

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6004

Ein Aerosolcode zur Modellierung des  
Aerosolverhaltens in technischen Anlagen

H. Mätzing

Institut für Technische Chemie

Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1997

## **Kurzfassung**

### **Ein Aerosolcode zur Modellierung des Aerosolverhaltens in technischen Anlagen**

Ziel des F+E - Programms "Technische Aerosole" ist die numerische Modellierung und experimentelle Untersuchung des Aerosolverhaltens in technischen Anlagen. Dazu wird ein Aerosolcode benötigt, der die Partikelbildung, die Koagulation, den Stoff- und Energieaustausch zwischen Partikel- und Gasphase und die Partikelabscheidung aus der Gasphase quantitativ beschreibt. Wichtig ist dabei die Wahl eines effizienten Ansatzes zur Lösung der Koagulationsgleichung (General Dynamics Equation), der mit den übrigen Transportprozessen verknüpfbar ist. Dazu wird im vorliegenden Modell die Momentenmethode benutzt. Der Aerosolcode berechnet derzeit die Koagulation und simultane Kondensation/Verdampfung für binäre, bimodale Größenverteilungen in wasserhaltigen Aerosolen. Die Rechnungen wurden mit Hilfe von Literaturdaten und experimentellen Ergebnissen verifiziert. Der Code läßt sich z.B. auf Waschsysteme von Rauchgasreinigungsanlagen anwenden. Ziel der weiteren Entwicklung ist die Modellierung des Aerosolverhaltens in Müllverbrennungsanlagen.

## **Abstract**

### **An Aerosol Code for the Simulation of the Behaviour of Aerosols in Technical Installations**

The goal of the R+D - program "Technical Aerosols" is the numerical simulation and experimental investigation of the aerosoldynamics in technical installations. This requires an aerosol code which quantitatively describes particle formation, coagulation, heat and mass exchange between gas and particulate phase and the separation of particles from the gas phase. Hence an efficient solution method is needed for the General Dynamics Equation of particle coagulation. The method of moments is used in the present model, since it is compatible with most other aerosol processes. Presently, coagulation and simultaneous condensation/evaporation can be modelled for binary, bimodal size distributions in aqueous aerosols. The calculations were verified by comparison with literature data and with experiments. The code can be applied to wash-out units of flue gas cleaning devices. The further goal is to simulate the behaviour of aerosols in waste incinerators.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	1
<b>2.</b>	<b>Theorie</b>	4
2.1	Lösung der GDE für binäre, bimodale Größenverteilungen	5
2.2	Erweiterung des Gleichungssystems um Kondensation/ Verdampfung	11
2.3	Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften der Gasphase	13
2.4	Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften der Partikelphase	16
2.5	Struktur des Aerosolcodes	18
<b>3.</b>	<b>Verifikation des Aerosolcodes</b>	20
3.1	Asymptotisches Verhalten der Größenverteilung und Massenbilanz	20
3.2	Verdampfung von Wassertröpfchen	21
<b>4.</b>	<b>Wachstum von Natriumsulfatpartikeln durch Aufnahme von Wasserdampf</b>	22
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	24
<b>6.</b>	<b>Literatur</b>	25

## Verzeichnis der verwendeten Symbole

aq	<i>im Index:</i> wäßrige Lösung
$b_0, b_2$	Hilfsgrößen zur Berechnung der Stoßgeschwindigkeitsdichte
$c_i$	Konzentration der Komponente i
$C_p$	spezifische Wärme
$C_{pi}$	spezifische Wärme der Komponente i
d	Partikeldurchmesser
$d_g$	mittlerer geometrischer Partikeldurchmesser
$k_B$	Boltzmann - Konstante
$m_1$	Monomervolumen
$n, n_1, n_{(v, t)}$	Anzahlverteilungsdichte
$n_S$	Monomerkonzentration bei Sättigung
r	Partikelradius
t	Zeit
$v, \bar{v}$	Partikelvolumen
$v_1$	Monomervolumen
$V_g$	mittleres geometrisches Volumen
$x_i$	Molenbruch der Komponente i

FM	<i>im Index:</i> Bereich der freien Moleküle
B	Hilfsgröße zur Berechnung der Stoßgeschwindigkeitsdichte
$B_3$	Hilfsgröße zur Berechnung der Cunningham - Korrektur
BP	<i>im Index:</i> Siedepunkt
C	<i>im Index:</i> Kontinuumsbereich
$C_{(v)}$	Cunningham - Korrektur
D	Diffusionskoeffizient
FP	<i>im Index:</i> Gefrierpunkt
G	Hilfsgröße zur Berechnung des Partikelwachstums
G	<i>im Index:</i> Gasphase
M	Moment
$M_{k(1)}, M_{k(2)}$	k - tes Moment der Moden 1 bzw. 2
$M_L$	Molmasse der flüssigen Phase
$M_{i(mol)}$	Molmasse der Komponente i
$N, N_{(t)}$	Gesamtanzahldichte (zur Zeit t)
P	Druck
P	<i>im Index:</i> Partikelphase
Q	Wärmemenge
R	Gaskonstante

$V$	Volumen
$V_i$	Volumen der Komponente $i$
$V_{i(\text{mol})}$	Molvolumen der Komponente $i$
$V_{\text{ges}}$	Gesamtvolumen
$S$	Sättigungsverhältnis
$T$	Temperatur
$T_c$	Temperatur in °C

$m$  Molalität

$\beta, \beta_1, \beta_{(v, \bar{v})}$	Stoßgeschwindigkeitsdichte
$\lambda_G$	mittlere freie Weglänge im Gas
$\lambda_W$	Wärmeleitfähigkeit
$\mu$	Viskosität
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Größenverteilungsbreite
$\xi_i$	Viskositätsparameter der Komponente $i$
$\vartheta, \tau, \xi, \zeta$	zusammengefaßte Koagulations- und Kondensationsgeschwindigkeiten

$\Delta_v H$  Verdampfungsenthalpie

## 1. Einleitung

Ziel des F&E - Programms "Technische Aerosole" ist die quantitative Modellierung des Aerosolverhaltens in technischen Anlagen auf der Basis experimenteller Untersuchungen und Literaturdaten (Mätzing, 1994). Die vollständige Beschreibung des Aerosolverhaltens umfaßt die in Abb. 1 gezeigten Aerosolprozesse, beginnend mit der Partikelbildung und über einige Transportprozesse und Ablagerungsmechanismen bis hin zur Filtration. Dabei wird nicht ausgeschlossen, daß einige dieser Aerosolprozesse an mehreren Stellen von z.B. Müll- und Sondermüllverbrennungsanlagen stattfinden können. Dort ist nicht nur der Brennraum als Partikelquelle zu betrachten, sondern auch die in Quenchen und Wäschern eingedüsten Wassertropfen sowie in ungünstigen Fällen die Teile der Rauchgasreinigungsstrecke, die durch ihre niedrige Tempe-

