

Edited by Igor Agranovski

WILEY-VCH

Aerosols – Science and Technology



Отредактировано

Игорь Аграновский

Аэрозоли – Наука и
Технология

Хиршер, М. (ред.)

Справочник по хранению водорода

Новые материалы для будущего хранения энергии

2010

ISBN: 978-3-527-32273-2

Салтхаммер Т., Уде Э. (ред.)

Органические загрязнители воздуха в помещениях

Возникновение, измерение, оценка

Второе, полностью переработанное издание

2009

ISBN: 978-3-527-31267-2

Уикс, Г., Саймон, Дж. (ред.)

Инновации в области материалов

Развивающаяся водородная экономика

Керамические труды, том 202

2009

ISBN: 978-0-470-40836-0

Пресс, Р.Дж., Сантанам, КСВ, Мири, М.Дж.,

Бейли, А.В., Такач, Джорджия

Введение в водород

Технология

2009

ISBN: 978-0-471-77985-8

Зуттель А., Боргшulte А., Шлапбах Л. (ред.)

Водород как энергия будущего

Перевозчик

2008

ISBN: 978-3-527-30817-0

Винсент, Дж. Х.

Отбор проб аэрозолей

Наука, стандарты, приборы и

Приложения

2007

ISBN: 978-0-470-02725-7

Клоппфер, В., Вагнер, Б. О.

Атмосферная деградация

Органические вещества

Данные по устойчивости и дальним действиям

Транспортный потенциал

2007

ISBN: 978-3-527-31606-9

Сайнфелд, Дж. Х., Пандис, С. Н.

Атмосферная химия и

Физика

От загрязнения воздуха до изменения климата

2006

ISBN: 978-0-471-72018-8

Аэрозоли – Наука и технологии



WILEY-
VCH

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Проф. д-р Игорь Аграновский
Университет Гриффита
Инженерная школа Гриффита 170, Kessels
Road, Nathan Cam.
Брисбен, Квинсленд 4111, Австралия



Редакторы и издатель не гарантируют, что информация, содержащаяся в этих книгах, включая данную книгу, не содержит ошибок. Читателям рекомендуется помнить, что утверждения, данные, иллюстрации, процессуальные подробности и другие сведения могут оказаться неточными по неосторожности.

Номер карты Библиотеки Конгресса: подано заявление

Данные каталогизации публикаций Британской

библиотеки Каталожная запись для этой книги доступна в Британской библиотеке.

Библиографическая информация, опубликованная
Deutsche Nationalbibliothek
Немецкая национальная библиотека

Данное издание включено в Немецкую
национальную библиографию; подробные
библиографические данные доступны в
Интернете по адресу <<http://dnb.d-nb.de>>.

2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
KGaA, Вайнхайм

Все права защищены (включая права на перевод на другие языки). Никакая часть этой книги не может быть воспроизведена в какой-либо форме – посредством фотопечати, микрофильмирования или любым другим способом – а также передана или переведена на машинный язык без письменного разрешения издателей. Зарегистрированные названия, товарные знаки и т. д., используемые в этой книге, даже если они специально не обозначены как таковые, не должны считаться незащищёнными законом.

Composition Laserwords Private Ltd., Ченнаи, Индия
Полиграфия и
переплетное дело betz-druck GmbH, Дармштадт
Дизайн обложки
Formgeber, Эппельхайм

Напечатано в Федеративной Республике Германии
Напечатано на бескислотной бумаге.

ISBN: 978-3-527-32660-0

Содержание

Список авторов XIII

Список символов XVII

Введение XXIX

1	Введение в аэрозоли 1
	Алексей Александрович Лушников
1.1	Введение 1
1.2	Феноменология аэрозолей 2
1.2.1	Базовые безразмерные критерии 2
1.2.1.1	Номер Рейнольдса 2
1.2.1.2	Число Стокса 2
1.2.1.3	Число Кнудсена 3
1.2.1.4	Пекле Номер 3
1.2.1.5	Ми Номер 3
1.2.1.6	Кулоновское число 3
1.2.2	Распределение размеров частиц 4
1.2.2.1	Логнормальное распределение 4
1.2.2.2	Обобщенное гамма-распределение 5
1.3	Сила сопротивления и коэффициент диффузии 6
1.4	Диффузионная зарядка аэрозольных частиц 7
1.4.1	Поток, соответствующий точно 8
1.4.2	Соответствие потока примерно 9
1.4.3	Зарядка нейтральной частицы 9
1.4.4	Рекомбинация 10
1.5	Фрактальные агрегаты 11
1.5.1	Введение 12
1.5.2	Феноменология фракталов 13
1.5.2.1	Фрактальное измерение 13
1.5.2.2	Функция корреляции 14
1.5.2.3	Распределение пустот 14
1.5.2.4	Феноменология атмосферных ФА 14
1.5.3	Возможные источники фрактальных частиц 15
1.5.3.1	Природные источники 15

- 1.5.4.1 Рост путем конденсации 16
- 1.5.4.2 Рост путем коагуляции 17
- 1.5.4.3 Переход аэрозоль-аэрогель 18
- 1.5.5 Оптика фракталов 18
- 1.5.6 Долгоживущие ли атмосферные фракталы? 20
- 1.5.7 Заключительные замечания 21
- 1.6 Коагуляция 21
 - 1.6.1 Асимптотические распределения в коагулирующих системах 23
 - 1.6.2 Гелеобразование в коагулирующих системах 26
- 1.7 Лазерно-индуцированные аэрозоли 33
 - 1.7.1 Образование плазменного облака 33
 - 1.7.1.1 Зародышеобразование плюс конденсационный рост 34
 - 1.7.1.2 Коагуляция 34
 - 1.7.2 Лазерно-индуцированное гелеобразование 34
- 1.8 Заключение 36
 - Ссылки 37
- Часть I Образование аэрозоля 43
- 2 Высокотемпературные аэрозольные системы 45
 - Аркадий Майсельс
 - 2.1 Введение 45
 - 2.2 Основные высокотемпературные процессы образования аэрозолей 45
 - 2.2.1 Пламенные процессы 47
 - 2.2.2 Процессы с горячей стенкой 49
 - 2.2.3 Плазменные процессы 49
 - 2.2.4 Лазерно-индуцированные процессы 50
 - 2.2.5 Газодинамически индуцированное образование частиц 50
 - 2.3 Основные динамические процессы в высокотемпературных аэрозольных системах 50
 - 2.3.1 Нуклеация 52
 - 2.3.2 Коагуляция/Агрегация 52
 - 2.3.3 Рост поверхности из-за конденсации 55
 - 2.3.4 Спекание 55
 - 2.3.5 Зарядка 57
 - 2.4 Оптимизация частиц в высокотемпературных процессах 59
 - Ссылки 61
- 3 Аэрозольный синтез однослойных углеродных нанотрубок 65
 - Альберт Григорьевич Насибулин и Сергей Дмитриевич Шандаков
 - 3.1 Введение 65
 - 3.1.1 Углеродные нанотрубки как уникальные аэрозольные частицы 65
 - 3.1.2 История и перспективы синтеза УНТ 68
 - 3.2 Методы химического осаждения из паровой фазы без аэрозоля 70

3.2.3	Генератор с нагреваемой проволокой 73
3.3	Контроль и оптимизация синтеза аэрозолей 74
3.3.1	Онлайн-мониторинг синтеза УНТ 74
3.3.2	Отдельные УНТ и разделение пучков 76
3.3.3	Контроль свойств УНТ и производство наночастиц 76
3.4	Механизмы объединения и роста углеродных нанотрубок 78
3.4.1	Пакетная зарядка 78
3.4.2	Механизм роста 80
3.5	Интеграция углеродных нанотрубок 82
3.6	Резюме 84
	Благодарности 84
	Ссылки 84
4	Конденсация, испарение, зародышеобразование 91
	Алексей Александрович Лушников
4.1	Введение 91
4.2	Конденсация 92
4.2.1	Континуум Транспорт 93
4.2.2	Свободномолекулярный транспорт 93
4.3	Конденсация в переходном режиме 94
4.3.1	Теория согласования потоков 95
4.3.2	Приближения 96
4.3.2.1	Приближение Фукса 96
4.3.2.2	Приближение Фукса–Сутугина 96
4.3.2.3	Приближение Лушникова–Кулмалы 96
4.3.3	Более сложные подходы 97
4.4	Испарение 97
4.5	Поглощение 99
4.5.1	Начало работы 100
4.5.2	Иерархия времен 101
4.5.3	Диффузия в газовой фазе 101
4.5.4	Пересечение интерфейса 103
4.5.5	Транспорт и реакция в жидкой фазе 103
4.6	Балансировка потоков 104
4.6.1	Нет химического взаимодействия 104
4.6.2	Кинетика второго порядка 106
4.7	Зародышеобразование 108
4.7.1	Схема Силарда–Фаркаса 109
4.7.2	Скорость конденсации и испарения 110
4.7.3	Термодинамически контролируемое зародышеобразование 111

4.8	Процессы, контролируемые нуклеацией 114
4.8.1	Зародышеобразование взрывов 114
4.8.2	Конденсация, контролируемая нуклеацией 115
4.8.3	Рост, контролируемый зародышеобразованием путем коагуляции 117
4.8.4	Вспышки зародышей в атмосфере 119
4.9	Заклучение 120
	Ссылки 122
5	Углеродсодержащие аэрозоли (сажа), образующиеся в результате сжигания топлива в атмосфере: Взаимодействие воды и климатические эффекты 127
	Ольга Борисовна Поповичева
5.1	Аэрозоли черного углерода в атмосфере: выбросы и климат Эффекты 127
5.2	Физико-химические свойства аэрозолей черного углерода 132
5.2.1	Общие характеристики 133
5.2.2	Ключевые свойства, отвечающие за взаимодействие с водой 137
5.3	Поглощение воды черным углеродом 140
5.3.1	Основы взаимодействия воды с черным углеродом 140
5.3.2	Концепция количественной оценки 143
5.3.3	Лабораторный подход к измерению водопоглощения 144
5.3.4	Количественная оценка водопоглощения 146
5.3.4.1	Гидрофобная сажа 146
5.3.4.2	Гидрофильная сажа 148
5.3.4.3	Гигроскопичная сажа 151
5.4	Выводы 152
	Благодарности 153
	Ссылки 153
6	Радиоактивные аэрозоли – случай Чернобыльской АЭС
	Исследование 159
	Борис Иванович Огородников
6.1	Введение 159
6.2	Аэрозоли в окружающей среде 164
6.2.1	Динамика выброса радиоактивных аэрозолей из Чернобыля 164
6.2.2	Перенос радиоактивных облаков в Северном полушарии 166
6.2.3	Наблюдение за радиоактивными аэрозолями над Чернобылем -168
6.2.4	Наблюдения за радиоактивными аэрозолями на территории вокруг Чернобыль 171
6.2.5	Дисперсность аэрозольных носителей радионуклидов 183
6.3	Аэрозоли в районе здания «Убежище» 185
6.3.1	Устройства и методы контроля радиоактивных аэрозолей в «Убежище» 185
6.3.2	Контроль сброса из «Укрытия» 185

	Генераторный блок 188
6.3.5	Укрепление опор балок на крыше «Укрытия» 189
6.3.6	Аэрозоли, образующиеся при пожарах в «Убежище» 191
6.3.7	Система пылеподавления 192
6.3.8	Контроль выброса радиоактивных аэрозолей через «байпас» Система 192
6.3.9	Радон, торон и их дочерние продукты в «Укрытии» 195 Ссылки 197
	Часть II Измерение и характеристика аэрозолей 203
7	Применение оптических методов для микрометров и субмикрометров Измерения частиц 205
	Алад 'ар Цитровский
7.1	Введение 205
7.2	Оптические методы измерения частиц 206
7.3	Краткий обзор теорий рассеяния света 208
7.4	Классификация оптических приборов для измерения частиц 213
7.4.1	Многочастичные инструменты 213
7.4.2	Однчастичные приборы 214
7.5	Разработка счетчиков частиц в воздухе и жидкости и Размеры 215
7.5.1	Разработка счетчиков частиц в воздухе 216
7.5.2	Разработка жидкостных счетчиков частиц 222
7.6	Новые методы определения электрического заряда и плотности Частиц 225
7.7	Анализаторы аэрозолей для измерения комплексного показателя преломления аэрозольных частиц 227
7.8	Сравнение коммерчески доступных инструментов и анализ Тенденции дальнейшего развития 229
7.8.1	Портативные счетчики частиц 230
7.8.2	Дистанционные счетчики частиц 230
7.8.3	Многочастичные счетчики 233
7.8.4	Ручные счетчики частиц 233
7.9	Выводы 233 Ссылки 234
8	Обратная задача и измерения аэрозолей 241
	Валерий Александрович Загайнов
8.1	Введение 241
8.2	Формы представления распределения размеров частиц 243
8.3	Дифференциальные и интегральные измерения 245

