

Эволюция аэрозоля нанометрового диапазона в сухой и увлажненной газовой среде под воздействием коронного разряда

В.Б. Лапшин¹, А.А. Палей¹, А.В. Бальшев¹, И.А. Болдырев¹,
С.Н. Дубцов², Л.И. Толпыгин^{1*}

¹ Федеральное государственное учреждение
«Государственный океанографический институт им. Н.Н. Зубова»
119034, г. Москва, Кропоткинский пер., 6

² Институт химической кинетики и горения СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

Поступила в редакцию 25.01.2011 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния ионов, генерируемых коронным разрядом, на эволюцию спектра аэрозольных частиц нанометрового диапазона. Показано, что генерация коронного разряда в отсутствие сформировавшейся воздушно-капельной дисперсии (тумана) сопровождается смещением спектра размерности аэрозолей в сторону увеличения их среднего размера, а степень воздействия коронного разряда на эволюцию спектрального состава аэрозолей в значительной степени определяется влажностью окружающей среды. Кроме того, генерация коронного разряда сопровождается образованием новых мелкодисперсных аэрозолей (менее 3 нм), концентрация которых на порядок превышает фоновую (более 10^5 1/см³). Установлена особенность влияния униполярного коронного разряда на спектр частиц в аэрозольной камере, заполненной водным аэрозолем (туманом), а именно: наблюдалось уменьшение концентрации вплоть до полного исчезновения всех аэрозолей, включая нанометровый диапазон.

Ключевые слова: коронный разряд, эволюция наночастиц, нанометровый аэрозоль, влияние отрицательной короны на наноаэрозоль; corona discharge, evolution of particles of nanometric scales, nanometric aerosol, influence unipolar corona on nanoaerosol.

Введение

Изучению образования и эволюции аэрозольных частиц в присутствии ионов уделяется серьезное внимание в современных исследованиях климата. Например, на формирование климата большое влияние оказывают процессы облакообразования, в которых конденсация на атмосферных ионах может играть существенную роль [1]. Результаты, изложенные в [2], говорят о том, что около 10% от суммарного количества аэрозоля в мезосфере образуются благодаря нуклеации на ионах.

В последнее время проблема образования заряженных субмикронных аэрозолей привлекает большое внимание, в том числе и из-за развития нанотехнологических производств [3]. Несмотря на то что опасное влияние наночастиц на живые организмы еще только обсуждается [4], известно, что частицы столь малого размера могут глубоко проникать через клеточные мембраны [5]. Значительная часть аэрозольных частиц нанометрового диапазона имеет

техногенное происхождение. Для разработки нормативных документов, регламентирующих методику измерения аэрозольных частиц различного происхождения, необходимо знать характер их эволюции, в том числе и в условиях электрофизического воздействия. Кроме того, с учетом сложности отделения субмикронных частиц от газового потока изучение электрофизических процессов формирования и эволюции заряженных аэрозолей может принести большую практическую пользу при проектировании систем очистки газовых потоков от аэрозолей.

Согласно недавно опубликованному обзору [6] о роли ионов в образовании аэрозолей, накопленных к настоящему моменту результатов недостаточно для создания теории, удовлетворительно описывающей процессы нуклеации на ионах. На наш взгляд, такое положение вещей сложилось потому, что эксперименты по изучению нуклеации либо имеют узкую практическую направленность (очистка промышленных выбросов [7], генерация частиц нанометрового диапазона [8]), либо проводятся в натуральных условиях, где невозможно учесть все влияющие факторы (образование облаков [9]). В настоящей статье представлены результаты лабораторных исследований влияния атмосферных ионов на концентрацию и спектр размеров аэрозоля в контролируемых условиях.

* Владимир Борисович Лапшин; Алексей Алексеевич Палей; Александр Владимирович Бальшев; Иван Александрович Болдырев; Сергей Николаевич Дубцов (dubtsov@kinetics.nsc.ru); Леонид Игоревич Толпыгин (leon_post@mail.ru).