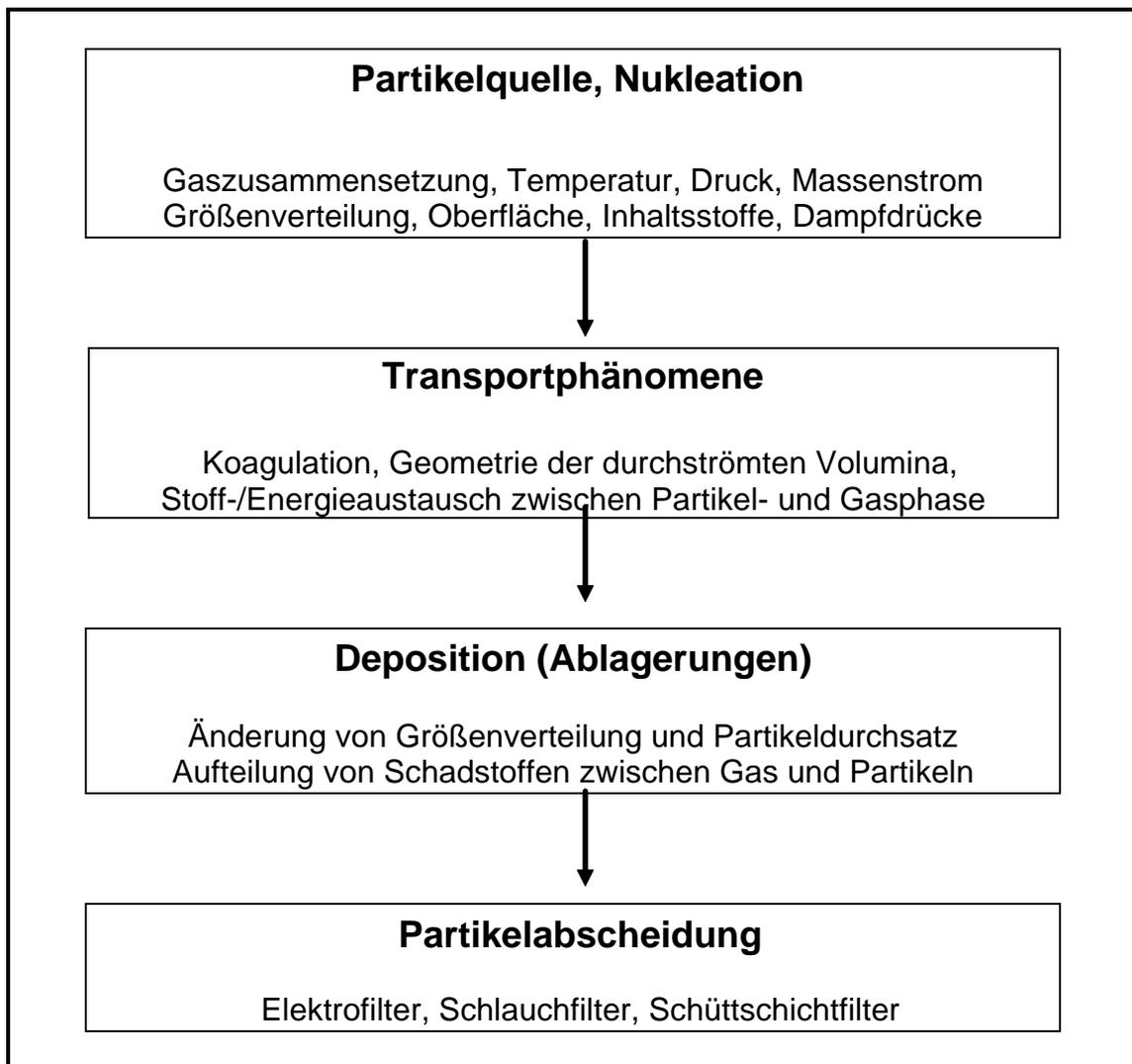


Abb. 1: Aerosolprozesse in technischen Anlagen

ratur und ihren hohen Wassergehalt den Gas-Partikel-Übergang von nicht vollständig ausgewaschenen Säure- und Salzbildnern ermöglichen. In ähnlicher Weise ist auch mit den übrigen in Abb. 1 genannten Aerosolprozessen an mehreren Stellen technischer Anlagen unter ggf. sehr unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen zu rechnen.

Ein Rechenmodell zur quantitativen Beschreibung des Aerosolverhaltens in technischen Anlagen erfordert also die Berücksichtigung und Verknüpfung von Aerosoldynamik, Thermodynamik, Reaktionskinetik und Strömungsmechanik. Voraussetzung für die Machbarkeit eines solchen Vorhabens ist die Wahl eines geeigneten mathematischen Verfahrens zur Lösung der Koagulationsgleichungen bzw. der General Dynamics Equation (GDE). Das Lösungsverfahren soll die für die übrigen Transport- und Reaktionsgleichungen benötigten Aerosoleigenschaften mit bestmöglicher Genauigkeit und möglichst geringem Zeitaufwand berechnen, und es soll mit den anderen Modellteilen verknüpfbar sein. Diese Forderungen lassen sich mit der sog. Momentenmethode erfüllen. Dabei wird der Typ der Größenverteilung oder auch die Überlagerung mehrerer Verteilungen vorgegeben, und es werden - im Gegensatz zu diskreten Modellen - nur integrale Aerosoleigenschaften berechnet, z.B. mittlerer Durchmesser, mittlere Oberfläche, mittleres Volumen (= Momente). Einzelne Größenklassen werden nicht explizit aufgelöst, daher rührt die geringe Rechenzeit und eine implizit höhere Genauigkeit bzgl. der Massenerhaltung im Vergleich zu diskreten Verfahren. Nachteile der Momentenmethode sind die Beschränkung auf wenige Typen von Größenverteilungen (z.B. log-normal) und auf Fälle, in denen der Kelvin-Effekt vernachlässigbar ist. Die Einschränkung auf log-Normalverteilungen ist unkritisch, da technische Aerosole i.a. gut mit log-Normalverteilungen charakterisiert werden können. Die Vernachlässigung des Kelvin-Effekts ist solange tragbar, wie neben dem Partikeldurchmesser andere Größen (Temperatur, Zusammensetzung etc.) den Dampfdruck der Partikel wesentlich bestimmen. Die Nachteile der Momentenmethode werden durch die Anwendbarkeit auf komplizierte Strömungsverhältnisse, z.B. in gekrümmten Rohrleitungen, Wäschern und Filtern, bei weitem aufgehoben. Darüberhinaus können Abweichungen der Partikel von der Kugelform durch Formfaktoren berücksichtigt werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Wahrscheinlichkeit, daß in den erwähnten technischen Anlagen (MVA, SMVA) häufig Partikel unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung und Größenklasse gleichzeitig anzutreffen sind, z.B. Flugasche und Ruß, filtergängiger Staub und Wassertropfen. Um diese Fälle wenigstens qualitativ berücksichtigen zu können, ist es sinnvoll, das Koagulationsmodell auf binäre, bimodale Größenverteilungen auszulegen.

Im folgenden wird die Entwicklung eines Aerosolmodells vorgestellt, das Koagulation, Kondensation und Verdampfung im Fall bimodaler Größenverteilungen berechnet.

## 2. Theorie

Der entscheidende Punkt für alle Aerosolmodelle ist die effiziente Lösung der sog. General Dynamics Equation (GDE) für die Koagulation. Es handelt sich dabei um eine Integro-Differentialgleichung mit folgender Form im monomodalen Fall:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v - \bar{v}, \bar{v}) n(v - \bar{v}, t) n(\bar{v}, t) d\bar{v} - n(v, t) \int_0^\infty \beta(v, \bar{v}) n(\bar{v}, t) d\bar{v}$$

Darin bezeichnet der erste Term auf der rechten Seite die Zahl von Partikeln der Größe  $v$ , die aus kleineren Partikeln entstehen; der Faktor  $\frac{1}{2}$  korrigiert die Doppelzählung im Integral. Der zweite Term beschreibt die Abnahme dieser Partikel durch Koagulation mit allen anderen. Durch die Integration über alle Partikelgrößen ergibt dies die Änderung der gesamten Partikelanzahl bzw. -anzahldichte. Die Gleichung kann für den bimodalen Fall entsprechend modifiziert und um einen Kondensations-/Verdampfungsterm erweitert werden (Friedlander, 1977). Im vorliegenden Fall wird dabei die Voraussetzung gemacht, daß die Koagulation zwischen den Moden einen Massentransfer vom feineren zum gröberen Mode bewirken kann, jedoch nicht umgekehrt. Die Koagulation kann also den feinen Mode ohne Änderung seiner stofflichen Zusammensetzung abreichern und den groben Mode unter Zunahme der entsprechenden mittleren Stoffkonzentration anreichern. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt natürlich darin, daß die Bimodalität der Größenverteilung während bzw. trotz der Koagulation erhalten bleibt und keine Aufteilung in weitere Moden berücksichtigt wird.

Wie bereits erwähnt, gibt es kein allgemeingültiges geschlossenes Lösungsverfahren für die GDE. Wegen den praktischen Vorteilen wird hier die sog. Momentenmethode angewandt. Dabei wird die GDE so umgeformt, daß man die Zeitabhängigkeit gemittelter Größen (= Momente) erhält. Bei Vorgabe geeigneter Größenverteilungsfunktionen (z.B. log-normal) erhält man dann ein geschlossen lösbares Differentialgleichungssystem, das die zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung quantitativ beschreibt. Weiter unten wird gezeigt, daß dazu drei Differentialgleichungen pro Partikelmode ausreichen.

Kondensation und Verdampfung stellen einen Stoff- und Energieaustausch zwischen Partikel- und Gasphase dar. Sie beeinflussen somit nicht die Partikelanzahldichte, wohl aber deren Größe, Zusammensetzung, usw. Diese Vorgänge können in das o.g. Differentialgleichungssystem einbezogen werden. Um zu einer quantitativen Beschreibung zu kommen, wird hierbei eine Vielzahl von Stoffdaten (Dampfdruck, spez. Wärme) als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung sowohl für die Gasphase wie für die Partikelphase benötigt. Im vorliegenden Fall wird explizit das System Natriumsulfat - Wasser (= Partikelphase) in Wechselwirkung mit  $N_2$  -  $O_2$  -  $H_2O$  -  $CO_2$  (Luft / Rauchgas) betrachtet.

## 2.1 Lösung der GDE für binäre, bimodale Größenverteilungen

Für binäre, bimodale Größenverteilungen werden zwei GDE's benötigt, wobei die Stoßgeschwindigkeit  $\beta$  und die Größenverteilung  $n$  stoffabhängig sind. Die GDE's für  $\partial n_1/\partial t$  und  $\partial n_2/\partial t$  bestehen dann aus vier Termen:

- Bildung von Partikeln der Größe  $v$  aus kleineren Partikeln der gleichen Substanz
- Verlust von Partikeln der Größe  $v$  durch Koagulation mit allen Partikeln der gleichen Substanz
- Bildung von Partikeln der Größe  $v$  aus kleineren Partikeln beider Substanzen
- Verlust von Partikeln der Größe  $v$  durch Koagulation mit allen Partikeln der anderen Substanz.