8.5.1	Результаты первичных измерений и их обработка – параметризация распределения размеров частиц 254
8.5.2	Подгонка кривых проникновения 256
8.5.3	Преобразование интегрального уравнения в нелинейное алгебраическое Форма 257
8.5.4	Влияние экспериментальных ошибок на реконструкцию размера частиц Распределение 259
8.5.5	Реконструкция бимодальных распределений 261
8.5.6	Математический подход к реконструкции бимодального распределения из Данные о проникновении частиц 264
8.5.7	Решение обратной задачи методом регуляризации 266
8.6	Выводы 268
	Ссылки 269
	Часть 3 Удаление аэрозоля 273
9	История развития и современное состояние полимерных тонких волокон Нетканые фильтрующие материалы Петрянова для улавливания аэрозолей 275 Богдан Федорович Садовский Ссылки 282
10	Осаждение аэрозольных наночастиц в модельных волокнистых фильтрах 283 Василий Александрович Кирш и Александр Александрович Кирш
10.1	Введение 283
10.2	Результаты численного моделирования осаждения наночастиц в Фильтры двумерной модели 287
10.2.1	Эффективность сбора волокон при высоком числе Пекле: модель ячейки Подход 287
10.2.2	Эффективность сбора волокон при низком числе Пекле: ряд волокон Подход 289
10.2.3	Осаждение наночастиц на сверхтонкие волокна 292
10.2.4	Осаждение наночастиц на волокнах с некруглой формой Поперечное сечение 294
10.2.5	Осаждение наночастиц на пористые и композитные волокна 298
10.3	Проникновение наночастиц через диффузионный экран Батарейки 302
10.3.1	Осаждение наночастиц в трехмерных модельных фильтрах 302
10.3.2	Теория осаждения частиц на сетках с квадратными ячейками 304
10.3.3	Сравнение с экспериментом 305
10.4	Закключение 310
	Благодарности 311
	Ссылки 311

11.1	Введение 315
11.2	Смачиваемые фильтрующие материалы 316
11.2.1	Теоретические аспекты 318
11.2.2	Практические аспекты 320
11.2.3	Инактивация биоаэрозолей на волокнах, покрытых дезинфицирующим средством 326
11.3	Несмачиваемые фильтрующие материалы 327
11.3.1	Теоретические аспекты 327
11.3.2	Практические аспекты проектирования несмачиваемых фильтров 330
11.4	Фильтрация на пористой среде, погруженной в жидкость 330
11.4.1	Теоретический подход 330
11.4.2	Применение метода мониторинга жизнеспособных биоаэрозолей 337
	Ссылки 340
	 Часть IV Атмосферные и биологические аэрозоли 343
12	Атмосферные аэрозоли 345
	Лев С. Ивлев
12.1	Общие понятия 345
12.2	Атмосферные аэрозоли различной природы 348
12.2.1	Почвенные аэрозоли 348
12.2.2	Морские аэрозоли 351
12.2.3	Вулканические аэрозоли 354
12.2.4	Аэрозоли на месте – Вторичные аэрозоли 358
12.2.4.1	Фотохимическое окисление – гетерогенные реакции 359
12.2.4.2	Каталитическое окисление в присутствии тяжелых металлов 360
12.2.4.3	Реакция аммиака с диоксидом серы в присутствии воды
	Капли (реакция облачных капель) 360
12.2.5	Биогенные малые газовые соединения и аэрозоли 360
12.3	Временная и пространственная структура атмосферных аэрозолей 363
12.3.1	Аэрозоли в тропосфере 363
12.3.1.1	Терригенные элементы 363
12.3.1.2	Группа ионов 363
12.4	Аэрозоли в стратосфере 371
	Ссылки 377
13	Биологические аэрозоли 379
	Сергей Александрович Гриншпун
13.1	Введение 379
13.2	История исследования биоаэрозолей 379
13.3	Основные определения и типы биоаэрозольных частиц 381
13.4	Источники биологических частиц и их аэрозолизация 383
13.5	Отбор и сбор проб 384
13.5.1	Удар 386

13.5.4	Гравитационное осаждение 390
13.5.5	Электростатические осадки 390
13.6	Анализ 391
13.7	Измерение биоаэрозолей в реальном времени 393
13.8	Очистка воздуха в помещениях, загрязненного биоаэрозольными частицами и Защита органов дыхания 393
13.8.1	Очистка воздуха 393
13.8.2	Защита органов дыхания 396
	Ссылки 398
14	Атмосферные биоаэрозоли 407
	Сафатов Александр Сергеевич, Бурак Галина Александровна, Андреева Ирина Сергеевна, Сергей Евгеньевич Олькин, Ирина Резникова, Александр Сергеев, Борис Белан и Михаил Викторович Панченко
14.1	Введение 407
14.2	Методы исследования атмосферных биоаэрозолей 408
14.2.1	Методы и оборудование для отбора проб атмосферных биоаэрозолей 409
14.2.2	Методы анализа химического состава атмосферы Биоаэрозоли и их морфология 411
14.2.3	Методы, используемые для обнаружения и характеристики микроорганизмов в Атмосферные биоаэрозоли 416
14.3	Исследования атмосферных биоаэрозолей 421
14.3.1	Изменение во времени концентраций и состава атмосферных Компоненты биоаэрозоля 421
14.3.2	Пространственное изменение концентраций и состава Компоненты атмосферных биоаэрозолей 432
14.3.3	Возможные источники атмосферных биоаэрозолей и их перенос в Атмосфера 436
14.3.4	Использование образцов снежного покрова для анализа атмосферных Биоаэрозоли 438
14.3.5	Потенциальная опасность атмосферных биоаэрозолей для человека и Животные 442
14.4	Заключение 446
	Ссылки 448
	Индекс 455

Список авторов

Игорь Э. Аграновский,
Инженерный факультет
Университета Гриффита,
170 Kessels Road,
кампус Натана,
Брисбен,
Квинсленд, 4111,
Австралия

Ирина Сергеевна
Андреева Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и
благополучия человека
ГНЦ вирусологии и биотехнологии
«Вектор» Кольцово, 630559
Новосибирск

Россия

Борис Дмитриевич
Белан Сибирское отделение Российской
академии наук Институт
оптики атмосферы им. В.Е.
Зуева Академический
проспект 1 634055 Томск Россия

Галина Александровна
Буряк Федеральная служба по надзору в
сфере защиты прав потребителей и
благополучия человека
ГНЦ вирусологии и биотехнологии
«Вектор» Кольцово, 630559
Новосибирск Россия

Научно-
исследовательский институт
физики твердого тела и
оптики им. Аладара Читровского,
Отделение применения лазеров, а/я 49
1525 Будапешт
Венгрия

Сергей А. Гриншпун,
Университет Цинциннати,
Департамент
охраны окружающей среды,
3223 Eden Avenue, 107

Kettering Building,
Цинциннати, Огайо,
45267, США



Государственный университет
Университетская, 7-9
Набережная
Санкт-Петербург 1999034
Россия

Александр
Александрович Кирш
Российский научный центр
«Курчатовский институт»
Курчатовская площадь, 1 123182 Москва
Россия

Василий
Александрович Кирш Российская
академия наук Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н.
Фрумкина Ленинский
проспект, 31 119991 Москва
Россия

Алексей Александрович
Лушников Институт
физической химии им.
Л.Я. Карпова ул. Воронцово
Поле, 10, Москва,
Россия, 103062

и

Хельсинкский университет
Факультет математики и
Естественные науки
Кафедра физики, атмосферных наук
и геофизики
Gustav Hallströmin katu 2
00014 Helsingin Yliopisto
Финляндия

Индустриальный парк Вольфганг
Роденбахер Шоссе 4
63457 Ханау
Германия

Albert G. Nasibullin
NanoMaterials Group
Department of Applied Physics and
Center for New Materials Aalto
University
Puumiehenkuja 2
00076 Espoo
Finland

Огородников Борис
Иванович Институт
физической химии им.
Карпова 105064 Москва,
ул. Воронцово поле, д. 10
Россия

Сергей Евгеньевич
Олькин Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и
благополучия человека
Государственный научный центр
вирусологии и биотехнологии
«Вектор» Кольцово,
630559
Новосибирск Россия

Михаил Викторович Панченко
Сибирское отделение Российской
Академия наук Институт
оптики атмосферы им. В.Е.
Зуева, Академический
проспект, 1, 634055, Томск

Россия

Ядерная физика
Отдел микроэлектроники
Московский государственный университет
1(2) Ленинские горы
119991 Москва
Россия

Ирина Константиновна
Резникова Федеральная служба по
надзору в сфере защиты прав
потребителей и
благополучия человека ГНЦ вирусологии
и биотехнологии «Вектор»
Кольцово, 630559
Новосибирск
Россия

Богдан Ф. Садовский
Институт физической
химии имени Карпова,
ул. Воронцово Поле, 10
103062 Москва
Россия

Александр С. Сафатов
Федеральная служба по надзору в сфере
защиты прав потребителей и
благополучия человека
Государственный научный центр
вирусологии и биотехнологии
«Вектор» Кольцово,
630559
Новосибирск Россия

Защита прав потребителей и
Благополучие человека
Государственный научный центр
вирусологии и биотехнологии «Вектор»
Кольцово, 630559
Новосибирск
Россия

Сергей Дмитриевич
Шандаков Лаборатория
углеродных наноматериалов
Физический факультет
Кемеровский государственный университет
Красная 6
Кемерово, 650043
Россия

Валерий Александрович
Загайнов Институт
физической химии
имени Л.Я. Карпова ул.
Воронцово поле, 10,
105064 Москва Россия



Список символов

a	количество адсорбированного пара (глава 5)
a	радиус волокна (глава 10)
a	Радиус частицы (Глава 1)
a0	радиус молекулы конденсируемого вещества
ag	радиус g-мера
amolec	молекулярный радиус
amolec	монослойное покрытие
ак	характерный радиус частицы, для нормализации размера частицы
ср	равновесная концентрация пара
A	ускорение (Глава 7)
A	Константа Гамакера (Глава 11)
A(t), B(t)	алгебраические функции времени
Б	подвижность ионов (глава 1)
Б	Подвижность частиц (Глава 6)
с	плотность упаковки фильтра
	критический уровень концентрации паров
с	концентрация частиц на входе
c0(Zp) c/cc	пересыщение
се	эквивалентная плотность упаковки фильтра
cg (t)	концентрация g-мера
cM	концентрация M-мера
cout(Zp, r, t)	концентрация частиц на выходе
	плотность упаковки фильтра
ср c(r, t)	концентрация частиц в точке r в момент времени t
Номер условия C	(Глава 8)
C	Поправочный коэффициент Каннингема (глава 11)
C	Концентрация числа мономеров (глава 4)
C	Концентрация паров (Глава 4)
C0(t)	концентрация в момент времени t

a	coefficient of correction
K _{оп}	поправочный коэффициент Милликена
Cs(Kn)	коэффициент коррекции скольжения
—	коэффициент сопротивления
C(p)	корреляционная функция плотность–плотность
CS	коэффициент коррекции скольжения
Cu	Число Кулона
Д	диаметр молекулы адсорбата (глава 5)
Д	дипольный момент
Д	Диаметр частиц (Глава 2)
Д ¹	диаметр шарика
Д ₁	диаметр мономера
d50	диаметр частиц, при котором собирается 50% частиц
dA	радиус эквивалентной проекции сферы
db	диаметр пузырька
df	диаметр волокна
dk	диаметр частицы в классе размеров k
dm	диаметр переходной подвижности
dmax	максимальный размер фрактального агрегата
dmc	Диаметр подвижности фрактального агрегата в континуальном режиме
dmk	диаметр подвижности фрактального агрегата в кинетическом режиме
dN	количество частиц в диапазоне размеров от x до x + dx
dopt	оптический диаметр
dp	диаметр частицы
dS	элемент поверхности частицы
dV	эквивалентный диаметр объема
dσe/d	дифференциальное упругое поперечное сечение
Д	доза активного фактора (глава 14)
Д	средний коэффициент диффузии (глава 10)
Д	коэффициент диффузии (Глава 1)
Д	коэффициент диффузии ионов (глава 1)
Д	молекулярная диффузия (Глава 1)
Д	диаметр трубки (Глава 3)
Д	средний коэффициент диффузии
Дд	диаметр капли
Df	фрактальная размерность
коэффициент диффузии молекулы реагента А в газовой фазе	
Коэффициент диффузии частиц DgA для сферической частицы диаметром d _i	
Коэффициент диффузии ионов	
Коэффициент диффузии Диона	
Индекс времени бури геомагнитных возмущений D5	
DX (X = A,B) коэффициент диффузии молекул реагентов внутри частицы	