Материалы и методы

Экспериментальные исследования проводились в аэрозольной камере, оборудованной системами генерации водных аэрозолей (тумана) и коронного разряда. Блок-схема камеры представлена на рис. 1.

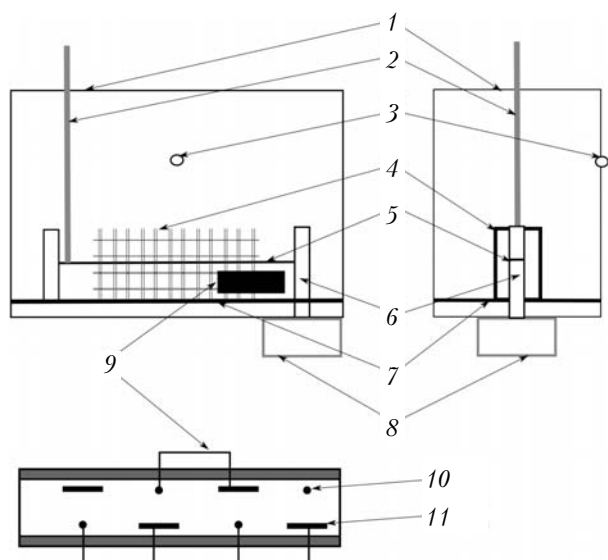


Рис. 1. Аэрозольная камера

Корпус камеры 1 выполнен из поликарбоната, имеет размеры $2,0 \times 0,8 \times 1,3$ м, днище камеры 7 — из оцинкованной стали и заземлено, сетка 4 металлическая. Генерация ионов производится либо бытовым электрофильным фильтром 9, состоящим из каскада коронирующих 10 и осадительных 11 электродов, либо подачей напряжения на нихромовую нить 5 диаметром $\approx 0,6$ мм через высоковольтный провод 2. Постоянное напряжение 30 кВ подавали с помощью высоковольтного источника питания АИД-70 (Россия). В условиях камеры это максимальное напряжение, при котором не происходит пробоя. В обоих случаях (использование нихромовой нити или бытового электрофильного фильтра) генерация ионов является следствием отрицательной короны. Использование двух источников с отличающейся на порядок скоростью генерации ионов необходимо для повышения достоверности анализа данных, так как точный подсчет числа образующихся ионов в условиях эксперимента был затруднен.

В камере предусмотрено отверстие 3 для отбора проб. Отбор проб производится со скоростью 1 л/мин. Учитывая, что объем камеры составляет около 2000 л, а характерное время проводимых экспериментов не превышает 2–3 ч, с достаточной точностью можно утверждать, что отбор проб не влияет на результат проводимых экспериментов. Водный аэрозоль генерируется ультразвуковым диспергатором (бытовым увлажнителем воздуха) 8 и подается в камеру через патрубок 6.

Перед началом каждого измерения проветривали и помещение лаборатории, и аэрозольную камеру и снимали спектр размеров фона до тех пор,

пока показания не стабилизируются. (Обычно от 5 до 20 мин.)

Концентрация и распределение по размеру аэрозольных частиц измерялись диффузионным спектрометром аэрозолей (ДСА) [10]. ДСА состоит из диффузионной батареи (ДБ), конденсационного укрупнителя, фотоэлектрического счетчика частиц и модуля управления, осуществляющего управление ДСА и обмен информацией с персональным компьютером. Диффузионная батарея состоит из восьми последовательно соединенных секций, каждая из которых имеет пакет сеток и выходной патрубок, снабженный электроуправляемым клапаном. Принцип действия диффузионной батареи и теоретические основы методов восстановления распределения частиц по размерам из данных измерений ДБ приведены в [11]. Конденсационный укрупнитель предназначен для укрупнения наночастиц исследуемого аэрозоля пересыщенными парами дибутилфталата до размера около 1 мкм. Это позволяет регистрировать наночастицы посредством фотоэлектрического счетчика. С помощью последнего и определяется концентрация наночастиц. ДСА позволяет измерять концентрацию аэрозольных частиц в диапазоне $5-3 \cdot 10^5$ частиц/см³ и их распределение по размерам от 3 до 200 нм. Подробно характеристики прибора и принцип работы описаны в [10].