Die beiden GDE's lauten damit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_1}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta_1(v - \bar{v}, \bar{v}) n_1(v - \bar{v}, t) n_1(\bar{v}, t) d\bar{v} - n_1(v, t) \int_0^\infty \beta_1(v, \bar{v}) n_1(\bar{v}, t) d\bar{v} \\ & + \int_0^v \beta_{12}(v - \bar{v}, \bar{v}) n_1(v - \bar{v}, t) n_2(\bar{v}, t) d\bar{v} - n_1(v, t) \int_0^\infty \beta_{12}(v, \bar{v}) n_2(\bar{v}, t) d\bar{v} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_2}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta_2(v - \bar{v}, \bar{v}) n_2(v - \bar{v}, t) n_2(\bar{v}, t) d\bar{v} - n_2(v, t) \int_0^\infty \beta_2(v, \bar{v}) n_2(\bar{v}, t) d\bar{v} \\ & + \int_0^v \beta_{21}(v - \bar{v}, \bar{v}) n_2(v - \bar{v}, t) n_1(\bar{v}, t) d\bar{v} - n_2(v, t) \int_0^\infty \beta_{21}(v, \bar{v}) n_1(\bar{v}, t) d\bar{v} \end{aligned}$$

Der Faktor  $\frac{1}{2}$  entfällt bei den "gemischten" Integralen, da keine Doppelzählung vorliegt. Aus Symmetriegründen haben die gemischten Terme gleiche Beträge ( $\beta_{12} = \beta_{21}$ ). Die Momentengleichungen erhält man durch Anwendung des Operators  $\int_0^\infty v^k dv$  auf die GDE's und Umformung (z.B. Megaridis and Dobbins, 1990):

$$\begin{aligned} \frac{d M_{k(1)}}{d t} = & \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \left[ (v + \bar{v})^k - v^k - \bar{v}^k \right] \beta_1(v, \bar{v}) n_1(v, t) n_1(\bar{v}, t) dv d\bar{v} \\ & + \int_0^\infty \int_0^\infty \left[ (v + \bar{v})^k - v^k \right] \beta_{12}(v, \bar{v}) n_1(v, t) n_2(\bar{v}, t) dv d\bar{v} \quad [1] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d M_{k(2)}}{d t} = & \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \left[ (v + \bar{v})^k - v^k - \bar{v}^k \right] \beta_2(v, \bar{v}) n_2(v, t) n_2(\bar{v}, t) dv d\bar{v} \\ & - \int_0^\infty \int_0^\infty \bar{v}^k \beta_{12}(v, \bar{v}) n_1(v, t) n_2(\bar{v}, t) dv d\bar{v} \quad [2] \end{aligned}$$

Darin bedeuten die  $M_{k(1)}$  bzw.  $M_{k(2)}$  die k-ten Momente der Moden 1 bzw. 2, wobei k auch gebrochen und/oder negativ sein kann. Die Doppelintegrale in den Gl. [1] und [2] lassen sich mit Kenntnis der Stoßgeschwindigkeit  $\beta$  lösen (Pratsinis, 1988). Dabei wird unterschieden zwischen dem Bereich der freien Moleküle (Partikelradius kleiner  $1/10$  der mittleren freien Weglänge im Gas) und dem Kontinuumsbereich (Partikelradius größer dem Zehnfachen der mittleren freien Weglänge im Gas). Um ein geschlossenes Gleichungssystem zu erhalten, müssen für diese Bereiche die Gleichungen für die ersten drei Momente aufgestellt und gelöst werden. Dabei entspricht  $M_0$  der Anzahldichte,  $M_1$  dem mittleren Partikelvolumen und  $M_2$  dem mittleren quadratischen Volumen. Letzteres hat z.B. bei der Lichtstreuung eine praktische Bedeutung.

**Im Bereich der freien Moleküle** ist die Stoßgeschwindigkeit gegeben durch

$$\beta_{\text{FM}} = B_{\text{FM}} \left( \frac{1}{v} + \frac{1}{\bar{v}} \right)^{1/2} \left( v^{1/3} + \bar{v}^{-1/3} \right)^{1/2} \quad [3]$$

mit

$$B_{\text{FM}} = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \sqrt{\frac{6 k_B T v_1}{m_1}} \quad [4]$$

Zur Vereinfachung ersetzt man die erste Wurzel in Gl. [3]:

$$\left( \frac{1}{v} + \frac{1}{\bar{v}} \right)^{1/2} = b_0 \left( \frac{1}{v^{1/2}} + \frac{1}{\bar{v}^{1/2}} \right) \quad [5]$$

Damit ergeben sich für die beiden nullten Momente Ausdrücke der Form:

$$\frac{dM_{0(1)}}{dt} = - b_{0(1)} B_{\text{FM}(1)} \times f(M_{r(1)} M_{s(1)}) \quad [6]$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_{0(2)}}{dt} &= - b_{0(2)} B_{\text{FM}(2)} \times f(M_{r(2)} M_{s(2)}) \\ &\quad - \sqrt{b_{0(1)} b_{0(2)}} \bar{B}_{\text{FM}} \times f(M_{r(1)} M_{s(2)}) \end{aligned} \quad [7]$$

mit  $r + s = 1/6$ . Der zweite negative Term in Gl. [7] beschreibt dabei den Partikelaustausch vom feinen Mode (2) in den groben Mode (1). Dabei wird  $\bar{B}_{\text{FM}}$  mit der mittleren Dichte der Stoffe in den Moden (1) und (2) berechnet.

Das erste Moment (= mittleres Partikelvolumen) ändert sich durch Koagulation normalerweise nicht. Wie eingangs erwähnt, wird im vorliegenden Modell jedoch ein Massenaustausch vom feinen Mode (2) in den groben Mode (1) zugelassen. Daher erhält man für die beiden ersten Momente Ausdrücke folgender Art, die sich nur durch das Vorzeichen unterscheiden:

$$\frac{dM_{1(1)}}{dt} = \sqrt{b_{0(1)} b_{0(2)}} \bar{B}_{\text{FM}} \times f(M_{r(1)} M_{s(2)}) \quad [8]$$

$$\frac{dM_{1(2)}}{dt} = - \sqrt{b_{0(1)} b_{0(2)}} \bar{B}_{\text{FM}} \times f(M_{r(1)} M_{s(2)}) \quad [9]$$

mit  $r + s = 7/6$ .

Für die zweiten Momente erhält man (mit  $b_2$  analog zu  $b_0$ ):

$$\begin{aligned} \frac{dM_{2(1)}}{dt} = & 2 b_{2(1)} B_{FM(1)} \times f(M_{r(1)} M_{s(1)}) \\ & + \sqrt{b_{2(1)} b_{2(2)}} \overline{B_{FM}} \times f(M_{r(1)} M_{s(2)}) \end{aligned} \quad [10]$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_{2(2)}}{dt} = & 2 b_{2(2)} B_{FM(2)} \times f(M_{r(2)} M_{s(2)}) \\ & - \sqrt{b_{2(1)} b_{2(2)}} \overline{B_{FM}} \times f(M_{r(1)} M_{s(2)}) \end{aligned} \quad [11]$$

mit  $r + s = 13/6$ .

**Im Kontinuumsbereich** ist die Stoßgeschwindigkeit gegeben durch

$$\beta_C = \frac{2 k_B T}{3 \mu} \left( \frac{C(v)}{v^{1/3}} + \frac{C(\bar{v})}{\bar{v}^{1/3}} \right) \left( v^{1/3} + \bar{v}^{1/3} \right) \quad [12]$$

mit  $B_C = \frac{2 k_B T}{3 \mu}$  und dem Cunningham - Korrekturfaktor  $C(v) = 1 + B_3 \lambda_G / r$ , wobei  $B_3 = 1.257$ . Aus den Gleichungen [1] und [2] erhält man damit Momentengleichungen der folgenden Struktur:

$$\frac{dM_{0(1)}}{dt} = - B_C \left[ f(M_{r(1)} M_{s(1)}) + B_3 \lambda (4\pi/3)^{1/3} f(M_{u(1)} M_{v(1)}) \right] \quad [13]$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_{0(2)}}{dt} = & - B_C \left[ f(M_{r(2)} M_{s(2)}) + B_3 \lambda (4\pi/3)^{1/3} f(M_{u(2)} M_{v(2)}) \right] \\ & - B_C \left[ f(M_{r(1)} M_{s(2)}) + B_3 \lambda (4\pi/3)^{1/3} f(M_{u(1)} M_{v(2)}) \right] \end{aligned} \quad [14]$$

mit  $r + s = 0$  und  $u + v = -1/3$ .