на	элементарный заряд (глава 4)
Эм	отношение заряда иона к массе
эпл	коэффициент восстановления (только пластическая деформация)
эпл	микроскопическое давление текучести
Э	эффективность фильтра (глава 10)
Э	Кинетическая энергия одиночной молекулы пара (глава 4)
Э	напряженность электрического поля
Эа	энергия активации
ЕА	энергия активации
Эф	эффективность фильтра
запрещенная зона	запрещенная зона
E(p, t)	распределение электрического поля
E(r, z)	электрическая напряженность вдоль радиальной координаты
Ez(r, z)	электрическая напряженность по продольной координате
ϕ^+	Функция распределения скоростей молекул, летящих к частице поверхность
ϕ	Функция распределения скоростей молекул, вылетающих из частица
f(a)	распределение размеров частиц
fA	Функция распределения молекул A по координатам и скоростям
fG(a)	обобщенное гамма-распределение
fL	общая длина волокон в образце фильтра
fL(a) f	логнормальное распределение
(x)	распределение размеров частиц
Ф	коэффициент сопротивления
Ф	электрическая сила
Ф	сила сопротивления, действующая на единицу длины волокна
Fdrag	сила сопротивления, действующая на частицу
	гравитация (Глава 11)
	количество сферул, составляющих фрактальный агрегат (глава 1)
ггг	масса частицы (Глава 1)
Г	масса отсеченной частицы
—	расход газа
Гры	общая подача жидкости в поперечном сечении фильтра на высоте y
	половина расстояния между соседними волокнами (глава 10)
чч	Постоянная Планка (Глава 2)
час	классический гамильтониан (глава 4)
час	Безразмерная константа Генри (Глава 4)
час	толщина фильтра (глава 10)

с	Энрис Консан в роли Эне Йене Ан Анс
Это)	производительность частиц (количество частиц, произведенных в единице объема) за единицу времени)
j	плотность полного потока частиц
j ₀	общий поток молекул A, захваченных частицей
J _m	Функции Бесселя
j _г	нормальная составляющая плотности общего потока частиц
j(r)	стационарная плотность потока ионов
j(x)	безразмерная скорость зародышеобразования
J	поток испаренных атомов (Глава 1) общий поток конденсирующегося пара (глава 4)
J ₀	скорость зарождения J
J(a)	стационарный поток ионов
J ₀ (a)	стационарный молекулярный поток
J ₀ (a)	скорость зародышеобразования J(a)
J = ACG	скорость зародышеобразования для зародышеобразования, контролируемого флуктуациями
Дж.	стационарная скорость образования новых частиц
J2(c1)	скорость димеризации
	Константа Больцмана (Глава 1)
	гидродинамический фактор (глава 10)
кк	число конденсируемых мономеров в ядре критического размера
к	постоянная Больцмана
кБ кД	фрактальный префактор
К	прорыв частиц
K0(z)	модифицированная функция Бесселя
Кд	коэффициент растворения
K(г, л)	ядро коагуляции
Кн	Число Кнудсена
Книон	Число Кнудсена для ионов
кх	коэффициент обогащения элемента X
K(x, y)	ядро коагуляции
	расстояние отклонения от первоначальной траектории (Глава 7)
	Длина свободного пробега молекул газа-носителя (Глава 1)
лал	длина свободного пробега конденсирующейся молекулы в газе-носителе (Глава 4)
lс	Кулоновская длина
l _m	высота средней части
л	характерная длина потока (глава 1)
л	Длина волокна на единицу площади поверхности фильтра (Глава 4)
л	Длина волокна на единицу объема фильтра (глава 10)
лк	общая длина волокон в клетке

	m	масса частицы апер средняя
	m_0	масса частицы
	m_1	масса мономера
	мел	масса мономера
	мг	масса электрона
	Мис	масса g-мера
	ρ	плотность в точке g
	M	общая масса фрактальных агрегатов
	M	масса частицы (Глава 1)
	Мие	Число Ми
	n	Безразмерная концентрация частиц (глава 4)
	n	показатель преломления частицы (глава 7)
	n_0	концентрация частиц на входе
	$n(1,2)$	первый и второй моменты распределения размеров фрактальных агрегатов функция
	n	плотность ионов вдали от частицы
	n	числовая концентрация молекул пара на поверхности частицы
	n_A	концентрация реагента в жидкой фазе непосредственно под поверхностью
—	n_A^+	концентрация частиц, вылетающих наружу (глава 4)
	n_A^+	концентрация реагента непосредственно над поверхностью частицы (Глава 4)
	n_A	концентрация A вдали от частицы
	n_A	равновесная концентрация молекул A
		Точный профиль концентрации ионов/паров пехаст(r) (Глава 1)
	$n_{fm}(r)$	Профиль концентрации ионов/паров в зоне свободных молекул (глава 4)
	n_g	концентрация кластеров массы g
	n_g	среднее число занятий
	n	концентрация отрицательных ионов
	$n(\rho)$	профиль концентрации ионов в стационарном состоянии, соответствующий общему количеству ионов
	J	поток J
	$n_{(D,j)}(r)$	стационарный профиль концентрации пара, соответствующий потоку $J(a)$
	$n_{p,i}$	число первичных частиц фрактального агрегата i
—	n_R	Концентрация ионов/паров на расстоянии R от центра частицы
	n_c	Равновесная концентрация молекул пара над плоской поверхностью жидкость
	$n_X(r)$	профиль концентрации
	$n(y, \tau)$	спектр масс частиц
	n, m	количество экранов в диффузионной батарее
	(n, m)	хиральные индексы
	N	концентрация молекулярных чисел (глава 4)
	N	количество спор (Глава 13)
	N	Общая концентрация частиц (глава 8)

1	газон о сопенсе-маер парces о smaes sze
N 1(т)	числовая концентрация конденсирующихся мономеров
NA, NB	общее число молекул реагентов
NC	число молекул продукта реакции
Функция распределения NEi (Yi) аэрозольных частиц по Yi	
Ни	плотность ионов
Нк _и	аэрозольная фракция с диаметром частиц di и зарядом q
Нк(т)	доля частиц, содержащих k мономеров в момент времени t
Нп	число первичных частиц
Н(т)	общая числовая концентрация коагулирующих частиц
Н(х)	количество частиц размером меньше x
давление (Глава 5)	
вероятность возникновения реакции в организме (глава 14)	
пп пс	давление насыщенного пара
Пе	Число Пекле
пф	периметр волокон
пи	проникновение через батарею с экранами pi
пинта	внутреннее давление на поверхности эмбриона
Пд _м	ассоциированный полином Лежандра
П(н)	функция проникновения
Р(п, D) проникновение частиц с коэффициентом диффузии D через диффузию	
батарея с n экранами	
П(х)	показания прибора, измеряющего свойство x
Д	
электрический заряд	
В	
объемный расход	
Ка	
расход аэрозольного газа-носителя	
Кш	
расход буферного газа или фильтрованного воздуха	
Р	
положение частицы	
Р	
радиальная координата частицы	
r0	
радиус сферы	
r2	
коэффициент корреляции	
r2	
радиус внешней поверхности цилиндра	
рЭ	
эквивалентный радиус пленки	
рф	
радиус волокна	
ри	
положение i-го шарика	
ри	
средний размер частиц фракции i	
радиус наночастицы	
gr (r,θ)	
безразмерные полярные координаты	
Р	
радиус канала (глава 8)	
Р	
расстояние (Глава 1)	
Р	
газовая постоянная (глава 5)	

μ_e	Число Рейнольдса
$R(x, a)$	линейная функция отклика прибора
S	площадь поверхности частицы
S_1	площадь поверхности мономера
S_{SC}	площадь поверхности полностью спеченной частицы (сфера, эквивалентная объему)
S	коэффициент расстояния от струи до пластины (глава 13)
S	измеренная удельная площадь поверхности (Глава 5)
S	общая площадь частиц (Глава 2)
$S_1(\theta)$	нормированная амплитуда потока, поляризованного нормально к рассеянию плоскость, рассеянная через угол
$S_2(\theta)$	нормированная амплитуда потока, поляризованного параллельно рассеянию плоскость рассеяна через угол
S_c	критического пересечения
S_e	эквивалентная площадь поверхности фильтра
S_{20}	площадь поверхности, покрытая водой
Сток	Число Стокса
T	количество лет/время
T	время, в которое начинается процесс спонтанного зародышеобразования
T	время, в течение которого процесс спонтанного зародышеобразования прекращается
t_c	критическое время
T	абсолютная температура
T	температура жидкости (Глава 2)
T	толщина фильтра (глава 11)
T_0	температура плавления массы (температура θ)
T_0	точки 1535 (Глава 1)
$T_{1/2}$	период полураспада
T_f	температура фронта
T_m	температура плавления для данной частицы
U_y	постоянная равномерная скорость входящего потока
U_y	вектор скорости потока
U_0	средняя скорость потока
поле потока $u(r)$ в момент времени t	
$u(r, z)$	скорость частицы вдоль радиуса цилиндра
u_t	тангенциальная составляющая скорости
$u_z(r, z)$	скорость частицы вдоль оси цилиндра
u_ξ	нормальная составляющая скорости
U	разность потенциалов между пластинами
$U(\rho)$	потенциал взаимодействия ионов и частиц

τ	Скорость сжигания газа при уверенности в себе
V	макроскопическая скорость потока скорость несущего газа
v_1	молекулярный объем
v_a	объем на добавленную молекулу A
$v_{a,b,c}$	молекулярный объем реагентов A, B и C
$v_{i,j}$	относительная тепловая скорость между частицами i и j
v_k	молекулярные скорости
v_T	тепловая скорость молекул конденсирующегося газа
V	Скорость потока аэрозоля на поверхности фильтра (глава 11)
V	мольный объем (глава 5)
V	объем молекулы металла (глава 3)
V_0	начальный объем частицы (глава 3)
V_0	разность потенциалов (глава 8)
$V(a)$	средний объем пустоты размером a
V_b	скорость подъема пузырька
V_K	критическая скорость
V_{fiber}	объем волокна
V_R	объем ограничивающей сферы
V_T	средняя скорость теплового движения ионов

Энергия связи W поверхностной пленки (Глава 5)

Размер сопла ударного устройства W (глава 13)

Ширина фильтра (глава 11)

$W_{\text{ДФ}}$ вес сухого фильтра

$W_{p,q}$ функция устойчивости

$W_{i,j}$ вес жидкости, оставшейся на фильтре после слива

$W(n_g, t)$ вероятность реализации заданного набора в момент времени t

$W(N, t)$ вероятность обнаружить ровно N частиц в момент времени t

x расстояние между центром масс частицы и поверхностью (Глава 11)

x Геометрия частиц (Глава 8)

x, y массы сталкивающихся частиц (Глава 1)

y_i интенсивность рассеянного света

z продольная координата частицы

Z Статистическая сумма для одиночной молекулы пара (глава 4)

Z полный заряд частицы в единицах e (Глава 1)

z_g статсумма g молекул внутри сферы

Z_i заряд иона в единицах e

Z_p заряд частицы в единицах e

α	rate of dimer formation
$\alpha(a)$	Эффективность зарядки как функция (Глава 1)
$\alpha(a)$	Эффективность конденсации (Глава 4)
$\alpha(a, R)$	эффективность зарядки как функция a на расстоянии R
α_{coll}	параметр столкновения
$\alpha_{fm}(a)$	эффективность конденсации в свободномолекулярном режиме
$\alpha_{fm}(a, R)$	свободномолекулярная форма $\alpha(a, R)$ коэффициент конденсации
α_g	эффективность конденсации $\alpha(g)$
β	ядро (коэффициент) коагуляции двух сталкивающихся частиц
β	вероятность прилипания
β	частота столкновений частиц и мономеров
β_C	вероятность прилипания молекул C
β_{ij}	проектируемая площадь поверхности между частицами i и j
β_c	коэффициент прилипания ионов
β_M	коэффициент рассеяния из теории рассеяния Ми
β_p	коэффициент рассеяния частиц
β_q	$q = 1$ коэффициент прилипания ионов
β_R	коэффициент рассеяния из теории рассеяния Рэлея
γ	фактор формы градиент скорости
$\gamma(x)$	Гамма-функция Эйлера (Глава 1)
$\gamma(y)$	Гамма-функция Эйлера (глава 8)
δ	Дельта Кронекера (Глава 2)
δ_D	толщина диффузионного пограничного слоя
δ_E	равновесная толщина пленки
δ_{max}	максимальная толщина пленки
$\delta(x)$	дельта-функция Дирака
$\delta(y)$	толщина пленки на волокнах на вертикальной высоте фильтра y
δ_{fus}	трехмерный оператор Лапласа (глава 10) скрытая теплота плавления
τ	время между импульсами
v	изменение скорости
x	ширина тонкой щели
$[n]$	стандартное сопротивление материала
ϵ	диэлектрическая проницаемость (глава 1) фракция водорастворимых соединений скорость диссипации кинетической энергии турбулентного потока