Результаты и обсуждение

В зависимости от времени года, погодных условий и времени суток суммарная концентрация фоновый аэрозоля изменялась в несколько раз, но не превышала $2 \cdot 10^4$ частиц/см³. По итогам всех измерений концентрация частиц составляла $\sim (8-16) \cdot 10^3$ см⁻³. Средний диаметр аэрозольных частиц городского воздуха оставался в достаточно узком диапазоне: $\sim 30-42$ нм. В закрытой камере фоновый аэрозоль медленно оседает. Концентрация уменьшается до $\sim 10^3$ частиц/см³ за 18 ч.

При включении увлажнителя или коронного разряда размер и концентрация аэрозоля в камере резко изменяются. Из рис. 2 видно, что включение коронного разряда на нихромовой проволоке в сухом (влажность 40%) воздухе приводит к многократному увеличению числа частиц.

Коронный разряд генерировали при напряжении 30 кВ в течение 30 с на нихромовую проволоку. Представлены данные нескольких замеров: для фона и тумана замеры выполнены в разные дни, для коронного разряда — в разные дни и в разное время с момента прекращения коронного разряда.

Концентрация достигает $150 \cdot 10^3$ частиц/см³. Большое увеличение концентрации частиц регистрируется и при включении диспергатора. В последнем случае образуются также частицы более 200 нм (капли тумана). ДСА рассчитывает только суммарную концентрацию таких частиц, определение спектра частиц размером более 200 нм не предусмотрено.

Резкое увеличение концентрации частиц при включении коронного разряда является следствием

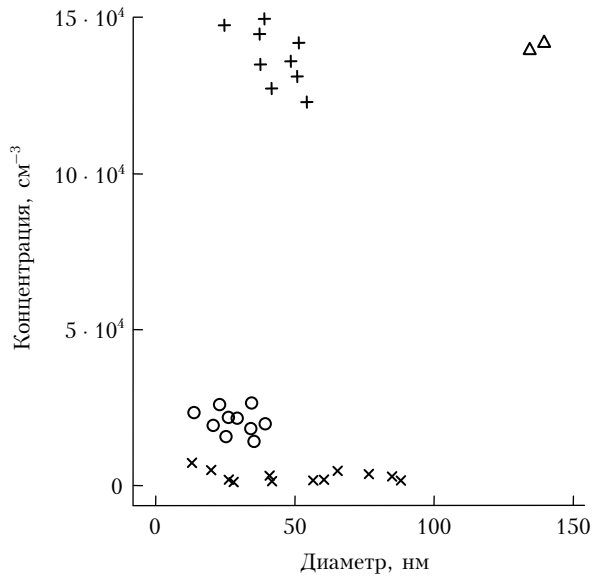


Рис. 2. Концентрация (число частиц, см^{-3} , и средний диаметр частиц аэрозоля при разных воздействиях): \circ — фоновый аэрозоль — городской воздух, Москва, декабрь; Δ — водный туман; $+$ — постоянный коронный разряд в камере без тумана (сухой); \times — постоянный коронный разряд в камере с туманом (влажный)

нуклеации на ионах. Это хорошо видно при использовании менее мощной установки с коронирующими электродами — бытового электрофильтра. Его работа внутри камеры приводит к появлению частиц небольшого размера, значение которого увеличивается с течением времени (рис. 3).

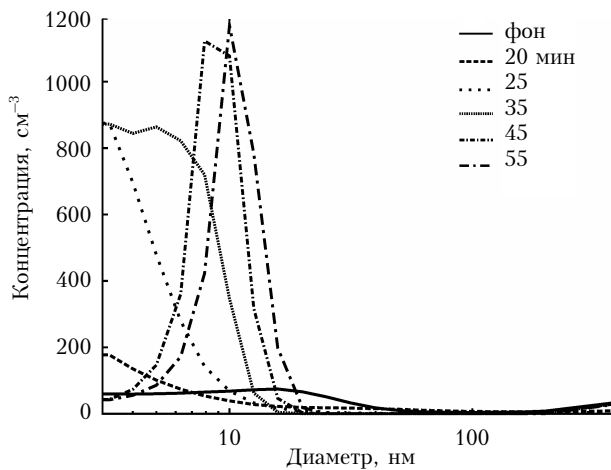


Рис. 3. Распределение по размерам аэрозоля внутри камеры до и после включения электрофильтра. Влажность 40%