$$\frac{dM_{1(1)}}{dt} = B_C \left[ f(M_{r(1)} M_{s(2)}) + B_3 \lambda (4\pi/3)^{1/3} f(M_{u(1)} M_{v(2)}) \right] \quad [15]$$

$$\frac{dM_{1(2)}}{dt} = - B_C \left[ f(M_{r(1)} M_{s(2)}) + B_3 \lambda (4\pi/3)^{1/3} f(M_{u(1)} M_{v(2)}) \right] \quad [16]$$

mit  $r + s = 1$  und  $u + v = 2/3$ .

$$\begin{aligned} \frac{dM_{2(1)}}{dt} &= 2 B_C \left[ f(M_{r(1)} M_{s(1)}) + B_3 \lambda (4\pi/3)^{1/3} f(M_{u(1)} M_{v(1)}) \right] \\ &+ B_C \left[ f(M_{r(1)} M_{s(2)}) + B_3 \lambda (4\pi/3)^{1/3} f(M_{u(1)} M_{v(2)}) \right] \end{aligned} \quad [17]$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_{2(2)}}{dt} &= 2 B_C \left[ f(M_{r(2)} M_{s(2)}) + B_3 \lambda (4\pi/3)^{1/3} f(M_{u(2)} M_{v(2)}) \right] \\ &+ B_C \left[ f(M_{r(1)} M_{s(2)}) + B_3 \lambda (4\pi/3)^{1/3} f(M_{u(1)} M_{v(2)}) \right] \end{aligned} \quad [18]$$

mit  $r + s = 2$  und  $u + v = 5/3$ .

Die gesuchten Differentialgleichungen [6] - [11] und [13] - [18], mit deren Hilfe sich das zeitliche Verhalten binärer, bimodaler Größenverteilungen berechnen lässt, sind demnach eine Funktion einer Reihe von weiteren, z.T. gebrochen rationalen Momenten. Im Fall von log - Normalverteilungen ist

$$n(v, t) = \frac{N(t)}{3 \sqrt{2\pi} \ln \sigma} \exp \left[ - \frac{\ln^2(v/v_g)}{18 \ln^2 \sigma} \right] \frac{1}{v} \quad [19]$$

und die Momente  $M_k$  sind gegeben durch  $M_k = M_0 v_g^k \exp \left( \frac{9}{2} k^2 \ln^2 \sigma \right)$ . Dieser Ausdruck lässt sich weitgehend automatisiert in die Gl. [6] - [11] und [13] - [18] einsetzen, da alle zur Lösung des Differentialgleichungssystems benötigten Momente die Ordnung  $\pm n/6$  haben. Die Hilfsgrößen  $b_0$  und  $b_2$  wurden von Lee et al. (1984) berechnet und von Pratsinis (1988) wie folgt approximiert:

$$b_0 = 0.633 + 0.092 \sigma^2 - 0.022 \sigma^3 \quad [20]$$

$$b_2 = 0.39 + 0.5 \sigma - 0.214 \sigma^2 + 0.029 \sigma^3 \quad [21]$$

Die Abb. 2 zeigt in verkürzter Form die Grundstruktur des Differentialgleichungssystems. Dabei sind die Koeffizienten  $\xi$  und  $\zeta$  natürlich recht umfangreiche mathematische Ausdrücke, die darüberhinaus für den Bereich der freien Moleküle und den Kontinuumsbereich recht unterschiedliche Gestalt und Werte haben. Der Übergang zwischen diesen beiden Größenbereichen lässt sich in guter Näherung durch das

harmonische Mittel beschreiben, d.h.  $\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_{FM}} + \frac{1}{\xi_C}$  usw. für alle Koeffizienten.

<b><u>Mode 1 (grob)</u></b>	<b><u>Mode 2 (fein)</u></b>
$\frac{dM_{0(1)}}{dt} = -\xi_1 M_{0(1)}^2$	$\frac{dM_{0(2)}}{dt} = -\xi_2 M_{0(2)}^2 - \tilde{\xi} M_{0(1)} M_{0(2)}$
$\frac{dM_{1(1)}}{dt} = +\tilde{\xi} M_{0(1)} M_{1(2)}$	$\frac{dM_{1(2)}}{dt} = -\tilde{\xi} M_{0(1)} M_{1(2)}$
$\frac{dM_{2(1)}}{dt} = +\zeta_1 M_{1(1)}^2 + \tilde{\zeta} M_{1(1)} M_{1(2)}$	$\frac{dM_{2(2)}}{dt} = +\zeta_2 M_{1(2)}^2 - \tilde{\zeta} M_{1(1)} M_{1(2)}$

Abb. 2: Struktur des Differentialgleichungssystems für die Koagulation

## 2.2 Erweiterung der Gleichungssystems um Kondensation/Verdampfung

Kondensation und Verdampfung beeinflussen nicht das nullte Moment (= Anzahl-dichte) der Größenverteilung, wohl aber alle anderen Momente. **Im Bereich der freien Moleküle** ist das Partikelwachstum proportional zur Oberfläche  $v^{2/3}$  (Friedlander, 1977):

$$\left. \frac{dv}{dt} \right|_{FM} = G_{FM} v^{2/3} (S - 1) \quad [22]$$

mit 
$$G_{FM} = (36 \pi)^{1/3} v_1 n_s \sqrt{\frac{k_B T}{2 \pi m_1}} \quad [22.a]$$

Damit ergibt sich für die Momente 1 und 2 beider Moden:

$$\frac{dM_{1(1 \text{ od. } 2)}}{dt} = G_{FM} (S - 1) M_{\frac{2}{3}(1 \text{ od. } 2)} \quad [23]$$

$$\frac{dM_{2(1 \text{ od. } 2)}}{dt} = 2 G_{FM} (S - 1) M_{\frac{5}{3}(1 \text{ od. } 2)} \quad [24]$$

**Im Kontinuumsbereich** ist das Partikelwachstum proportional zum Partikeldurchmesser  $v^{1/3}$  (Friedlander, 1977):

$$\left. \frac{dv}{dt} \right|_C = G_C v^{1/3} (S - 1) \quad [25]$$

mit 
$$G_C = (48 \pi^2)^{1/3} v_1 n_s D v^{1/3} (S - 1) \quad [25.a]$$

Der Diffusionskoeffizient D des kondensierbaren Dampfes ist darin gegeben durch die Näherung (Seinfeld, 1986):

$$D = \frac{1}{3} \lambda_G \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_1}} \quad [25.b]$$

Damit ergibt sich für die Momente 1 und 2 beider Moden:

$$\frac{dM_{1(1 \text{ od. } 2)}}{dt} = G_C (S - 1) M_{\frac{1}{3}(1 \text{ od. } 2)} \quad [26]$$

$$\frac{dM_{2(1 \text{ od. } 2)}}{dt} = 2 G_C (S - 1) M_{\frac{4}{3}(1 \text{ od. } 2)} \quad [27]$$

Die Gleichungen [23] - [24] und [26] - [27] werden additiv in das Differentialgleichungssystem für die Koagulation eingefügt. Wie bei der Koagulation, so lässt sich auch im Fall der Kondensation / Verdampfung die Effektivgeschwindigkeit als harmonisches Mittel aus den Grenzwerten für den Bereich der freien Moleküle und den Kontinuumsbereich berechnen (Pratsinis, 1988). Damit erhält das Gleichungssystem die in Abb. 3 gezeigte Struktur.

<b>Mode 1 (grob)</b>	<b>Mode 2 (fein)</b>
$\frac{dM_{0(1)}}{dt} = -\xi_1 M_{0(1)}^2$	$\frac{dM_{0(2)}}{dt} = -\xi_2 M_{0(2)}^2 - \tilde{\xi} M_{0(1)} M_{0(2)}$
$\frac{dM_{1(1)}}{dt} = +\tilde{\xi} M_{0(1)} M_{1(2)} + \tau_1 M_{0(1)}$	$\frac{dM_{1(2)}}{dt} = -\tilde{\xi} M_{0(1)} M_{1(2)} + \tau_2 M_{0(2)}$
$\frac{dM_{2(1)}}{dt} = +\zeta_1 M_{1(1)}^2 + \tilde{\zeta} M_{1(1)} M_{1(2)} + \vartheta_1 M_{1(1)}$	$\frac{dM_{2(2)}}{dt} = +\zeta_2 M_{1(2)}^2 - \tilde{\zeta} M_{1(1)} M_{1(2)} + \vartheta_2 M_{1(2)}$

Abb. 3: Differentialgleichungssystem mit Koagulation und Kondensation/Verdampfung

### 2.3 Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften der Gasphase

Zur Herleitung des Gleichungssystems in den Abschnitten 2.1 und 2.2 wurden mehrfach Eigenschaften der Gasphase benötigt. Im folgenden wird erläutert, wie die einzelnen Größen zugänglich sind.