η	ef coeson esency aper
η	Эффективность улавливания (Глава 8)
η^D	эффективность диффузионного осаждения
η^i	эффективность инерционного осаждения
θ	Адсорбционное покрытие (в монослоях) (Глава 5)
θ	Угол широты, измеренный от нуля в направлении восхода (глава 11)
θ/Θ	Угол рассеяния (Глава 1)
$\theta()$	Ступенчатая функция Хевисайда
ϑq	коэффициент комбинирования
(x)	Ступенчатая функция Хевисайда
k	константа скорости бинарной реакции
λ	показатель однородности (глава 1)
λ	длина свободного пробега молекул газа-носителя
λg	длина свободного пробега молекул газа
λu	средняя длина свободного пробега иона
Λ	теплопроводность газа-носителя
μ	динамическая вязкость
μ	вязкость жидкости (глава 11)
μ	параметр малости (глава 4)
$\mu \pm$	подвижность ионов
мкг	динамическая вязкость газа
ν	кинематическая вязкость газа-носителя
вион	средняя тепловая скорость ионов

Функции Риккати–Бесселя ξt , ψt

ρ	плотность
ρ^0	плотность сферулы
ρ^f	плотность фронта
ρ^{FM}	плотность фильтрующего материала
ρg	плотность газа-носителя
ρp	плотность частиц/материала частиц
ρ^L	плотность жидкости
σ	Средняя ширина распределения (Глава 8)
σ	коэффициент рассеяния (глава 12)
σ	поверхностное натяжение
$\sigma_{\text{абс}}$	сечение поглощения
σ^i	средняя ширина распределения фракции i
$\sigma_{\text{ска}}$	сечение упругого рассеяния
σ^{sl}	поверхностное натяжение между жидкостью и твердым телом
Σ	безразмерный параметр поверхностного натяжения

τ_A	characteristic time или время реакции молекулы n
	жидкая фаза
$\tau_{changes}$	характерное время существенных химических изменений внутри частицы
τ_{chem}	характерное время реакции для диффузионно-контролируемой реакции
τ_g	характерное время нестационарности в газовой фазе
τ_l	характерное время в жидкой фазе
τ_S	характерное время спекания
ϕ	потенциальная функция
	второй момент
Φ	распределение коэффициента диффузии Φ_2
$\Phi(l, q)$	потенциал взаимодействия между ионом и q-заряженной частицей
q	$q+1$ работа выхода
ψ	функция потока
$\psi(x)$	функция универсальности
$\Psi(z, t)$	производящая функция для вероятности
$(3n)$	передаточная функция для дифференциального анализатора подвижности
	Оператор градиента (Глава 11)
β	Концентрация активности смеси бета-излучающих нуклидов

Введение

Дорогой читатель!

Идея создания этой книги зрела у меня уже более десяти лет.

Поэтому я с большим удовольствием принял предложение издательства.

Мои частые поездки в различные страны, связанные с преподаванием и исследованиями, позволили мне встретиться со многими коллегами, которые, как и я, являются выходцами из стран Восточной Европы и унаследовали славные традиции российской школы аэрозолеведения, основанной профессором

Николаем Александровичем Фуксом и академиком Игорем

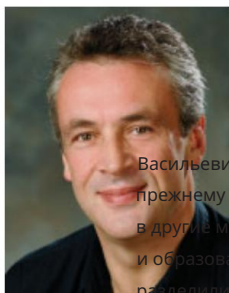
Васильевичем Петряновым в первой половине прошлого века. Некоторые из моих коллег по-прежнему работают в своих странах, в то время как другие, в силу разных причин, переехали в другие места и в настоящее время работают в ведущих исследовательских, промышленных и образовательных организациях по всему миру. Я очень благодарен всем авторам, которые поддержали мою идею этой книги и приняли мое приглашение участвовать в этом проекте, представляющем собой сборник из четырнадцати приглашенных глав, подготовленных учеными, представляющими различные учреждения шести стран – Австралии, Финляндии, Германии, Венгрии, России и США.

Эта книга не планировалась как энциклопедия, охватывающая все аспекты аэрозольной науки и технологии. Напротив, я просил всех авторов сосредоточиться на аспектах, которые обычно не обсуждаются в классических книгах по аэрозолям.

Конечно, этот выпуск не исключает освещения традиционных концепций и теорий, широко используемых в данной области. Кроме того, значительная часть информации, представленной в этой книге, ранее не публиковалась на английском языке и неизвестна западным читателям.

Книга состоит из 14 глав, разделенных на четыре раздела: «Образование аэрозолей», «Измерения и характеристика аэрозолей», «Удаление аэрозолей» и «Атмосферные и биологические аэрозоли».

Глава 1 (Основы аэрозолей) написана профессором Алексеем Александровичем Лушниковым (НИИ физической химии им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия – Хельсинкский университет, Финляндия), который унаследовал руководство Лабораторией физики аэродисперсных систем в НИИ физической химии им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия, непосредственно от профессора Фука.



Материалы, широко используемые учёными и инженерами, изучающими аэрозоли. Содержит информацию и формулы, описывающие поведение аэрозолей в газовых носителях, а также теоретические методы анализа частиц.

Глава 2 («Высокотемпературные аэрозольные системы») подготовлена д-ром Аркадием Майзельсом (Evonik Degussa GmbH, Ханау, Германия). Среди различных источников аэрозольных частиц высокотемпературные процессы широко распространены как в природе, так и в промышленности. Поэтому понимание образования и динамики аэрозолей в высокотемпературных процессах имеет огромное значение для окружающей среды и промышленности. В этой главе представлен обзор различных высокотемпературных аэрозольных реакторов.

Свойства получаемых частиц рассматриваются с учетом конструкции реактора.

Помимо инженерии аэрозольных частиц, описаны основные динамические процессы их формирования.

Глава 3 («Аэрозольный синтез и свойства углеродных нанотрубок») написана доктором наук Альбертом Г. Насибулиным (научным сотрудником Финской академии наук и доцентом Хельсинкского технологического университета, Финляндия). В главе кратко рассмотрены исследования в области углеродных нанотрубок (УНТ): открытие, свойства и применение. Особое внимание уделено разработке методов синтеза. Подробно рассмотрены преимущества аэрозольных методов в контролируемом производстве УНТ как для лабораторных, так и для промышленных целей.

Глава 4 («Нуклеация, испарение и конденсация аэрозолей») написана профессором Алексеем Александровичем Лушниковым. Процессы нуклеации, испарения и конденсации аэрозолей имеют первостепенное значение для судьбы любой аэродисперсной системы. На основе уравнения Больцмана выведены уравнения для скоростей процессов рождения, роста и гибели. Приближенное решение кинетического уравнения, описывающее пространственно-временное поведение частиц, движущихся к частице, сопоставляется с решением уравнения диффузии, описывающего профиль концентрации вдали от частицы. Затем расстояние согласования находится из условия отсутствия скачков первых пространственных производных профиля концентрации. Такой подход позволяет найти эффективности переноса массы и заряда от (к) частице.

Глава 5 (Углеродсодержащие аэрозоли (сажа), образующиеся при сгорании в атмосфере: взаимодействие с водой и климатические эффекты) написана доктором наук Ольгой Б. Поповичевой (Московский государственный университет, Россия). В этой главе представлен всесторонний анализ взаимодействия воды с различными частицами сгорания, образующимися в транспортных двигателях и лабораторных условиях, в атмосферных условиях. Гравиметрические измерения поглощения воды в сочетании с анализом химического состава и пористости проясняют механизм взаимодействия воды с сажей авиационных двигателей, остатками выхлопных газов кораблей и различными частицами сгорания топлива для широкого диапазона относительной влажности вплоть до режима конденсации. Систематический анализ демонстрирует два механизма взаимодействия вода/сажа, а именно объемное растворение в водорастворимом покрытии сажи (механизм абсорбции) и адсорбция молекул воды на активных центрах поверхности (механизм адсорбции).

С 1985 года профессор Огородников посвятил значительное время изучению последствий Чернобыльской катастрофы и аэрозольного загрязнения окружающей среды. В работе представлена динамика концентрации и распределение размеров радиоактивных аэрозолей за 23 года после катастрофы. Обсуждаются методы и приборы отбора проб.

Глава 7 («Оптические свойства аэрозолей») написана доктором Аладаром Читровским (Исследовательский институт физики твердого тела и оптики, Будапешт, Венгрия). В этой главе рассматриваются следующие вопросы: оптические свойства аэрозолей; рассеяние света, поглощение и экстинкция аэрозолями; методы измерения оптических параметров; применение новых методов измерения для определения комплексного показателя преломления, концентрации, распределения по размерам и т. д.; новые приборы для исследования загрязнения атмосферы аэрозолями.

Глава 8 («Обратная задача и измерения аэрозолей») представлена доктором наук Валерием Александровичем Загайновым (заместителем заведующего Лабораторией физики аэродисперсных систем Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия). Доктор наук Загайнов был последним аспирантом под руководством профессора Фукса. Одной из основных задач аэрозольной науки и технологий является репрезентативное определение распределения частиц по размерам. В то же время эта проблема весьма остра и неоднозначна. На пути к её решению существуют два препятствия. Во-первых, любое контрольное оборудование имеет определённую чувствительность, из-за чего значительное количество частиц может быть не зарегистрировано. Концентрация таких частиц может быть даже выше, чем концентрация подсчитанных аэрозолей. Во-вторых, некоторая неопределённость связана с обратной задачей. В этой главе обсуждается инструментальный и теоретический подход к решению этой проблемы.

Глава 9 (История разработки и современное состояние полимерных тонковолокнистых нетканых фильтрующих материалов Петрянова для улавливания аэрозолей) написана профессором Богданом Федоровичем Садовским (НИИ физической химии им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия). В данной главе рассматриваются исторические и современные аспекты разработки фильтрующих материалов, известных как «фильтры Петрянова», методом электропрядения в течение последних десятилетий в Советском Союзе и Российской Федерации. В главе рассматриваются основные параметры этих материалов и области их применения.

Глава 10 (Осаждение аэрозольных наночастиц в модельных волокнистых фильтрах) написана доктором Василием Киршем (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия) и профессором Александром Киршем (Российский научный центр «Курчатовский институт», Москва, Россия). Профессор Кирш был одним из основных сотрудников профессора Фукса. В главе обсуждаются механизмы осаждения аэрозольных наночастиц в модельных волокнистых фильтрах при малых числах Рейнольдса и широком диапазоне чисел Пекле. Рассматривается осаждение наночастиц в модельных фильтрах с ультратонкими волокнами, с волокнами с эллиптическими, полосковыми, пористыми и композитными волокнами, а также в модельных фильтрах с нерегулярным расположением волокон. Рассчитано осаждение наночастиц на квадратных сетках из трехмерного потока. Проверена справедливость формул, используемых для оценки коэффициента

Глава 11 («Фильтрация жидких и твердых аэрозолей на фильтрах с жидкостным покрытием») написана профессором Аграновски (Университет Гриффита, Брисбен, Австралия). В главе рассматриваются теоретические и практические аспекты удаления частиц минеральной и биологической природы на фильтрах с жидкостным орошением. Особое внимание уделено рассмотрению механизмов регенерации фильтров для промышленного применения.

Кроме того, обсуждается использование орошаемых фильтров для мониторинга и контроля биоаэрозолей.

Глава 12 («Атмосферные аэрозоли») написана профессором Львом Сергеевичем Ивлевым (Санкт-Петербургский государственный университет, Россия). Эта глава посвящена атмосферным аэрозолям. В ней представлен подробный обзор образования почвенных, морских и вулканических аэрозолей и их глобального переноса на различных высотах в атмосфере. Значительная часть результатов, представленных в этой главе, была получена на станциях мониторинга, расположенных в республиках бывшего Советского Союза и странах Восточной Европы.

Глава 13 («Биологические аэрозоли») представлена профессором Сергеем А. Гриншпуном (профессором гигиены окружающей среды и директором Центра исследований аэрозолей, связанных со здоровьем, Университета Цинциннати, США). Глава посвящена частицам биологического происхождения, включая вирусы, бактерии, грибы, пыльцу, а также их продукты, фрагменты и агрегаты. Обсуждаются физические и биологические характеристики этих частиц, а также аэрозолизация, отбор проб, анализ и фильтрация биоаэрозольных частиц. Кроме того, рассматриваются методы защиты органов дыхания и очистки воздуха, способствующие снижению воздействия биоаэрозолей.

Глава 14 («Атмосферные биоаэрозоли») написана доктором физико-математических наук Алексеем Сергеевичем Сафатовым (лаборатория аэробиологии ФГНУ ГНЦ ВБ «Вектор», Кольцово, Новосибирская область, Россия) и его коллегами. Глава посвящена результатам десятилетнего изучения биогенных компонентов тропосферного аэрозоля на высотах до 7000 метров и сравнению полученных результатов в различных регионах планеты. Важнейшими компонентами биоаэрозоля являются общий белок как показатель всех веществ биологического происхождения и культивируемые микроорганизмы как компонент, наиболее вредный для человека и животных. Будет представлена десятилетняя динамика указанных концентраций, их вариации и высотные профили. Обсуждаются свойства наблюдаемого биоаэрозоля, его возможные источники и потенциальное влияние на здоровье человека.

Надеюсь, что информация, представленная в этой книге, будет полезна и интересна любителям аэрозолей. Приятного чтения!