Для того чтобы проверить, не является ли сам электрофильтр генератором частиц (сопоставимой концентрации), был проведен эксперимент, в котором фоновый аэрозоль подавался на вход изолированного электрофильтра, а на выходе измерялась концентрация аэрозоля (рис. 4).

При генерировании коронного разряда на нихромовой проволоке концентрация частиц зависит от времени генерации (рис. 5).

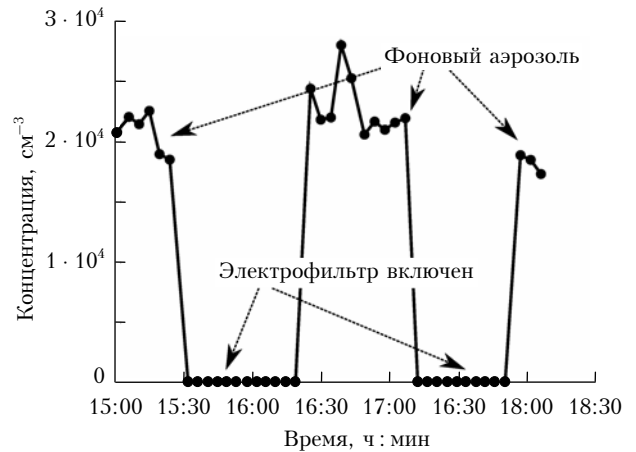


Рис. 4. Концентрация аэрозоля на выходе из электрофильтра

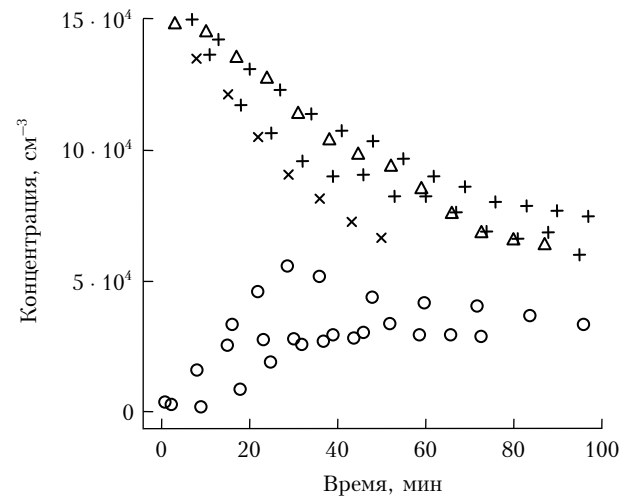


Рис. 5. Изменение концентрации частиц аэрозоля, полученного с помощью большого генератора ионов при времени генерации: \circ — 5, \times — 20, Δ — 40 с и $+$ — 10 мин. Влажность 40%. Для 10 мин показаны результаты двух независимых измерений, для 5 с — результаты трех независимых измерений

При этом уже при времени генерации более 10 с наблюдается насыщение. Дальнейшее увеличение продолжительности генерации не приводит к росту концентрации частиц. Этот эффект объясняется тем, что при этой концентрации скорость появления новых ионов равна скорости их рекомбинации в более крупные частицы. Наличие рекомбинации подтверждается также их дальнейшей эволюцией. При любом источнике коронного разряда, вслед за фазой появления и роста концентрации новых частиц, идет фаза их укрупнения. Концентрация частиц в этой фазе падает. Типичное изменение спектра размеров представлено на рис. 3.