**Das Gasvolumen** ändert sich durch den Austausch von Wasserdampf zwischen Partikel- und Gasphase und durch die damit verbundene Temperaturänderung. Der Gesamtdruck wird als konstant angenommen. Das bedeutet:

$$\frac{dV_G}{dt} = \frac{1}{T_{0(G)}} \cdot \frac{dT_G}{dt} + \frac{dV_{H_2O(G)}}{dt} \quad [28]$$

**Das verdampfende/kondensierende Volumen Wasserdampf** ergibt sich aus der entsprechenden Zeitabhängigkeit des ersten Moments (Gl. [23] bzw. [26]) unter Berücksichtigung des Dichteunterschieds zwischen Flüssig- und Gasphase:

$$\frac{dV_{H_2O(G)}}{dt} = - \frac{\rho_{H_2O(L)}}{\rho_{H_2O(G)}} \cdot \frac{dM_1}{dt} \quad [29]$$

Die Dichte des Wasserdampfs wird dabei nach dem idealen Gasgesetz berechnet.

**Die Gastemperatur** ändert sich beim vorliegenden Stand der Modellentwicklung hauptsächlich durch die Kondensation bzw. Verdampfung von Wasser. Das bedeutet:

$$\frac{dT_G}{dt} = \frac{\Delta_V H}{\sum x_i c_{pi}} \cdot \frac{\rho_L}{\rho_G} \cdot \frac{dM_1}{dt} \quad [30]$$

Temperaturunterschiede zwischen Partikeln und Gas werden durch Wärmeleitung ausgeglichen:

$$\Delta Q = 4 \pi r \cdot \lambda_w \cdot M_0 \cdot (T_G - T_P) \quad [31]$$

**Die Verdampfungsenthalpie  $\Delta_V H$  des Wassers** erhält man aus der Dampfdruckgleichung  $P = f(T)$  (Landolt - Börnstein, 1952) nach der Gleichung von Clausius -

Clapeyron:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_v H}{R} = - \frac{d \ln P}{d 1/T} = & 6.659926 \cdot 10^3 - 2.892736 \cdot T - 1.13678 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 \\ & + 2.8520751 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 3.2092525 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \\ & + 3.4883242 \cdot 10^{-11} \cdot T^5 \end{aligned}$$

**Der Molenbruch des Wasserdampfs** ändert sich aufgrund von Kondensation bzw. Verdampfung nach

$$\frac{d x_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \frac{1 - x_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{ges}}} \cdot \frac{d V_{\text{H}_2\text{O}(\text{G})}}{dt} \quad [32]$$

**Die Molenbrüche** der anderen (nicht kondensierbaren) Gaskomponenten ändern sich analog nach

$$\frac{d x_i}{dt} = - \frac{x_i}{V_{\text{ges}}} \cdot \frac{d V_{\text{H}_2\text{O}(\text{G})}}{dt} \quad [33]$$

**Die spezifische Wärme der gasförmigen Komponenten** lässt sich mit dem Polynomansatz  $c_p / R = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$  berechnen; Tabelle 1 zeigt die Koeffizienten für die in Rauchgasen und Luft relevanten Gase (Burcat, 1984).

	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$
$\text{N}_2$	2.8532899	$1.6022 \cdot 10^{-3}$	$- 6.2937 \cdot 10^{-7}$	$1.1441 \cdot 10^{-10}$	$- 7.806 \cdot 10^{-15}$
$\text{O}_2$	3.6122139	$7.845 \cdot 10^{-4}$	$1.9821 \cdot 10^{-7}$	$3.3749 \cdot 10^{-11}$	$- 2.391 \cdot 10^{-15}$
$\text{H}_2\text{O}$	2.6110472	$3.1563 \cdot 10^{-3}$	$- 9.2985 \cdot 10^{-7}$	$1.333 \cdot 10^{-10}$	$- 7.469 \cdot 10^{-15}$
$\text{CO}_2$	4.4608041	$3.0982 \cdot 10^{-3}$	$- 1.2392 \cdot 10^{-6}$	$2.2741 \cdot 10^{-10}$	$- 1.553 \cdot 10^{-14}$

Tab. 1: Koeffizienten zur Polynomdarstellung der spezifischen Wärme von Gasen

**Die Viskosität  $\mu$  des Gases** ist nach Landolt - Börnstein (1952) gegeben durch

$$\mu [P] = 1.918 \cdot 10^4 \left( 1 + \sqrt{2 \sum x_i M_{i(\text{mol})}} \right) \cdot \sum x_i \xi_i / \sum x_i V_{i(\text{mol})}^{2/3} \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\sum x_i n_i}$$

Die hierfür benötigten Zahlenwerte sind in Tab. 2 aufgelistet.

Gas	$M_{i(\text{mol})} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$	$V_{i(\text{mol})}^{2/3} \left[ \text{cm}^2 \right]$	$\xi_i$	Temperaturexponent n
N <sub>2</sub>	28	8.41	0.859	$0.753 - 1.3 \cdot 10^{-4} T_C + 4 \cdot 10^{-8} \cdot T_C^2$
O <sub>2</sub>	32	6.30	0.700	$0.76 - 1.4 \cdot 10^{-4} T_C + 6.4 \cdot 10^{-8} \cdot T_C^2$
H <sub>2</sub> O	18	6.31	0.439	$0.753 - 1.3 \cdot 10^{-4} T_C + 4 \cdot 10^{-8} \cdot T_C^2$
CO <sub>2</sub>	44	9.55	0.6554	$0.942 - 2.1 \cdot 10^{-3} T_C + 5.6 \cdot 10^{-8} \cdot T_C^2$

Tab. 2: Zahlenwerte zur Berechnung der Gasviskosität

**Die mittlere freie Weglänge im Gas** berechnet sich nach (Friedlander, 1977):

$$\lambda_G = \frac{\mu}{\rho_G} \cdot \sqrt{\frac{\pi \sum x_i M_i}{2 R T}}$$

## 2.4 Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften der Partikelphase

Analog zu den thermodynamischen Eigenschaften der Gasphase werden entsprechende Daten für die Partikelphase benötigt, um den Stoff- und Energieaustausch zwischen den Phasen quantitativ zu modellieren. Für wässrige Tröpfchen müssen diese Daten als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung bekannt sein. Im folgenden werden die Daten für wässrige Natriumsulfatlösungen zusammengestellt.

**Die Dichte der Partikel** wird zur Umrechnung von Massenkonzentration auf Volumenkonzentration benötigt. Für Wasser ist (Landolt - Börnstein, 1952):

$$\rho_{\text{H}_2\text{O(L)}} \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] = \left[ 1 - \frac{(T_C - 3.9863)^2}{508\,929.2} \cdot \frac{T_C + 288.9414}{T_C + 68.12963} \right] \cdot 0.999973$$

Für Natriumsulfatlösungen ist (Chen und Chen, 1980; Perry, 1987):

$$\rho_{\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})} \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] = \rho_{\text{H}_2\text{O(L)}} + 0.14089 m - 0.01571 m^{2/3} - 3.598 \cdot 10^{-3} m^2$$

mit  $m \leq 9.5$  mol / kg. Für größere Molalitäten ist

$$\rho_{\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})} \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] = 1.535 + 1.65 \cdot 10^{-3} m$$

**Die spezifische Wärme** von reinem Wasser wurde aus tabellierten Werten (Landolt - Börnstein, 1952) wie folgt gefittet:

$$c_{p \text{ H}_2\text{O(L)}} \left[ \frac{\text{J}}{\text{g grd}} \right] = 5.9807 - 1.11676 \cdot 10^{-4} T + 1.72515 \cdot 10^{-5} T^2$$

Für Natriumsulfatlösungen kann die spezifische Wärme im Temperaturbereich 0 - 100 °C näherungsweise als temperaturunabhängig betrachtet werden. Ihre Konzentrationsabhängigkeit lässt sich nach Daten von Pabalan und Pitzer (1988), Thomson et al. (1995) und Rasmussen (1996) wie folgt beschreiben:

$$c_p \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \left[ \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{grad}} \right] = 4.186 - 0.57524 \cdot \frac{m}{1 + 0.142 m}$$

**Die Löslichkeit von Natriumsulfat in Wasser** ist keine kontinuierliche Funktion der Temperatur, da Natriumsulfatkristalle mehrere Hydrate bilden können (Landolt - Börnstein, 1952). Im Bereich 0 - 160 °C läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wie folgt wiedergeben:

$$m \leq 0.352 + 2.4647 \cdot 10^{-3} T_C^2 + 2.1126 \cdot 10^{-5} T_C^3 \quad T_C = 0 \dots 32 \text{ °C}$$

$$m \leq 2.628 + \frac{30.089}{T_C} \quad T_C = 32 \dots 160 \text{ °C}$$

**Der Dampfdruck von Natriumsulfatlösungen** läßt sich mit Hilfe der Debye - Hückel Theorie oder den Pitzer - Gleichungen (Pitzer, 1995) berechnen. Beides ist jedoch ziemlich aufwendig. Im vorliegenden Modell wird aus der gemessenen Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung (Landolt - Börnstein, 1952) eine konzentrationsabhängige Dampfdruckkurve (Clausius - Clapeyron'sche Gleichung) berechnet. Die Meßdaten wurden wie folgt gefittet:

$$\begin{aligned} \text{Siedepunktserhöhung} \quad \Delta T_{\text{BP}} &= 1.30 m - 0.40 m^2 + 0.1 m^3 \\ \text{Gefrierpunktserniedrigung} \quad \Delta T_{\text{FP}} &= 5.4 m - 3 m^{1.5} \end{aligned}$$

