难度,此时只要能够给出不同情况下相应的凝并核和成核核,用 MMC算法可方便地描述颗粒尺度分布的时间演变过程. MMC算法的计算代价主要消耗在时间步长的计算上,即使对于工程和自然界中非常复杂的凝并核和沉积核,其计算量也无明显增加. 用 MMC算法能得到颗粒的浓度、颗粒平均尺度和颗粒分散度等整体信息以及任意时刻的颗粒尺度分布等细节信息. MMC算法扩展能力很强,不但可方便地把冷凝^[9]、蒸发^[11]、破碎^[11]、沉积^[12]等考虑进来,也可进行多组分、多分散性颗粒的 GDE求解,甚至可与两相湍流模型耦合而描述两相流场的动力学演变.

参 考 文 献

- [1] Landgrebe J. D., Pratsinis S. E. *Ind Eng Chem. Res* [J], 1989, **28**: 1474—1481
- [2] ZHANG Mao-Gen(张茂根), WENG Zhi-Xue(翁志学), HUANG Zhi-Ming(黄志明) *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 1999, **20**(11): 1795—1799
- [3] Landgrebe J. D., Pratsinis S. E. *J. Colloid Interface Sci* [J], 1990, **139**: 63—86
- [4] Nijhawan S., McMurry P. H., Swihart M. T. *et al.* *Journal of Aerosol Science* [J], 2003, **34**: 691—711
- [5] Spicer P. T., Chaouli O., Tsantilis S. *et al.* *Journal of Aerosol Science* [J], 2002, **33**: 17—34
- [6] Garcia A. L. *Physica* [J], 1987, **143A**: 535—546
- [7] Lin Y., Lee K., Matsoukas T. *Chemical Engineering Science* [J], 2002, **57**: 2241—2252
- [8] Liffman K. *Journal of Computational Physics* [J], 1992, **100**: 116—127
- [9] Zhao H. B., Zheng C. G., Xu M. H. *J. Colloid Interface Sci* [J], 2005, **286**(1): 195—208
- [10] Nanbu K. *J. Phys. Soc. Jpn* [J], 1980, **49**: 2042—2049
- [11] Zhao H. B., Zheng C. G., Xu M. H. *Powder Technology* [J], 2005, **154**(2-3): 164—178
- [12] ZHAO Hai-Bo(赵海波), ZHENG Chu-Guang(郑楚光), XU Ming-Hou(徐明厚). *Acta Aerodynamica Sinica(空气动力学学报)* [J], 2005, in press

Monte Carlo Solution of Particle Size Distribution under Simultaneous Coagulation and Nucleation

ZHAO Hai-Bo*, ZHENG Chu-Guang

(State Key Lab of Coal Combustion, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract Particle size distribution evolves with time undergoing both particle coagulation and nucleation process. There are some difficulties for popular Monte Carlo (MC) methods to solve general dynamic equation (GDE) for simultaneous coagulation and nucleation of particle. A new multi-Monte Carlo (MMC) method was promoted to describe the time evolution of particle size distribution. MMC method is based on “time-driven” technique and introduces the concept of “weighted fictitious particle”. Furthermore, MMC keeps synchronously the computational domain and the total number of fictitious particles constant. MMC method was used to simulate the time evolution of particle size distribution for constant coagulation kernel and the first-order nucleation kernel. The simulation results obtained by MMC method are in good agreement with numerical solutions, which proves that MMC method has a high and stable computational precision. In addition, MMC method has a low computation cost because the number of those tracked fictitious particles in MMC method is far less than that of the real particles.

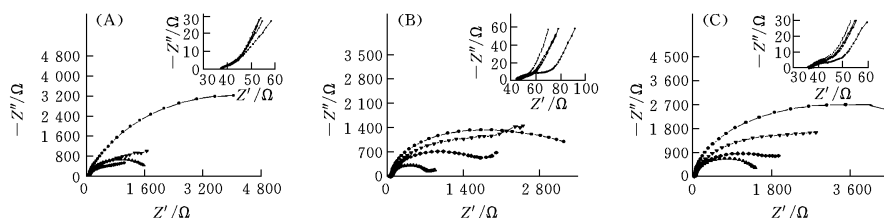
Keywords Monte Carlo method; Particle size distribution; Coagulation; Nucleation; General dynamic equation

(Ed: I, X)

2076 **Effects of Methanol Contaminant in Electrolyte on Performance of Graphite Electrodes for Lithium Batteries Studied via Electrochemical Impedance Spectroscopy**

ZHUANG Quan-Chao, CHEN Zuo-Feng, DONG Quan-Feng, JIANG Yan-Xia, ZHOU Zhi-You, SUN Shi-Gang*

Chem. J. Chinese Univ., 2005, 26(11), 2073—2076



2081 **Statistical Mechanics and Reaction Dynamics Theory for Polycondensations**

WANG Hai-Jun*, HONG Xiao-Zhong, BA Xin-Wu

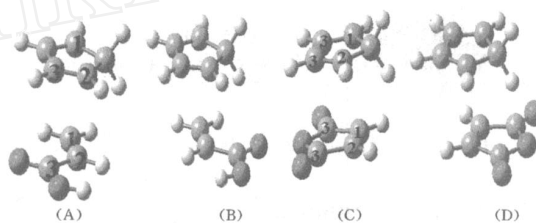
Chem. J. Chinese Univ., 2005, 26(11), 2077—2081

$$\frac{p_a}{bN_b(1-p_a)(1-p_b)} = \frac{p_b}{aN_a(1-p_a)(1-p_b)} = \frac{V_0}{V} \exp\left[-\frac{G}{RT}\right] = k \quad (10)$$

2085 **Application of ABEEM - Model to Stereoselectivity in Classical Diels-Alder Reactions**

LI Ming-Nan, YANG Zhong-Zhi*

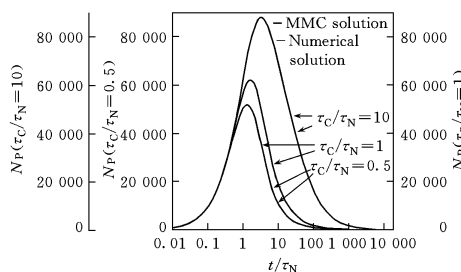
Chem. J. Chinese Univ., 2005, 26(11), 2082—2085



2089 **Monte Carlo Solution of Particle Size Distribution under Simultaneous Coagulation and Nucleation**

ZHAO Hai-Bo*, ZHENG Chu-Guang

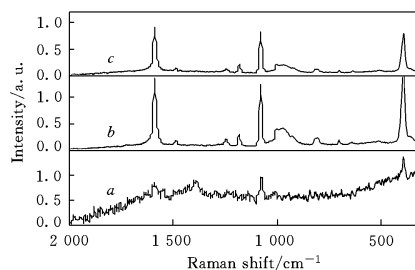
Chem. J. Chinese Univ., 2005, 26(11), 2086—2089



2092 **Preparation of Ag_{core}Au_{shell} Composite Bimetallic Nanoparticles and Its Surface-enhanced Raman Spectroscopy**

CUI Yan, GU Ren-Ao*

Chem. J. Chinese Univ., 2005, 26(11), 2090—2092



2096 **Structure and Electrochemical Properties of LiFePO₄ as the Cathode of Lithium Ion Battery**

LU Jun-Biao, TANG Zi-Long*, LE Bin, ZHANG Zhong-Tai, SHEN Wan-Ci

Chem. J. Chinese Univ., 2005, 26(11), 2093—2096