Апрель 2010 г.

Игорь Э. Аграновский, доктор философии,
профессор Инженерной школы
Гриффита, Университет Гриффита,
Брисбен, Австралия

1

Введение в аэрозоли

Алексей Александрович Лушников

1.1

Введение

Наука об аэрозолях изучает свойства частиц, взвешенных в воздухе, других газах или даже в вакууме, а также поведение скоплений таких частиц. Совокупность аэрозольных частиц называется аэрозолем, хотя частицы могут быть взвешены и в другой газовой среде, а не только в воздухе. Термин «космозоль» используется для обозначения совокупности частиц, взвешенных в вакууме. Хотя попытки дать строгое определение аэрозоля время от времени предпринимались, до сих пор не существует общепринятого и краткого определения аэрозоля. По моему мнению, лучше не предпринимать никаких попыток в этом направлении, тем более что интуитивно понятно, что такое аэрозоль. Например, ясно, что птицы или самолеты не являются аэрозольными частицами.

С другой стороны, дым сигарет, дым из труб, пыль, поднимаемая ветром, и так далее, являются аэрозолями. Следовательно, существуют некоторые существенные признаки, позволяющие нам отличать аэрозоли от других объектов, взвешенных в газовой фазе. Таких признаков, как минимум, два: (i) аэрозольные частицы могут существовать вне аэрозоля достаточно долго; и (ii) аэрозоль можно описать в терминах концентрации аэрозольных частиц, или, точнее, поля концентрации. С этой точки зрения понятно, почему птицы не являются аэрозолями. Интересно, что облака тоже не являются аэрозолями! Конечно, мы можем ввести понятие концентрации облачных капель.

Но если мы изолируем частицу облака, она мгновенно испарится. Облако создаёт внутри себя особую среду – поля влажности и температуры – условия, при которых капля воды не испаряется в течение длительного времени.

Аэрозоли делятся на два класса: первичные и вторичные, в зависимости от механизма их образования. Первичные аэрозольные частицы образуются, например, в результате процессов фрагментации или горения и появляются в газе-носителе в виде уже хорошо сформированных объектов. Конечно, их форма может изменяться под действием ряда физико-химических процессов, таких как увлажнение, реакции газ-частица, коагуляция и т. д. Вторичные аэрозольные частицы возникают в газе-носителе «из ничего» в результате превращения газа в частицы. Например, такие аэрозоли регулярно образуются в атмосфере Земли и играют ключевую роль в ряде...

представьте, как выглядела бы наша планета без вторичных аэрозольных частиц.

Первичные и вторичные аэрозоли характеризуются размером, формой и химическим составом аэрозольных частиц. Что касается формы, обычно предполагается, что частицы представляют собой сферы. Конечно, это предположение является идеализацией, необходимой для упрощения математических задач, связанных с поведением аэрозольных частиц. Существует очень много аэрозолей, состоящих из частиц неправильной формы. Несферичность частиц создаёт множество проблем. Существуют также агломераты частиц, которые в некоторых случаях проявляют фрактальные свойства. Мы вернёмся к методам их описания позже.

Существует ряд классификаций частиц по их размерам. Например, если частицы значительно меньше длины свободного пробега молекулы, их называют «мелкими». В обычных условиях этот диапазон размеров простирается от 1 до 10 нм. Однако с точки зрения аэрозольной оптики эти частицы не являются малыми, если длина волны падающего света сравнима с их размером. Именно поэтому такие весьма удобные и общепринятые классификации не могут конкурировать с естественными классификациями, основанными на сравнении размера частицы с характерным размером, возникающим каждый раз при решении конкретной физической задачи.

1.2

Феноменология аэрозолей

1.2.1

Основные безразмерные критерии

Аэрозоли удобно характеризовать безразмерными критериями. Ниже перечислены наиболее распространённые в аэрозолеведении критерии. Каждый из этих критериев содержит размер частиц a . Далее мы рассмотрим сферические частицы радиусом a .

1.2.1.1 Число Рейнольдса

Число Рейнольдса Re вводится следующим образом:

$$Re = \frac{ua}{\nu} \quad (1.1)$$

Здесь ν — кинематическая вязкость несущего газа, u — скорость частицы относительно несущего газа. Малое и большое значение Re соответствуют ламинарному или турбулентному движению частицы соответственно.

1.2.1.2 Число Стокса

Число Стокса Stk характеризует роль инерционных эффектов:

$$Stk = \frac{2a^2u}{9\nu L} \quad (1.2)$$

1.2.1.3 Число Кнудсена

Число Кнудсена K_n характеризует дискретность несущего газа:

$$K_n = \frac{\lambda}{a} \quad (1.3)$$

Здесь λ — длина свободного пробега молекул газа-носителя,

$$\lambda = \frac{1}{2 \sigma N} \quad (1.4)$$

σ — размер молекулы газа-носителя, N — концентрация молекул.

Если чужеродная молекула движется к аэрозольной частице, то K_n можно выразить с точки зрения молекулярной диффузии D ,

$$K_n = \frac{2D}{vT a} \quad (1.5)$$

где

$$vT = \frac{8 kT}{\pi m} \quad (1.6)$$

— молекулярная тепловая скорость, m — масса чужеродной молекулы, k — Постоянная Больцмана, T — абсолютная температура (K).

1.2.1.4 Число Пекле

Число Пекле Pe определяет режимы передачи энергии от частиц к Газ-носитель. Вводится аналогично K_n (уравнение (1.7)):

$$Pe = \frac{2}{vTa} \quad (1.7)$$

Здесь — теплопроводность газа-носителя.

1.2.1.5 Число Ми

Число M_i , заданное безразмерной группой

$$M_i = \frac{2\pi\lambda}{a}$$

определяет оптические свойства частицы. Здесь λ — длина волны падающий свет.

1.2.1.6 Число Кулона

Число Кулона C_u определяется выражением

$$C_u = \frac{Z^2 e^2}{a kT} \quad (1.8)$$

играет важную роль в процессах зарядки частиц. Здесь e — элементарный заряд, Z — полный заряд частицы в единицах e , a

$$lC = \frac{Ze^2}{kT} \quad (1.9)$$

1.2.2

Распределение размеров частиц

Распределение размеров частиц играет центральную роль в физике и химии аэрозолей, хотя прямое наблюдение за распределением возможно лишь в принципе. На практике мы измеряем лишь реакцию прибора на заданное распределение размеров частиц.

$$P(x) = R(x, a) f(a) da \quad (1.10)$$

Здесь $f(a)$ – распределение частиц по размерам (обычно a – радиус частицы), $P(x)$ – показание прибора, измеряющего свойство аэрозоля x , а $R(x, a)$ называется линейной функцией отклика прибора. Например, $P(x)$ может быть оптическим сигналом от аэрозольной частицы в чувствительном объёме оптического счётчика частиц, проникновением аэрозоля через диффузионную батарею (в данном случае x – длина батареи) или чем-то ещё. Функция $f(a)$ не может зависеть только от размерной переменной a . Размер частиц измеряется в некоторых натуральных единицах a_s . В этом случае распределение является функцией a/a_s и зависит от некоторых других безразмерных параметров или групп. Распределение частиц по размерам нормируется следующим образом:

$$\int_0^{\infty} f(a/a_s) da = 1 \quad (1.11)$$

Длина a_s является параметром распределения. Хотя распределение частиц по размерам является столь неуловимой характеристикой аэрозоля, его всё же удобно ввести, поскольку оно объединяет все свойства аэрозолей.

Во многих случаях функцию распределения можно найти теоретически, решая динамические уравнения, описывающие изменение распределения частиц по размерам во времени, однако методы анализа этих уравнений пока ненадёжны, не говоря уже о информации о входящих в них коэффициентах. Именно поэтому феноменологические распределения получили столь широкое распространение.

Существует общепринятый набор распределений размеров частиц, который включает те, которые описаны в следующих подразделах.

1.2.2.1 Логнормальное распределение

Логнормальное распределение задается формулой

$$f_L(a) = \frac{1}{2\pi (a/a_s) \ln \sigma} \exp \left[-\frac{1}{2 \ln^2 \sigma} \left(\ln \frac{a}{a_s} \right)^2 \right] \quad (1.12)$$

Здесь a — радиус частицы. Это распределение зависит от двух параметров: a_s и σ , где a_s — характерный радиус частицы, а σ ($\sigma > 1$) — ширина распределения. Уравнение (1.12) известно как логнормальное распределение. Важно подчеркнуть, что оно не выведено из теоретических соображений.

2,5 (кривая 3). Параметр σ определяет ширину распределения. Безразмерный размер определяется как a/a_s .



Обобщенное гамма-распределение задается формулой

$$fG(a) = \sum_{k \in K} a_k^j \exp(-((k+1)/j)) \sum_{k \in K} a_k^{\alpha k} \quad (1.13)$$

Здесь $\Gamma(x)$ — гамма-функция Эйлера. Распределение fG зависит от трёх параметров: as , k и j . На рисунке 1.2 показано обобщённое гамма-распределение для трёх наборов его параметров.

Как только распределение размеров частиц известно, легко вывести распределение над значениями, зависящими только от размера частиц:

$$f(\psi_0) = \delta(\psi_0 - \psi(a))f(a) \quad \text{da} \quad (1.14)$$

Здесь $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака. Например, если мы хотим получить распределение по массам частиц, то $\psi(a) = (4\pi a^3/3)\rho$, где ρ —



Рисунок 1.2. Гамма-распределения с тремя наборами параметров: $k = 1, j = 2$ (кривая 1); $k = 2, j = 1$ (кривая 2); и $k = 5, j = 2$ (кривая 3). Эти параметры определяют форму распределения. Безразмерный размер, как и прежде, определяется как a/s .

состав являются важными факторами.

Логнормальное распределение часто применяется в приближённых расчётах конденсации и коагуляции. Два полезных тождества, содержащих интегралы от произведения логнормальных распределений можно найти, например, в [1, 2]. Регулярная теория Логнормальное распределение подробно изложено в книге [3].

1.3

Сила сопротивления и коэффициент диффузии

Если транспортирующий газ, движущийся со скоростью v , обтекает сферическую частицу радиусом a , сила сопротивления, действующая на него, равна

$$F_{\text{drag}} = \frac{1}{2} C_D \rho a^2 v^2 \quad (1.15)$$

где C_D — коэффициент сопротивления, а ρ — плотность газа-носителя. Последнее зависит от Re следующим образом:

$$C_D = \frac{12}{Re} \quad Re < 0,1$$

$$C_D = \frac{12}{Re} \left(1 + \frac{3}{8} Re + \frac{9}{40} Re^2 \right) \quad 0,1 < Re < 2$$

$$C_D = \frac{12}{Re} (1 + 0,15 Re^{0,687}) \quad 2 < Re < 500$$

$$C_D = 0,44 \quad 500 < Re < 2 \times 10^5$$

Подвижность частицы B вводится как

$$v = B \Phi \quad (1.16)$$

Когда частица радиуса a движется в транспортирующем газе, последний оказывает сопротивление частице. Движение. Сила, действующая на частицу, пропорциональна a в пределе малых скорости потока Re и K_n (континуальный режим),

$$F = 6\pi \rho a v \quad (1.17)$$

где ρ — плотность газа, а v — кинематическая вязкость. Уравнение (1.17) — это Уравнение Стокса.

В переходном режиме уравнение (1.17) следует скорректировать следующим образом:

$$\Phi = \frac{6\pi \eta a}{C_s} \quad (1.18)$$

где C_s — поправочный коэффициент Милликена,

$$C_s = 1 + K_n \frac{1,257 + 0,4 \exp \frac{1,1}{K_n}}{1,1} \quad (1.19)$$

$$D = kTb \quad (1.20)$$

Коэффициент диффузии тогда равен

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} C(a) \quad (1.21)$$

где $C(a)$ — поправочный коэффициент. Можно использовать $C(a) = C_s$ или $C(a)$, найденное [4]. теоретически,

$$C(a) = \frac{15 + 12c_1Kn + 9(c_1^2 + 1)Kn^2 + 18c_2(c_1^2 + 2)Kn^3}{15 - 3c_1Kn + c_2(8 + \pi\sigma)(c_1^2 + 2)Kn^2} \quad (1.22)$$

с

$$c_1 = \frac{2}{\sigma}, \quad c_2 = \frac{1}{2\sigma}$$

и $\sigma < 1$ является фактором, входящим в граничные условия скольжения. Кнудсеновские Число равно $Kn = \lambda/a$, где λ — длина свободного пробега молекул газа-носителя ($\lambda = 65$ нм для воздуха при нормальных условиях). Параметр σ изменяется в пределах Диапазон 0,79–1,0. Уравнение (1.22) описывает поправку перехода для всех Кнудсеновских числа и дает правильные предельные значения (континуальные и свободномолекулярные). В дальнейшем мы полагаем $\sigma = 1$. Поправочные коэффициенты уравнений (1.19) и (1.22) равны отображены как функции Kn на рисунке 1.3.