**Die Partikeltemperatur** ändert sich aufgrund der Kondensation bzw. Verdampfung von Wasser:

$$\frac{d T_P}{dt} = \frac{\Delta_v H}{M_1 M_L c_{p(L)}} \cdot \frac{d M_1}{dt}$$

**Die Molalität von Natriumsulfat in den Partikeln** ändert sich aufgrund von Kondensation bzw. Verdampfung:

$$\frac{d m}{dt} = - m \cdot \frac{d M_1}{dt} \cdot \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}(L)}}{M_1 \cdot \rho_{\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}(\text{Gew.-%})}$$

## 2.5 Struktur des Aerosolcodes

Die Abb. 4 und 5 zeigen schematisch die Struktur und den modularen Aufbau des Aerosolcodes, die sich aus den Zielen und der beschriebenen Methodik ergibt. Das Differentialgleichungssystem wird mit Hilfe einer käuflichen Integrationsroutine gelöst, die einen Algorithmus nach der Methode von Gear benutzt (Harwell Subroutine Library, 1979).

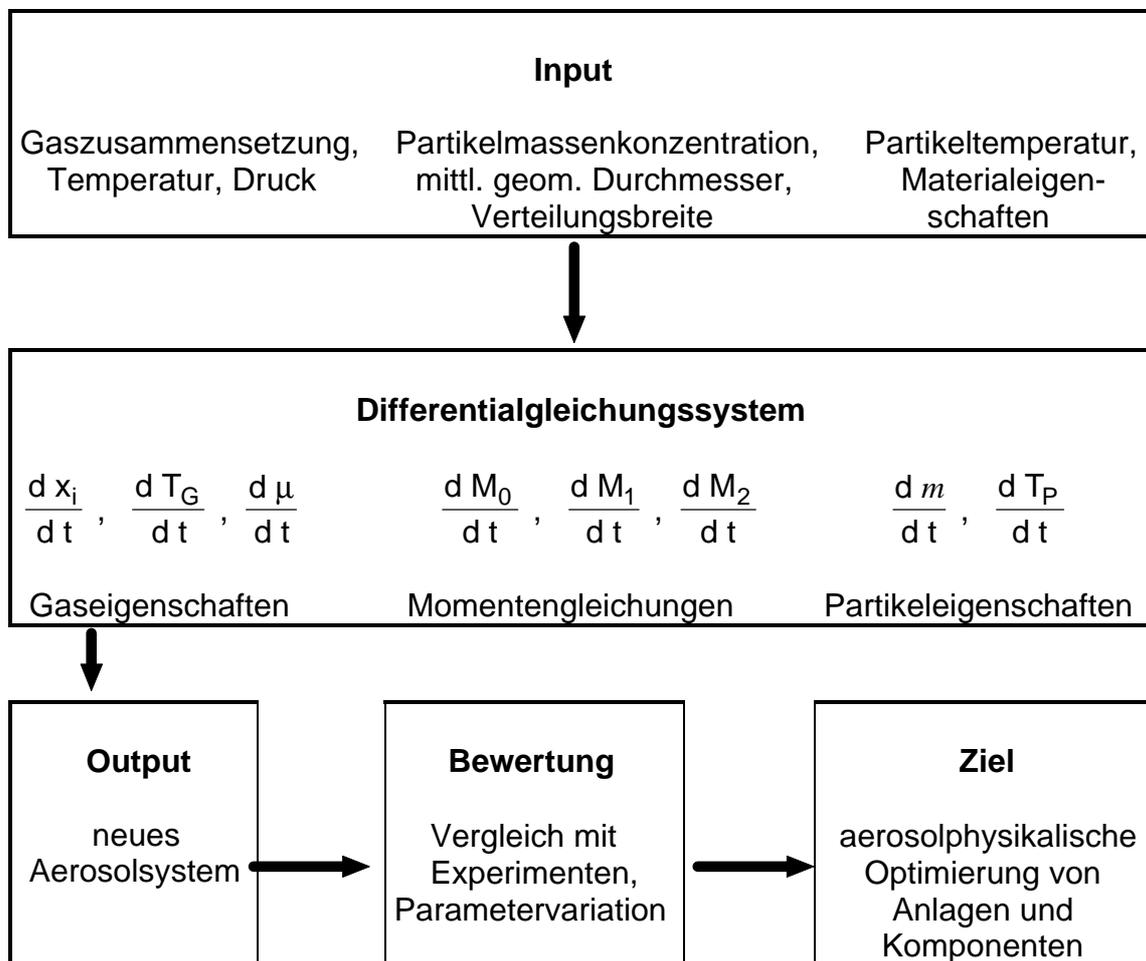


Abb. 4: Struktur des Aerosolcodes

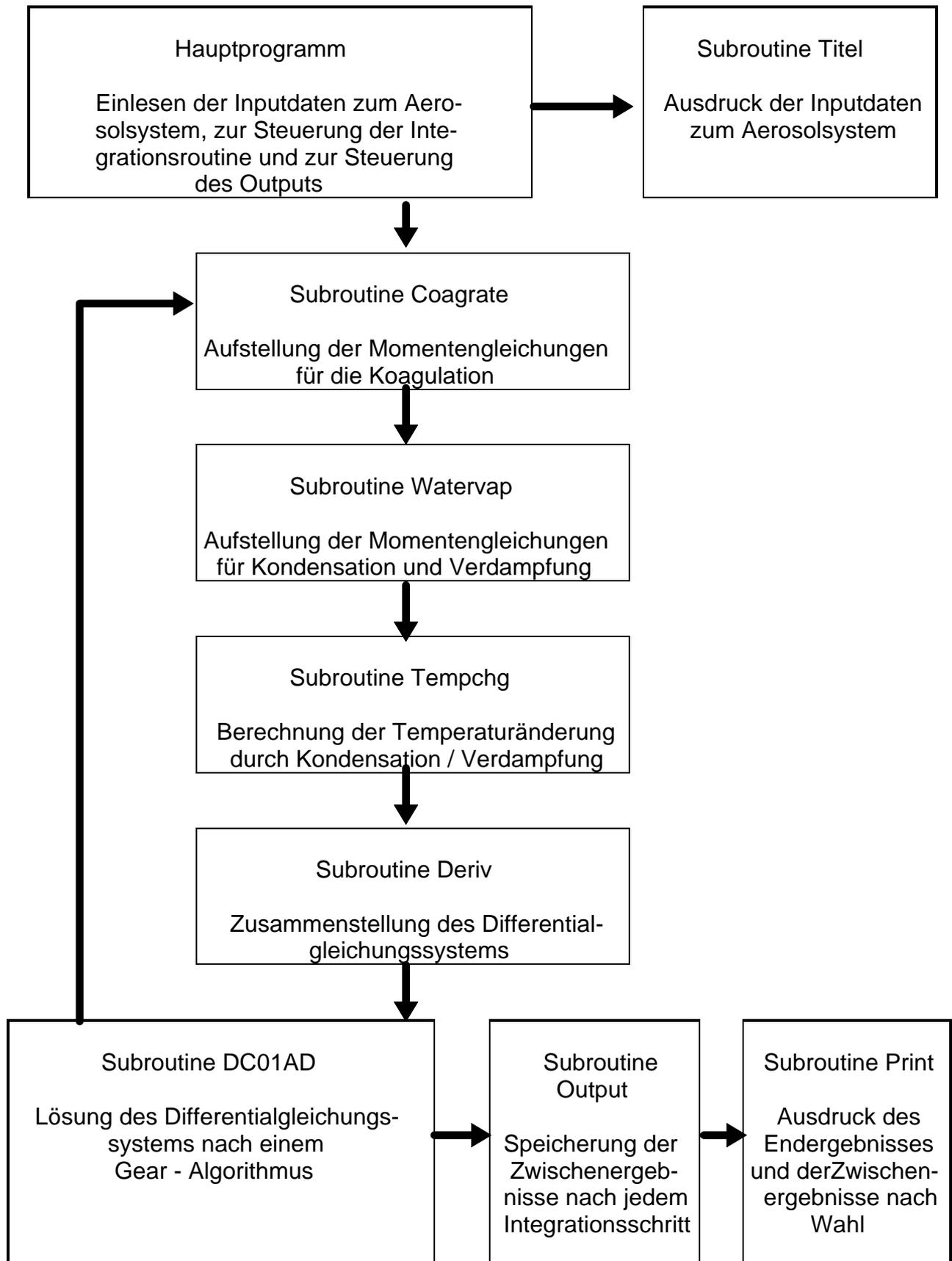


Abb. 5: Modularer Aufbau des Aerosolcodes

### 3. Verifikation des Aerosolcodes

Zur Verifikation wurden einige Testrechnungen durchgeführt, die das asymptotische Verhalten der Größenverteilung bei langen Koagulationszeiten untersuchen sollten, sowie die Massenerhaltung im Fall bimodaler Koagulation. Darüberhinaus wurden Testrechnungen zur Verdampfung von Wassertröpfchen durchgeführt und mit dem Sprühkühlerbetrieb der Versuchsanlage AGATE - 2 verglichen.