Интересно, что при включении коронного разряда исчезает фоновый аэрозоль. Частично это объясняется действием электрофильтра, но его производительности (по лабораторным замерам менее $0,1 \text{ м}^3/\text{мин}$) недостаточно, чтобы отфильтровать весь аэрозоль

в камере за столь короткое время. По всей видимости, образованные коронным разрядом ионы быстро диффундируют к поверхности частиц фонового аэрозоля, что приводит к их коагуляции и оседанию. То же самое происходит при включении коронного разряда в тумане – наблюдается резкое, почти до нуля, уменьшение концентрации аэрозольных частиц (см. рис. 2).

Далее, при продолжающейся генерации коронного разряда новые ионы рекомбинируют, адсорбируют влагу из воздуха и, таким образом, растут (см. рис. 3). При достижении порогового размера 3 нм такие частицы уже обнаруживаются ДСА. Максимальный размер частиц определяется влажностью. Для частиц, образованных генерацией коронного разряда на нихромовой проволоке при влажности 40%, размер частиц находится в диапазоне 45–55 нм, а при влажности 100% – в диапазоне 130–140 нм, что хорошо согласуется с результатами, представленными в [15]. Масс-спектрометрический анализ состава частиц аэрозоля, образованных коронным разрядом [12], обнаруживает формирование кластеров размером до 200 молекул воды, т.е. приблизительно диаметром 2–3 нм. Такое же значение дают теоретические расчеты [13, 14].

Заключение

Результаты экспериментальных исследований показали существенное влияние коронного разряда на эволюцию спектра размеров аэрозолей нанометрового диапазона. Воздействие коронного разряда, с одной стороны, сопровождается смещением распределения счетной концентрации аэрозольных частиц по размерам в сторону увеличения их среднего диаметра. С другой стороны, коронный разряд генерирует ионы, которые инициируют нуклеацию аэрозоля диапазона размеров менее 2–3 нм, которые со временем эволюционируют до регистрируемых прибором (ДСА). При этом концентрация генерируемых таким образом частиц нуклеационного диапазона размеров на порядок превышает фоновую концентрацию. Степень воздействия коронного разряда на эволюцию аэрозолей в значительной степени определяется влажностью воздуха в аэрозольной камере. Так, например, в воздушной среде, фоновый аэрозоль которой имеет средний диаметр 30–42 нм, генерация коронного разряда приводит к увеличению среднего диаметра аэрозоля до 45–55 нм при влажности 40%, а при влажности 100% средний диаметр эволюционирует, достигая размера 130–140 нм.

Выявленная картина эволюции аэрозольных частиц при генерации отрицательного коронного разряда в аэрозольной камере, заполненной водным аэрозолем (туманом), наблюдалась только при коронном разряде переменного тока. При коронном разряде постоянного тока в аэрозольной камере, заполненной туманом, практически исчезали все аэрозоли.

Полученные результаты рекомендуются учитывать при разработке методик измерения спектра размеров аэрозольных частиц нанометрового диапазо-

на, которые открывают новые направления усовершенствования существующих и разработки новых методов очистки газов от аэрозольных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 09-08-13705-офи_ц, 09-08-01262-а, 11-08-01077-а.