Все вышеперечисленные формулы более подробно обсуждаются в учебниках по аэрозолям, за исключением Уравнение (1.22). Эта формула была получена из 13-моментного приближенного решения Уравнение Больцмана, предложенное Филлипсом в [4]. Примечательно, что результаты Милликена и Филлипс почти совпадают.

1.4

Диффузионная зарядка аэрозольных частиц

На первый взгляд процесс зарядки частиц похож на конденсацию частиц: Ион, движущийся в газе-носителе, приближается к частице и прилипает к ней. Однако разница между этими двумя процессами (конденсацией и зарядкой) весьма существенна. значительны. Даже в случае, когда ион взаимодействует с нейтральной частицей, Нельзя игнорировать влияние сил изображения. Как было объяснено в самом начале В начале этой главы движение иона определяется двумя параметрами: $Kn = 2D/vT$ а (число Кнудсена) и $Cu = Ze^2/akT$ (число Кулона).

Далее, в большинстве практических случаев $Cu > Kn$. Например, при условиях окружающей среды и $Z = 1$, кулоновская длина $l_C = e^2/kT = 0,06$ мкм. Эта величина сравнима с средняя длина свободного пробега молекул в воздухе ($l = 0,065$ мкм), что означает, что свободномолекулярный режим зарядки частиц требует некоторых специальных условий и может быть реализовано, например, в ионосфере.

Установившийся поток ионов $J(a)$ на частицу радиусом a можно записать как

$$J(a) = \alpha(a)n \quad (1.23)$$

то есть поток пропорционален плотности ионов n вдали от частицы. Коэффициент пропорциональности $\alpha(a)$ называется эффективностью зарядки. Задача состоит в том, чтобы найти $\alpha(a)$.

Еще раз размерное рассмотрение показывает, что $\alpha(a)$ является функцией двух безразмерных группы, $Kn = l/a$ и $Cu = Ze^2/akT$,

$$\alpha(a) = \pi a^2 v T F(l/a, Ze^2/akT) \quad (1.24)$$

Мы можем обобщить уравнение (1.23) следующим образом:

$$J(a, R, nR) = \alpha(a, R)nR \quad (1.25)$$

где nR — концентрация ионов на расстоянии R от центра частицы. Важно подчеркнуть, что nR — (по-прежнему) произвольная величина, вводимая как граничное условие на расстоянии R (также произвольном) к кинетическому уравнению, которое необходимо решить для определения $\alpha(a, R)$.

Таким образом, поток, определяемый уравнением (1.23), равен

$$J(a) = J(a, \infty, n) \text{ и } \alpha(a) = \alpha(a, \infty) \quad (1.26)$$

Значение $\alpha(a, R)$ не зависит от nR ввиду линейности задачи.

Предположим, что нам известен точный профиль концентрации ионов $n_{\text{exact}}(r)$, соответствующий потоку $J(a)$ из бесконечности (см. уравнение (1.23)). Тогда, используя уравнение (1.25), мы можем выразить $J(a)$ через n_{exact} следующим образом:

$$J(a) = J(a, R, n_{\text{exact}}(R)) = \alpha(a, R)n_{\text{exact}}(R) \quad (1.27)$$

Теперь выберем R достаточно большим, чтобы диффузионное приближение воспроизвело точный профиль концентрации ионов,

$$n_{\text{exact}}(R) = n(J(a))(R) \quad (1.28)$$

где $n(J)(r)$ — это профиль стационарной концентрации ионов, соответствующий заданному общему потоку ионов J . Стационарная плотность потока ионов $j(r)$ представляет собой сумму двух членов:

$$j(r) = -D \frac{dn(J)(r)}{dr} + b \frac{dU(r)}{dr} n(J)(r) \quad (1.29)$$

Где D — коэффициент диффузии ионов, $U(r)$ — потенциал (в данном случае взаимодействие ионов с частицами), а b — подвижность ионов. Согласно соотношению Эйнштейна, $kTb = D$. С другой стороны, плотность потока ионов выражается через полный поток ионов следующим образом: $j(r) = -J/4\pi r^2$, где $J > 0$. Уравнение (1.29) теперь можно переписать как

$$\frac{d}{dr} \left[e^{-\beta U(r)} \left(-\frac{J}{4\pi r^2} + D \frac{dn(J)(r)}{dr} \right) \right] = 0$$

$$n(j)(r) = e^{-\beta U(r)} n \quad \frac{4\pi D}{r^2} \int_0^r e^{\beta U(r')} dr' \quad (1.30)$$

Подставив уравнения (1.28) и (1.30) в уравнение (1.27), получим уравнение $J(a) = \alpha(a, R) n(j)(R)$ или

$$J(a) = \alpha(a, R) e^{-\beta U(R)} n \quad \frac{4\pi D}{r^2} \int_0^R e^{\beta U(r')} dr' \quad (1.31)$$

Мы можем решить это уравнение относительно $J(a)$ и найти $\alpha(a)$:

$$\alpha(a) = 1 + \frac{\alpha(a, R) e^{-\beta U(R)} \int_0^R e^{\beta U(r')} dr'}{4\pi D} \quad (1.32)$$

Уравнение (1.32) точно, если $R \rightarrow \infty$. Однако мы не знаем ни $\alpha(a, R)$, ни R .

1.4.2

Приближительное соответствие потока

Современные знания не позволяют нам точно определить $\alpha(a, R)$. Поэтому мы прибегаем к двум приближениям:

1) Мы аппроксимируем $\alpha(a, R)$ его свободномолекулярным выражением,

$$\alpha(a, R) \approx \alpha_{fm}(a, R) \quad (1.33)$$

2) Определим R из условия

$$dn_{fm}(r)|_{r=R} = dn(j(a))(r)|_{r=R} \quad (1.34)$$

где $n_{fm}(r)$ — профиль концентрации ионов, найденный в свободномолекулярном режиме при $a < r < R$. Расстояние R разделяет зоны свободномолекулярного и континуального режимов.

Все используемые в настоящее время приближения для α могут быть выведены из уравнения (1.32).

1.4.3

Зарядка нейтральной частицы

В этом случае взаимодействие иона с частицей описывается потенциалом сил изображения,

$$U(r) = -\frac{e^2}{2a} \frac{a^4}{p^2(p^2 - a^2)} \quad (1.35)$$

Это выражение для $U(r)$ справедливо для металлических частиц. Случай диэлектрических сфер гораздо сложнее, и мы его не анализируем, однако см. [5]. Как видно из уравнения (1.35), силы изображения сингулярны на поверхности частицы. Тем не менее,



Рисунок 1.3. Когда ион приближается к нейтральной частице, силы изображения значительно увеличивают эффективность захвата иона. Поправочные коэффициенты для эффективности свободной молекулы по сравнению с безразмерным размером частиц $a v T / D$ являются

показано здесь. Видно, что при больших размерах Поправочный коэффициент приближается к единице. Кривые 1-3 соответствуют числам Кулона:

можно найти выражение для эффективности зарядки, следуя методу [6]. Окончательный результат имеет вид

$$\alpha(a) = \frac{2\pi a^2 v T z(a)}{1 + 1 + [a v T z(a) / 2 D \zeta]^2} \quad (1.36)$$

где

$$z(a) = 1 + \frac{\pi e^2}{2 a k T} \quad (1.37)$$

и

$$\zeta^2 = 1 + \frac{2 e^2}{\pi a k T} \quad (1.38)$$

На рисунке 1.3 показано влияние числа Кулона (см. уравнение (1.8)) на эффективность зарядки частиц.

1.4.4

Рекомбинация

Рассмотрим ситуацию, когда ион, несущий элементарные заряды Z_i , приближается к частице радиусом a , несущей заряды Z_p противоположной полярности. В этом случае Уравнение (1.32) позволяет найти выражение для эффективности рекомбинации в континуальном пределе. Мы ограничимся случаем несингулярных кулоновских сил. Тогда мы можем аппроксимировать R а, проигнорировав единицу в знаменателе уравнения (1.32), и приходим к известной формуле Ланжевена,

$$\alpha(a) = \frac{4\pi D i C}{1 - \exp(-I C / a)} \quad (1.39)$$

В случае более мелких частиц и потенциала изображения возникают некоторые трудности.

Этот раздел основан на работе Лушников и Кулмалы [6]. Существует обширная литература по зарядке частиц. Многие авторы посвятили свои усилия выводу выражений для эффективности зарядки аэрозольной частицы ионами.

Не возникает проблем с решением этой задачи для континуального предела, где перенос ионов описывается уравнением диффузии [7–9].

В свободномолекулярном режиме эффективность зарядки легко найти только тогда, когда взаимодействие ионов с частицами описывается только кулоновским потенциалом. Попытки учесть силы изображения значительно затрудняют анализ. Особенно это касается диэлектрических частиц, в которых взаимодействие ионов с частицами описывается бесконечным и медленно сходящимся рядом [10].

Первая успешная попытка применения свободномолекулярного приближения для расчёта эффективности зарядки малых аэрозольных частиц была предпринята Натансоном [11, 12]. С тех пор эта задача рассматривалась многими авторами [13–19]. Ни одна из этих работ не обошла стороной трудность, связанную с крайне неудобным выражением для потенциала ион-диэлектрик. Последний был заменён потенциалом ион-металл, модифицированным множителем $(1/\epsilon + 1)$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость материала частицы.

Попытки рассмотреть переходный режим, используя в качестве нулевого приближения решение бесстолкновительного кинетического уравнения, предпринимались в работах [18–20] и совсем недавно нами [6, 21]. Анализ этих авторов наглядно продемонстрировал значимость взаимодействия иона с газом-носителем при расчете эффективности рекомбинации иона с частицей. Дело в том, что ион может быть захвачен заряженной частицей из связанных состояний с отрицательной энергией. Этот эффект был рассмотрен в [20] с учетом однократного столкновения иона с молекулой в кулоновском поле, созданном заряженной частицей. Для явного учета этого эффекта нами [6] была применена новая версия теории согласования потоков [11, 12, 22]. Результаты экспериментов по зарядке частиц можно найти в [23–28].

1.5

Фрактальные агрегаты

В настоящее время достоверно установлено, что фрактальные агрегаты (ФА) присутствуют во многих природных и антропогенных процессах. Их роль в атмосфере может быть огромна, поскольку ФА обладают аномальными физико-химическими, механическими и оптическими свойствами, что делает их чрезвычайно эффективными атмосферными агентами.

Основная цель данного раздела — рассмотреть механизмы образования жирных кислот и их свойства, а также обсудить источники и стоки атмосферных жирных кислот и их возможный вклад во внутриатмосферные процессы.

Наличие агрегированных структур в атмосфере было обнаружено очень давно: хорошо известно, что лесные пожары и извержения вулканов производят огромное количество пепла и других агрегированных частиц. Многие авторы пытались оценить роль последних в формировании климата Земли. Выбросы транспорта и промышленных аэрозолей также часто содержат значительное количество агрегированных частиц, не говоря уже о таких мощных антропогенных источниках, как пожары на нефтяных и газовых месторождениях. Специалисты по «ядерной зиме» также не обошли эту проблему стороной.

Частицы неправильной формы изучаются уже много лет, однако до недавнего времени не существовало единой и эффективной ключевой идеи для их характеристики, которая отражала бы общее происхождение нерегулярных агрегатов или позволяла бы с единой позиции объяснить их физико-химическое поведение.

Поэтому фрактальные идеи, введенные в физику (и другие естественные науки) Мандельбротом [29], сразу же привлекли внимание ученых, изучающих аэрозоли, которые применили их для характеристики атмосферных и лабораторно созданных агрегированных аэрозольных частиц.

Таким образом, концепция фракталов быстро проникла в изучение атмосферных аэрозолей. Успех её применения к аэрозолям вызвал всплеск фрактальной активности в конце 1980-х – начале 1990-х годов. Основные усилия были направлены на регистрацию ФА в атмосфере, попытки определить их фрактальную размерность и вернуть физику ФА в область прежних и привычных представлений, таких как аэродинамический диаметр, подвижность, эффективность коагуляции и т. д. Хотя успехи на этом пути были несомненны – даже оптические свойства дымок Титана объяснялись предположением об их содержании ФА, – наступившее впоследствии лёгкое похолодание, возможно, было обусловлено впечатлением, что исследовать дальше практически нечего. Конечно, это не так: недавно обнаруженные физико-химические свойства агрегированных частиц уместно учитывать при рассмотрении аэрозольных процессов.

В этом разделе рассматриваются свойства самоподобных, или, точнее, масштабно-инвариантных агрегатов – так называемых фракталов или фрактальных агрегатов, – структура которых повторяется в значительном диапазоне пространственных масштабов (от десятков нанометров до долей сантиметра и даже больше). Именно эта упорядоченность обуславливает многие необычные свойства ФА.