#### 3.1 Asymptotisches Verhalten der Größenverteilung und Massenbilanz

Die Rechnungen wurden für den Größenbereich der freien Moleküle und für den Kontinuumsbereich durchgeführt. Nach hinreichend langer Koagulationszeit soll die Verteilungsbreite in diesen Größenbereichen asymptotisch die Werte  $\sigma = 1.35$  (Bereich der freien Moleküle) und  $\sigma = 1.32$  (Kontinuumsbereich) annehmen.

Die Rechnung für den Bereich der freien Moleküle wurde durchgeführt für Luft bei  $T = 373 \text{ K}$  und  $P = 10^{-6} \text{ bar}$ . Die Partikelmassenkonzentration war  $100 \text{ mg/m}^3$ , die Dichte  $1 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_g = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$  und  $\ln \sigma = 0.1$  ( $\sigma = 1.105$ ).

Nach einer Koagulationszeit von ca.  $3 \cdot 10^4 \text{ sec}$  nahm die vom Aerosolcode berechnete Verteilungsbreite den Wert  $\sigma = 1.35$  an und blieb im folgenden konstant.

Um Rechnungen für den Kontinuumsbereich durchzuführen, wurde im obigen Inputdatensatz der Druck auf  $P = 1 \text{ bar}$  erhöht; dadurch ändert sich nur die mittlere freie Weglänge des Gases, während die Partikelgröße unverändert bleibt. In diesem Fall nahm die berechnete Verteilungsbreite nach einer Koagulationszeit von ca.  $3 \cdot 10^6 \text{ sec}$  den Wert  $\sigma = 1.32$  an und blieb danach konstant.

Das asymptotische Verhalten der Größenverteilung bei langen Koagulationszeiten wird somit vom Aerosolcode gut reproduziert.

Die oben beschriebenen Rechnungen wurden sodann unter Berücksichtigung der bimodalen Koagulation wiederholt. Die Anfangsbedingungen waren die gleichen wie oben, jedoch wurde die Aerosolmassenkonzentration hälftig auf beide Moden aufgeteilt. Erwartungsgemäß wurden bei langen Koagulationszeiten mehr als 99.9999 % der Aerosolmasse vom "feinen" in den "groben" Mode transferiert. Die Verteilungsbreite des aufgefüllten Modes entsprach nach genügend langer Koagulationszeit den theoretisch zu erwartenden Werten. Damit ist die Massenerhaltung im Fall bimodaler Koagulation gewährleistet.

Schließlich wurde der Aerosolcode mit Literaturdaten zur binären, bimodalen Koagulation von Ammoniumnitrat- und Ammoniumsulfatpartikeln (Bunz et al., 1995) verglichen. Die Rechnung wurde durchgeführt für Luft bei  $T = 295 \text{ K}$ , r.F. = 30 % mit folgenden Anfangswerten:

Ammoniumsulfat  $c = 10 \text{ mg/m}^3$ ,  $d_g = 1.0 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\rho = 1.769 \text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma = 1.1$

Ammoniumnitrat  $c = 1 \text{ mg/m}^3$ ,  $d_g = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\rho = 1.725 \text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma = 1.1$

In Übereinstimmung mit den Angaben der Autoren ist die Koagulation unter diesen Bedingungen so langsam, daß sie auch nach einigen Stunden keinen nennenswerten Massentransfer vom Feinmode (Ammoniumnitrat) in den groben Mode (Ammoniumsulfat) bewirkt.

### 3.2 Verdampfung von Wassertröpfchen

Zur Verifikation des Verdampfungsmodells wurde der Aerosolcode mit Betriebsdaten des Sprühkühlers an der Versuchsanlage AGATE - 2 (Baumann und Paur, 1991) verglichen. Dort wird Rauchgas durch Eindüsen feiner Wassertröpfchen ( $d \approx 50 \text{ }\mu\text{m}$ ) von ca.  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  auf ca.  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Bei einem Rauchgasstrom von  $1200 \text{ Nm}^3/\text{h}$  werden dafür knapp  $100 \text{ l}$  Wasser ( $T \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pro h benötigt. Mit dem Aerosolcode lassen sich diese Mengenangaben bestätigen. Außerdem findet man, daß die Verweilzeit im Sprühkühler (ca.  $1.5 \text{ sec}$ ) ausreicht, um mehr als 99 % der Wassertröpfchen zu verdampfen.

#### 4. Wachstum von Natriumsulfatpartikeln durch Aufnahme von Wasserdampf

Im Rahmen des F+E - Programms "Technische Aerosole" wurde das Wachstum von Natriumsulfatpartikeln durch Aufnahme von Wasserdampf gemessen (Wieland, 1996). Dabei wurden Natriumsulfatlösungen mit Hilfe von Zweistoff- bzw. Ultraschalldüsen in Luft bei Zimmertemperatur zerstäubt, um wässrige Salzpartikeln in den Größenbereichen  $d < 0.1 \mu\text{m}$  und  $d > 1 \mu\text{m}$  zu erhalten. Das feuchte Aerosol wurde in einem Strömungssystem, dessen Wände mit einem Trockenmittel belegt waren, getrocknet, so daß die relative Feuchte am Ende der Trockenstrecke bei ca. 10 % lag, die Salzkonzentration der Partikel bei  $> 80 \text{ Gew.-%}$ . Das getrocknete Aerosol wurde sodann mit Wasserdampf befeuchtet und die Partikelgröße nach einer Aufenthaltszeit von ca. 10 sec gemessen. Es ergab sich, daß die Partikel im Bereich 10 - 75 % r.F. keinen Wasserdampf aufnehmen und somit ihre Größe nicht verändern. Oberhalb eines Bereiches von ca. 75 - 80 % r.F. nehmen die Partikel jedoch viel Wasserdampf auf und man beobachtet ein deutliches Wachstum. Bei einer relativen Feuchte von 95 % ist der Partikeldurchmesser typischerweise ca. 2.5 - 3 mal so groß wie bei 75 % r.F. Dieses Ergebnis stimmt gut mit ähnlichen Literaturdaten überein (Weingartner et al., 1995).

Die hier beschriebenen Experimente wurden mit dem Aerosolcode nachgerechnet. Dabei zeigte sich erwartungsgemäß, daß unter den angegebenen Bedingungen die Koagulation kaum zum Partikelwachstum beiträgt und die geschilderten Effekte fast ausschließlich durch Kondensation erzielt werden. Die Abb. 6 und 7 zeigen den Vergleich von Meßergebnissen und Modellrechnung. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend; Verbesserungen sind durch Einbeziehung eines Elektrolytmodells zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Lösungen zu erreichen (vgl. Abschn. 2.4).

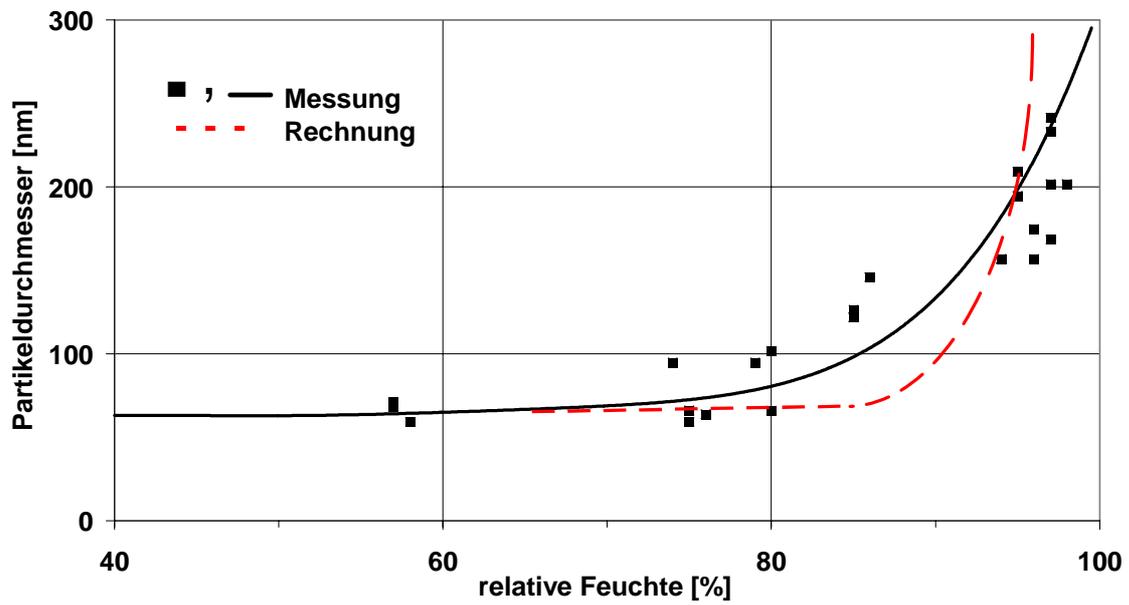


Abb. 6: Abhängigkeit des geometrischen Partikeldurchmessers von der relativen Feuchte (nm - Bereich)