1. Turco R.P., Zhao J.-X., Yu F. A new source of tropospheric aerosols: Ion-ion recombination // *Geophys. Res. Lett.* 1998. V. 25, N 5. P. 635–638.
2. Kulmala M., Riipinen I., Nieminen T., Hulkkonen M., Sogacheva L., Manninen H.E., Paasonen P., Petaja T., Dal Maso M., Aalto P.P., Viljanen A., Usoskin I., Vainio R., Mirme S., Mirme A., Minikin A., Petzold A., Horrak U., Plass-Dulmer C., Birmili W., Kerminen V.-M. Atmospheric data over a solar cycle: no connection between galactic cosmic rays and new particle formation // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10, N 4. P. 1885–1898.
3. Ray P.C., Yu H., Fu P.P. Toxicity and Environmental Risks of Nanomaterials: Challenges and Future Needs // *J. Environ. Sci. Health, Pt. C – Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 2009. V. 27, N 1. P. 1–35.
4. Knol A.B., de Hartog J.J., Boogaard H., Slottje P., van der Shuijs J.P., Lebret E., Cassee F.R., Wardekker A., Ayres J.G., Borm P.J., Brunekreef B., Donaldson K., Forastiere F., Holgate S.T., Kreyling W.G., Nemery B., Pekkanen J., Stone V., Wichmann H.-E., Hoek G. Expert elicitation on ultrafine particles: likelihood of health effects and causal pathways // *Particle and Fibre Toxicol.* 2009. V. 6, N 19. P. 1–16.
5. Card J.W., Zeldin D.C., Bonner J.C., Nestmann E.R. Pulmonary applications and toxicity of engineered nanoparticles // *Amer. J. Physiol. – Lung Cell. Mol. Physiol.* 2008. V. 295, N 3. P. L400–L411.
6. Enghoff M.B., Svensmark H. The role of atmospheric ions in aerosol nucleation – a review // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2008. V. 8. P. 7477–7508.
7. Hackam R., Akiyama H. Air pollution control by electrical discharges // *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation.* 2000. V. 7, N 5. P. 654–683.
8. Mariotti D., Sankaran R.M. Microplasmas for nanomaterials synthesis // *J. Phys. D.* 2010. V. 43, N 32. P. 323001–323002.
9. Kulmala M., Kerminen V.-M. On the formation and growth of atmospheric nanoparticles // *Atmos. Res.* 2008. V. 90, N 2–4. P. 132–150.
10. Ankilov A., Baklanov A., Colhoun M., Enderle K.-H., Gras J., Julanov Yu., Kaller D., Lindner A., Lushnikov A.A., Macliev R., McGovern F., Mirme A., O'Connor T.C., Podzimek J., Preining O., Reischl G.P., Rudolf R., Sem G.J., Szymanski W.W., Tamm E., Vrtala A.E., Wagner P.E., Winklmayr W., Zagaynov V. Intercomparison of number concentration measurements by various aerosol particle counters // *Atmos. Res.* 2002. V. 62, N 3–4. P. 177–207.
11. Knutson E.O. History of Diffusion Batteries in Aerosol Measurements // *Aerosol Sci. and Technol.* 1999. V. 31, N 2. P. 83–128.
12. Hvelplund P., Kadhane U., Nielsen S.B., Panja S., Stochkel K. On the formation of water-containing negatively charged clusters from atmospheric pressure corona discharge in air // *Int. J. Mass Spectrometry.* 2010. V. 292, N 1–3. P. 48–52.
13. Лапшин В.Б., Яблоков М.Ю., Палей А.А. Давление пара над заряженной каплей // *Ж. физ. химии.* 2002. V. 76, N 10. P. 1901–1903.

14. *Yu F.* Modified Kelvin–Thomson equation considering ion-dipole interaction: Comparison with observed ion-clustering enthalpies and entropies // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122, N 8. P. 084503.
15. *Смирнов В.В., Савченко А.В., Иванов В.Н.* Модификация ядер конденсации при энергетических воздействиях. 1. Ион-стимулированная нуклеация // *Оптика атмосф. и океана.* 2006. Т. 19, № 5. С. 404–412.

V.B. Lapshin, A.A. Paley, A.V. Balyshv, I.A. Boldyrev, S.N. Dubtsov, L.I. Tolpygin. **Evolution of nanometer-size aerosol in dry and humid environment under the influence of corona discharge.**

The results of experimental research of ion's impact generated by corona discharge on the evolution of spectrum of aerosol particles of nanometric scales are represented. It is shown that the generation of corona discharge in the absence of formed airborne dispersion is accompanied by shifting of spectrum of aerosol's scales to the decrease of their average size, it was also shown that the level of effect caused by corona discharge to evolution of spectral content of aerosols is mainly determined by humidity of environment. Furthermore, the generation of corona discharge is accompanied by forming of new finely divided aerosols (less than 3 nm) and their concentration of scale exceeds the ambient concentration – more than 10^5 1/sm³). Also it was established that the feature of effect caused by unipolar corona discharge to spectrum of particles in aerosol's camera filled by water (mist), i.e. it was observed the decrease of concentration up to total dissolution of all aerosols including nanometric scale.