Книги под редакцией Авнира [30] и Пьетронеро и Тосатти [31] содержат достаточно полную информацию о направлениях развития фрактальной физики и химии. Заинтересованный читатель может найти систематическое изложение фрактальных идей в книге Федерера [32]. Колбек и др. [33] рассмотрели концепцию фракталов и её применение к аэрозолям в окружающей среде. Сравнительно недавний учебник Фридлендера [34] также содержит главу о фракталах.

Типичная ФА состоит из мелких сферул диаметром в несколько десятков нанометров, объединённых в агрегаты размером порядка микрометров. Важно подчеркнуть, что размеры сферул значительно меньше характерных параметров атмосферы, таких как длина свободного пробега молекул или характерная длина волны солнечного излучения, тогда как суммарные размеры агрегатов либо сопоставимы с этими параметрами, либо даже превышают их. Неудивительно также, что основное внимание при изучении атмосферных ФА уделялось сажевым агрегатам.

В данном разделе вводятся основные понятия, характеризующие ФА.

1) Масса ЖК. Любая ЖК характеризуется её общей массой M , которая может также измеряться в единицах массы шариков или, что точнее, числом шариков, составляющих ЖК (n).

2) Размер ТВС. Естественно ввести радиус инерции ТВС как

$$R^2 = \frac{1}{g(g-1)} \sum_{i,j} (r_i - r_j)^2 \quad (1.40)$$

где r_i — положение i -й сферулы. Максимальный размер ФА также может быть полезен:

$$d_{\max} = \max |r_i - r_j| \quad (1.41)$$

1.5.2.1 Фрактальная размерность.

Не каждый нерегулярный агрегат является фракталом. Ключевым моментом определения ФА является самоподобие на всех масштабах, что в конечном итоге приводит к довольно странным разветвлённым структурам ФА, локальное распределение масс которых не поддаётся измерению.

Самый простой способ измерить D — следовать его определению. Пусть ФА (или другой фрактальный объект) покрыта ячейками, размер которых стремится к нулю. Если число ячеек N , заполненных элементами ФА, растёт по закону $N \propto D$, то D отождествляется с фрактальной размерностью ФА.

Простейшим и в то же время нетривиальным примером применения концепции фрактальности к реальным объектам является измерение длины траектории диффузии. Диффузионное смещение определяется как $\Delta x = \sqrt{2Dt}$. Если представить его в виде суммы всё меньших и меньших диффузионных смещений $\Delta x = \sqrt{2Dt}$, то число перемещений $N(t)$, необходимых для прохождения диффузионного пути, равно $N(t) = t/t_0$. Таким образом, фрактальная размерность траектории диффузии равна $D = 2$.

ФА — очень рыхлые объекты. Их фрактальная размерность D характеризует долю пространства, занимаемую веществом ФА. Это означает, что масса ФА растёт с увеличением её радиуса инерции R медленнее, чем R^3 : $M \propto R^D$, где $D < 3$. Такая зависимость предполагает, что плотность ФА $\rho(r)$ изменяется с расстоянием r от её центра по закону

$$\rho(r) = \rho_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^{3-D} \quad (1.42)$$

$$\gamma = \kappa D \frac{\rho}{\rho_0} \quad (1.43)$$

где κD — фрактальный префактор

1.5.2.2 Корреляционная функция

Корреляционная функция плотность-плотность также убывает как степень расстояния r :

$$C(r) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{r}} (3 - D) m(\mathbf{r}) m(\mathbf{r} + \mathbf{r}) \quad (1.44)$$

где $m(\mathbf{r})$ — плотность в точке $\mathbf{r}$, суммирование производится по всем центрам сферул, а угловые скобки обозначают усреднение по всем возможным пространственным конфигурациям сферул.

1.5.2.3 Распределение пустот.

Таким образом, FA в основном состоят из «пустого пространства», распределенного между пустотами, спектр размеров которых имеет большое значение для характеристики FA. Этот спектр, нормированный на единицу, имеет вид

$$n(a) = \frac{3 - D}{R^3} a^{2 - D} \quad (1.45)$$

Сразу видно, что общий объем, занимаемый пустотами, составляет ровно $4\pi R^3/3$, поскольку коэффициент формы γ , определяющий зависимость среднего объема $V(a)$ пустоты от ее характерного размера a , равен $\gamma = 4\pi(3 - D)/3(3 - D)$.

($V = \gamma a^3$).

1.5.2.4 Феноменология атмосферных ТВС Измерения

D атмосферных ТВС показали следующее:

- 1) Атмосферные ЖК (в основном сажевые агрегаты) не представляют собой развитых фрактальных структур, фрактальная размерность которых колеблется в пределах 1,3–1,9, что свидетельствует о коагуляционном происхождении этих ЖК.
- 2) Столь низкие значения фрактальной размерности объясняются неизотропностью наблюдаемых ФА, которые преимущественно ориентированы в одном направлении. Эта анизотропия, вероятно, обусловлена кулоновским или диполь-дипольным взаимодействием ФА.
- 3) Фрактальный префактор (уравнение (1.43)) для частиц сажи равен $\kappa D = 27,46$ при $D = 1,75$.
- 4) Структура атмосферных (сажевых) фракталов может изменяться за счет циклов конденсации-испарения: рыхлые ТВС становятся более плотными (D увеличивается на 10–15%).

Катриак и др. [35] проанализировали городские агрегаты в диапазоне размеров 0,21–2,61 мкм и обнаружили, что D варьируется от 1,35 до 1,38. Максимальное значение D , найденное в [36] для дизельных выхлопов, составило $D = 1,2$, то есть их частицы были сильно выровнены. Значительное внимание было уделено другими авторами [37–41] процессу трансформации жирных кислот во влажной атмосфере. Химические методы были применены Элтековой и др. [42] для определения D жирных кислот сажи. Значение

1.5.3

Возможные источники фрактальных частиц

Источники ФА подразделяются на две группы: естественные и антропогенные. одни.

1.5.3.1 Природные источники

Вулканы . Извержения вулканов приводят к образованию большого количества вулканического пепла, состоящего из агрегированных частиц оксидов размером от долей микрометра до миллиметров. Кроме того, экстремальные вулканические условия приводят к образованию множества более мелких агрегатов.

Лесные пожары приводят к образованию огромного количества хлопьев пепла, размеры которых варьируются от долей микрометра до сантиметров. Более мелкие агрегированные частицы сопровождают процесс горения (агрегированный углерод плюс частицы углеводородов, или, что ещё лучше, сажа). Химический состав хлопьев пепла известен: они состоят из минеральных остатков процесса горения, смол, углеводородов и продуктов их химического взаимодействия с атмосферным воздухом.

Грозы Высокоэнергетические грозовые процессы способны высвобождать углерод из углеродсодержащих молекул и, таким образом, образовывать небольшие (нанометрового размера) заряженные частицы углерода (возможно, в форме фуллерена), которые затем объединяются, образуя жирные кислоты и даже аэрогели.

Внутриатмосферные химические процессы. Внутриатмосферные химические и фотохимические процессы способны производить малолетучие вещества, которые затем могут затвердевать, образуя наночастицы. При столкновении эти объекты образуют фрактальные структуры.

1.5.3.2 Антропогенные источники

Промышленные выблопы Они производят много дымовых частиц, в том числе FA. Химический состав этих агрегатов соответствует среднему составу дыма. К сожалению, какая доля этих частиц агрегируется, пока не установлено.

Выбросы транспорта. Транспорт производит агрегированные аэрозольные частицы, состоящие из нанометрических частиц сажи. Размеры этих агрегатов редко превышают микрометр.

Пожары, связанные с нефтью и газом Такие пожары приводят к образованию агрегированных частиц сажи (черных дымов), состоящих из нанометрических единиц, размеры которых достигают долей сантиметра.

Существует множество других, менее существенных источников фрактальных агрегатов.

Одним из важнейших направлений фрактальной науки является изучение кинетики роста фрактальных объектов. Существуют два общепринятых подхода к этой проблеме.

- 1) Первый подход – прямое моделирование процесса роста. Предполагается, что элементы фрактальной конструкции (сферулы или фрактальные фрагменты) движутся по решетке, сталкиваются, слипаются и, в конечном итоге, образуют фрактальную структуру. Весь процесс моделируется на компьютере от начала до конца. Такой подход позволяет исследовать структуру отдельного фрактального агрегата, определить его фрактальную размерность и другие индивидуальные характеристики. В частности, показано, что фрактальная размерность D полностью определяется типом процесса роста: коагуляция приводит к наиболее рыхлой структуре с $D = 1,8$; диффузионно-контролируемая конденсация даёт более плотные частицы с $D = 2$; а процесс конденсации, ограниченный столкновениями (низкоэффективные столкновения не позволяют сферуле присоединиться к агрегату сразу после первого столкновения), даёт наиболее плотные ФА с $D = 2,4$.
- 2) Процесс роста рассматривается в рамках кинетической схемы, описывающей временную эволюцию фрактальных массовых спектров независимо от деталей движения фрактальных фрагментов, причем последние учитываются через кинетические коэффициенты, зависимость которых от массы сама по себе определяет характерные особенности массовых спектров. В отличие от прямого моделирования данный подход учитывает коллективные характеристики, прежде всего распределение масс растущих фрактальных агрегатов.

Ниже второй (кинетический) подход, более традиционный для физики аэрозолей, используется для изучения временной динамики распределения массы совокупности ФА, растущей путём конденсации и коагуляции. Предполагается, что совокупность состоит из агрегатов, фрактальная размерность которых D не меняется в процессе роста.

Начальная стадия образования ЖК предполагает образование мономеров (сферул).

Мы не обсуждаем этот процесс, поскольку он не содержит ничего специфического для фрактальной физики.

1.5.4.1 Рост путем конденсации

Последний включает в себя объединение мономерных единиц (сферул или мономеров) единичной массы, причем коэффициенты конденсации ag являются известными функциями массы фрактального агрегата g .

Нетрудно видеть, что коэффициенты конденсации ag должны быть пропорциональны общему числу сферул в ТВС в пределе свободной молекулы и размеру ТВС в режиме континуума. Действительно, ТВС имеет рыхлую структуру, и падающая сферула легко достигает любой точки внутри ТВС, где она может быть захвачена, если только столкновения с молекулами несущего газа не делают траекторию падающей сферулы слишком длинной и «узловой». В этом последнем случае ТВС становится «чёрным поглотителем», то есть падающая сферула хаотично блуждает внутри

$$\alpha g = \alpha_0 g \quad (1.46)$$

в режиме свободной молекулы и

$$\alpha g = A D n_0 g^{1/D} \quad (1.47)$$

в противоположном пределе (режим континуума).

Физический смысл констант, входящих в уравнения (1.46) и (1.47), очевиден: α_0 (уравнение (1.46)) – это скорость захвата падающей сферулы вакансией, входящей в состав ФА. Правая часть уравнения (1.47) повторяет выражение для скорости конденсационного роста сферы в режиме сплошной среды, за исключением того, что константа A заменена обычным коэффициентом 4π , характерным для сферической геометрии.

Таким образом, уравнение (1.47) описывает диффузионный рост ФА, радиус которого пропорционален $g^{1/D}$. Значения α_0 и A не могут быть найдены теоретическими методами и поэтому должны рассматриваться как подгоночные параметры.

1.5.4.2 Рост путём коагуляции.

Коагуляция, по-видимому, является наиболее эффективным механизмом роста ФА. Достаточно крупные фрактальные агрегаты, выращенные путём коагуляции, имеют довольно низкую фрактальную размерность $D \approx 1.8$. Скорость процесса коагуляции зависит от формы ядра коагуляции – эффективности образования из двух сталкивающихся частиц новой, масса которой равна сумме масс этих частиц. Ядро коагуляции представляет собой сечение столкновения, умноженное на относительную скорость сталкивающихся фрагментов.

Простейший способ оценки ядер коагуляции — расширить известные выражения для ядер коагуляции для свободномолекулярного, континуального или переходного режимов, заменив $R \propto g^{1/D}$ на $R \propto g^{1/3}$. Таким образом, можно ожидать, что следующий набор ядер коагуляции определяет временную динамику масс-спектров коагулирующих жирных кислот:

- режим свободной молекулы

$$K(x, y) = (x^{1/D} + y^{1/D})^2 \quad x^{1/D} + y^{1/D} \quad (1.48)$$

- режим континуума

$$K(x, y) = (x^{1/D} + y^{1/D})(x^{1/D} + y^{1/D}) \quad (1.49)$$

- турбулентный режим

$$K(x, y) = (x^{1/D} + y^{1/D})^3 \quad (1.50)$$

- коагуляция магнитных или электрических диполей

$$K(x, y) = x^{1/D} y^{1/D} \quad (1.51)$$

- коагулирующие жирные кислоты образуют линейные цепи

$$K(x, y) = xy \quad (1.52)$$

Показатель однородности $\lambda < 1$ для первых двух ядер и может превышать единицу в остальных случаях. Последнее означает, что в последних трёх случаях возможен переход аэрозоль-аэрогель.

1.5.4.3 Переход аэрозоль-аэрогель.