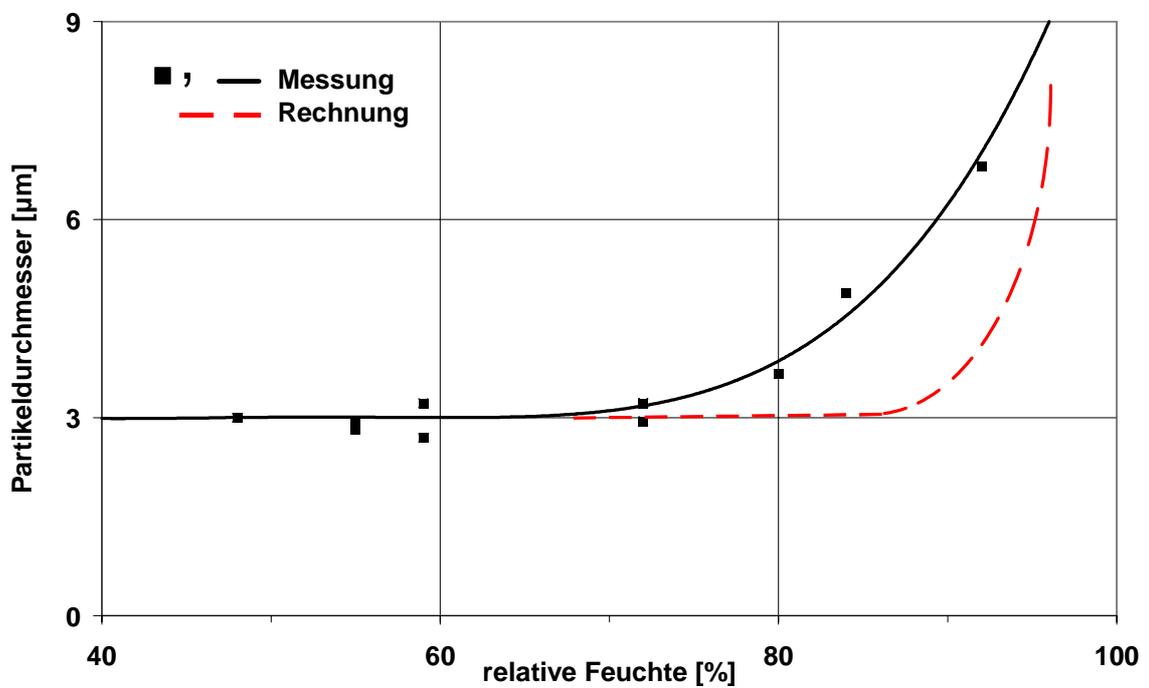


Abb. 7: Abhängigkeit des geometrischen Partikeldurchmessers von der relativen Feuchte ( $\mu\text{m}$  - Bereich)

## 5. Zusammenfassung

Es wurde ein numerisches Rechenmodell vorgestellt, das simultan die Koagulation und Kondensation/Verdampfung in binären, bimodalen Aerosolsystemen berechnet. Das Modell basiert auf der Momentenmethode und setzt voraus, daß die Aerosolpartikel kugelförmig sind und eine logarithmische Größenverteilung haben. Abweichungen von der Kugelform können durch sog. Formfaktoren berücksichtigt werden. Das Modell beinhaltet neben dem Stoffaustausch durch Kondensation und Verdampfung auch den damit verbundenen Energieaustausch.

Zur Validierung wurden Modellrechnungen zu Literaturdaten und zu experimentellen Ergebnissen durchgeführt. Dabei zeigte sich für den Fall reiner Koagulation gute Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen zur self-preserving-Verteilung. Experimentelle Ergebnisse zum Wachstum von Natriumsulfatpartikeln durch Kondensation von Wasserdampf können gut nachgerechnet werden.

Der Aerosolcode ist auf weitere wäßrige Aerosolpartikel anwendbar, sofern die erforderlichen thermodynamischen Daten verfügbar sind. Darüberhinaus ist geplant, den Aerosolcode auf Adsorptions-/Desorptionsvorgänge von aromatischen Kohlenwasserstoffen an nicht wäßrigen Partikeln zu erweitern.

Das hier vorgestellte Modell ist als Grundlage für die modelltheoretische Beschreibung des Aerosolverhaltens in technischen Anlagen zu verstehen. Die Konzeption und der modulare Aufbau des Programms ermöglichen es, die in technischen Anlagen relevanten Aerosolprozesse nach und nach aufzunehmen und auf die entsprechenden Anlagenteile bzw. Apparate anzuwenden. Als zunächst wichtigster Anwendungsfall steht derzeit das Aerosolverhalten in Müllverbrennungsanlagen einschließlich der Rauchgasreinigungsstrecke im Vordergrund. Darüberhinaus ist es vorstellbar, daß der vorgestellte Aerosolcode sich später auch auf ganz andere Fragestellungen anwenden läßt, beispielsweise auf die Produktion von Feinstpartikeln mit bestimmten Eigenschaften und im pharmazeutischen Bereich.

## 6. Literatur

- Baumann, W. und H.-R. Paur (1991), Simultane Rauchgasreinigung durch Elektro-  
nenstrahl - Der Teststand AGATE - 2, KfK 4794, Forschungszentrum  
Karlsruhe.
- Bunz, H., Koyro, M., Möhler, O. und H. Saathoff (1995), *Redistribution of  $NH_4NO_3$   
within a system of  $(NH_4)_2SO_4$ - and  $NH_4NO_3$ -particles*, J. Aerosol Sci. 26,  
Suppl.1, S465 - S466.
- Burcat, A. (1984), *Thermochemical data for combustion calculations*, in: W.C. Gardi-  
ner, jr. (ed.), *Combustion chemistry*, p. 455 - 504, Springer.
- Chen, C.A. und J.H. Chen (1980), *Densities of NaCl,  $MgCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ , and  $MgSO_4$   
solutions at 1 atm from 0 to 50 °C and from 0.001 to 1.5 m*, J. Chem.  
Eng. Data 25, 307 - 310.
- Friedlander, S.K. (1977), *Smoke, Dust and Haze*, Wiley, N.Y.
- Landolt-Börnstein (1952), *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astrono-  
mie, Geophysik und Technik*, A. Eucken (ed.), Springer.
- Lee, K.W., Chen, H. and J.A. Gieseke (1984), *Log-normally preserving size distribu-  
tion for Brownian Coagulation in the free-molecule regime*, Aerosol Sci.  
Technol. 3, 53 - 62.
- Mätzing, H. (1994), interner Bericht, Forschungszentrum Karlsruhe.
- Megaridis, C.M. und R.A. Dobbins (1990), *A bimodal integral solution of the dynamic  
equation for an aerosol undergoing simultaneous particle inception and  
coagulation*, Aerosol Sci. Technol. 12, 240 - 255.
- Pabalan, R.T. and K.S. Pitzer (1988), *Heat capacity and other thermodynamic proper-  
ties of  $Na_2SO_4(aq)$  in hydrothermal solutions and the solubilities of so-  
dium sulfate minerals in the system Na-Cl- $SO_4$ -OH- $H_2O$  to 300 °C*,  
Geochim. et Cosmochim. Acta 52, 2393 - 2404.
- Perry, R.H. (1987), *Perry's chemical engineers' handbook*, 6. ed., McGraw-Hill, N.Y.
- Pitzer, S. (1995), *Thermodynamics*, 3. ed., McGraw-Hill, N.Y.
- Pratsinis, S.E. (1988), *Simultaneous nucleation, condensation, and coagulation in  
aerosol reactors*, J. Coll. Int. Sci. 124, 416 - 427.
- Rasmussen, P. (1996), *private Mitteilung*.
- Seinfeld, J.H. (1986), *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, Wiley, N.Y.

- Thomson, K., Rasmussen, P. and R. Gani (1995), *Correlation and prediction of thermal properties and phase behaviour for a class of aqueous electrolyte systems*, Chem. Eng. Sci. 51, 3675 - 3683.
- Weingartner, E., Baltensperger, U. und H. Burtscher (1995), *Growth and structural change of combustion aerosols at high relative humidity*, Environ. Sci. Technol. 29, 2982 - 2986.
- Wieland, Th. (1996), *Einfluß der relativen Feuchte auf die Größe von Salzpartikeln*, Diplomarbeit Nr. 96/68, FH Karlsruhe.