Это замечательное явление заключается в образовании макроскопического объекта (или объектов) из изначально микроскопических аэрозольных частиц. Все видели паутинные структуры или длинные нити, подвешенные в воздухе или прикрепленные к стенкам очистных устройств. Иногда такие объекты спонтанно возникают в транспортирующем газе в результате коагуляции, когда ядро коагуляции достаточно быстро растет вместе с массами сталкивающихся частиц ($\lambda > 1$). Аэрозоли, состоящие из фрактальных агрегатов, являются наиболее вероятными кандидатами на образование аэрогелей путем коагуляции.

Атмосферные аэрогелевые объекты могут играть решающую роль в формировании шаровой молнии. Согласно модели, разработанной Смирновым [44], шаровая молния представляет собой плазменный шар, натянутый на каркас из аэрогеля. Этот каркас из аэрогеля может образоваться после линейного удара молнии, способного образовывать фрактальные агрегаты путём абляции или непосредственно из углеродсодержащих молекул в воздухе. Хотя динамика этого процесса ещё не до конца изучена, было показано, что модель аэрогеля может быть полезна для объяснения многих свойств шаровой молнии.

Компьютерному моделированию образования жирных кислот посвящена обширная литература. Её обобщение представлено в обзорной статье Микина [45]. Массовый спектр растущей жирной кислоты соответствует системе кинетических уравнений, описывающих конденсационный рост жирных кислот. Эти уравнения были проанализированы и решены Лушниковым и Кулмалой [46].

Коагуляция фракталов в свободномолекулярном режиме была теоретически исследована Ву и Фридлендером [47, 48], которые обнаружили значительное уширение массовых спектров частиц при уменьшении фрактальной размерности. Аналогичные результаты были получены Вемури и Прастинисом [49]. Ву и др. [50] предложили метод определения D по кинетике коагуляции. Заинтересованный читатель найдёт достаточно простое введение в физику фракталов в обзоре Смирнова [51], где значительное внимание уделено кинетике образования жирных кислот.

Коагуляция в системе с ядром $K = \chi\mu$ была проанализирована Лушниковым [52-58], который показал, что из коагулирующего золь через конечный промежуток времени должен образоваться гель. Экспериментально этот процесс наблюдали Лушников и др. [59, 60], предположившие, что за это явление ответственно диполь-дипольное взаимодействие ЖК.

1.5.5

Оптика фракталов

Атмосферные фракталы проявляют весьма специфические оптические свойства, интенсивно взаимодействуя с солнечным светом. Этот факт тесно связан с их структурой: геометрические размеры атмосферных фракталов лежат в микрометровом диапазоне, то есть, частицы

Электродинамические свойства часто отличаются от свойств макроскопических объектов. Это удачное сочетание микро- и макросвойств в сочетании с определённым пространственным порядком (масштабной инвариантностью) обуславливает специфические оптические свойства фрактальных агрегатов.

Сильные пространственные корреляции наносферул (уравнение (1.44)) приводят к сингулярности в дифференциальном упругом сечении под малыми углами:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{1}{q^D} C(r) \exp(iq \cdot r) \quad (1.53)$$

где $q = 2\pi\lambda^{-1} \sin(\theta/2)$, а θ — угол рассеяния. Это сингулярное поведение в некоторых случаях служит для экспериментального определения фрактальной размерности D .

Пустоты в ФА (уравнение (1.45)) могут создавать условия для захвата внутри них квантов света. Иногда (при особых резонансных условиях) ФА, состоящие из слабо поглощающих сферул, способны поглощать свет.

В сравнении фрактальной оптической модели дыма с измерениями поглощения света Доббинс и др. [61] использовали следующие выражения для сечений поглощения и упругого

$$\sigma_{\text{абс}} = \sigma_{\text{рассеяния}} = 6\pi E(m) \lambda_{\text{pp}} \quad (1.54)$$

и

$$\sigma_{\text{ска}} = \frac{4\pi n(2)F(m)}{1 + \frac{4}{3D} k^2 P_r^{D/2}} \quad (1.55)$$

$\lambda_{\text{pp}} n(1)$, где $n(1,2)$ — первый и второй моменты функции распределения размеров ФА, $k = 2\pi/\lambda$, $x_r = 2\pi r_0/\lambda$, λ — длина волны падающего света, $m^2 = 1$

$$E(m) = \frac{1}{m^2 + 2} \quad \text{и} \quad \Phi(m) = \frac{1}{m^2 + 2} \quad (1.56)$$

Эти довольно простые выражения были применены для анализа результатов по ослаблению света агрегированных сажевых аэрозолей с $D = 1,75$, и было обнаружено разумное согласие прогнозируемых и измеренных значений.

Работа Берри и Персиваля [62] дала старт исследованиям оптики ТВС. Вычислительный анализ теории Рэлея-Дебая-Ганса, выполненный Фариасом и др. [63] (см. также ссылки в этой работе), показал её применимость для ТВС на основе сажи. Авторы пришли к выводу, что эта теория должна заменить другие приближения для описания оптических свойств сажи, такие как рэлеевское рассеяние и рассеяние Ми на эквивалентной сфере. Лушников и Максименко [64] исследовали эффекты локализации в ТВС и обнаружили, что ТВС с $D < 3/2$, состоящие из слабо поглощающих материалов, тем не менее могут быть «чёрными» из-за захвата квантов падающего света пустотами внутри ТВС. Были также исследованы другие оптические свойства ТВС (гиперкомбинационное рассеяние, рассеяние под малыми углами и фотопоглощение) [65]. Кабане и коллеги [66, 67] объяснили противоречия между результатами поляризационных и фотометрических измерений верхнего слоя атмосферы Титана, предположив, что облака ФА ответственны за эффекты рассеяния света.

Ответ на этот вопрос зависит от подвижности ФА, которая, как ожидается, значительно ниже, чем у компактных частиц той же массы. Экспериментальные и численные исследования подвижности агрегированных частиц позволяют установить некоторые полезные полуэмпирические соотношения.

В режиме континуума было обнаружено [68], что диаметр подвижности ФА - это

$$d_{mc} = 2\beta Rg = \beta d_1 \frac{D}{D+1} \quad (1.57)$$

где $\beta = 0,7-1,0$, а d_1 — диаметр сферулы. В режиме свободной молекулярной кинетики $d_{mk} = d_A$, где d_A — радиус эквивалентной спроецированной сферы.

Довольно древнее интерполяционное выражение «приспособленной сферы» для эквивалентного диаметра, предложенное Данеке (цитируется в [68]), имеет вид

$$\frac{d_m}{C_s(Kn_m)} = \frac{d_{mc}}{C_s(Kn_{ck})}, \quad (1.58)$$

где d_m — диаметр переходной подвижности, d_{mc} и d_{mk} — диаметры подвижности кинетического и непрерывного режимов, определенные выше, $Kn_m = 2\lambda/d_m$, и $Kn_{ck} = 2\lambda d_{mc}/d_{mk}^2$. Коэффициент поправки на скольжение вводится как

$$C_s(Kn) = 1 + Kn^A + B \exp(-C Kn) \quad (1.59)$$

где $A = 1,257$, $B = 0,4$ и $C = 1,1$; λ — средняя длина свободного пробега.

Поглотителями ТВС в атмосфере являются:

- диффузионное осаждение, которое меньше на g^2/D в свободномолекулярном режиме, и на g^2/D в режиме континуума; • потери от седиментации, которые меньше на g^2/D .

Другие механизмы таковы:

- коллапс при увлажнении, при котором конденсация воды на атмосферных фракталах может эффективно увеличить их фрактальную размерность на 10–15%, делая их все более и более компактными; • захват воды (даже гидрофобными) жирными кислотами; • вымывание дождем и снегом.

Последние два механизма, вероятно, наиболее эффективны.

Колбек и Ву [69] использовали соотношение $d_m = d \frac{3(D-1)/2D}{B}$ для определения D жирных кислот дыма. Связь диаметра подвижности d_m с эквивалентным диаметром объема dV для определения D жирных кислот дыма. Они обнаружили, что D лежит в интервале 1,40–1,96. Было описано полезное соотношение $1/3$, связывающее подвижность частиц с оптическим диаметром агрегатов сажи ($d_{opt} = d_m$) [70]. Также были приведены выражения для тепловых и седиментационных скоростей через геометрический диаметр частиц [71]. Хуан и др. [38] провели эксперименты с дизельными двигателями, которые выбрасывают цепочечно-агломерированные частицы.

1.5.7

Заключительные замечания

Концепция фрактала, несомненно, плодотворна для характеристики современной аэрозольной обстановки в атмосфере Земли. Вместе с тем следует отметить, что сама концепция требует развития применительно к атмосферным аэрозолям.

Немногочисленные пока наблюдения атмосферных фрактальных агрегатов показывают, что их размеры (точнее, число сферул, составляющих агрегаты) недостаточно велики для получения развитой фрактальной картины. Возможно, распределения по D окажутся полезными для их корректной характеристики.

Фрактальные агрегаты проявляют аномальные физико-химические свойства: их время жизни значительно больше, чем у компактных частиц той же массы (в 10–100 раз в случае атмосферных фракталов); их сечения рассеяния и поглощения света на порядки выше, чем у эквивалентных коллективных неагрегированных сферул; их химическая и каталитическая активность также усиливаются особенностями морфологии фрактальных агрегатов.

Вот почему даже небольшая примесь фрактальных агрегатов может серьезно изменить существующие оценки воздействия аэрозолей на глобальный радиационный и химический циклы в атмосфере.

Показано, что конденсация атмосферной влаги на фрактальных агрегатах приводит к их перестройке, делая их более компактными. Этот процесс сокращает время их существования. Признание этого факта помогает ответить на вопрос о том, где их искать. Верхние слои атмосферы и ближний космос являются наиболее вероятными местами накопления фрактальных агрегатов.

Фракталы нижней тропосферы имеют преимущественно антропогенное происхождение и вряд ли могут считаться желанными гостями. Будучи хорошими поглотителями, они способны накапливать вредные вещества и радиоактивность и переносить их внутрь живых организмов. Поэтому экологические аспекты атмосферных фрактальных агрегатов имеют большое значение.

1.6

Коагуляция

Коагуляция – коллективный аэрозольный процесс. Это означает, что уравнение, описывающее кинетику этого процесса, нелинейно относительно распределения частиц по размерам (см. уравнение (1.60) ниже). В этом разделе читатель знакомится с некоторыми относительно новыми концепциями, появившимися недавно [54–58, 72, 73]. Начнём с краткого описания процесса коагуляции. Более подробно об этом можно прочитать в главе, написанной Майзелсом в этой книге [74].

$$(g) + (l) \quad (g + l) \quad (1.60)$$

Легко записать кинетическое уравнение, регулирующее этот процесс, как

$$\frac{dc_g(t)}{dt} = \sum_{l=1}^{g-1} K(g-l, l) c_{g-l}(t) c_l(t) - c_g(t) \sum_{l=1}^{g-1} K(g, l) c_l(t) \quad (1.61)$$

Это уравнение известно как уравнение Смолуховского. Здесь ядро коагуляции $K(g, l)$ представляет собой скорость перехода для процесса, заданного уравнением (1.60). Первый член в правой части уравнения (1.61) описывает увеличение концентрации g -меров $c_g(t)$ за счёт коалесценции $(g-l)$ - и l -меров, а второй отвечает за потери g -меров из-за их прилипания ко всем остальным частицам. Уравнение (1.61) можно переписать в интегральной форме (суммы в правой части уравнения (1.61) заменяются интегралами).

$$c_g(t) = \sum_{l=0}^{g-1} K(g-l, l) c_{g-l}(t) c_l(t) - c_g(t) \sum_{l=0}^{g-1} K(g, l) c_l(t) \quad (1.62)$$

Уравнения (1.61) и (1.62) следует дополнить начальными условиями:

$$c_g(0) = c_g^0 \quad \text{или} \quad c(g, 0) = c^0(g) \quad (1.63)$$

где c^0 — известная функция g .

Существует ряд ядер коагуляции, которые обычно используются в аэрозольных баллончиках. Физики, и выглядят они следующим образом:

1) Коагуляция в свободномолекулярном режиме:

$$K(g, l) = \pi a^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} (g^{1/3} + l^{1/3})^2 \quad (1.64)$$

Физический смысл этого выражения очевиден: оно равно геометрическому сечению g - и l -меров, умноженному на их взаимную тепловую скорость и умноженному на их приведённую массу. Здесь m_0 — масса мономера. Аналогия с формулой для эффективности конденсации малых частиц очевидна.

2) Коагуляция в континуальном режиме:

$$K(g, l) = \frac{2kT}{3\eta v} (g^{1/3} + l^{1/3}) (g^{-1/3} + l^{-1/3}) \quad (1.65)$$

3) Коагуляция в ламинарном сдвиговом потоке:

$$K(g, l) = \frac{4}{3} m_0 (g^{1/3} + l^{1/3})^3 \quad (1.66)$$

где η — градиент скорости, направленный перпендикулярно потоку несущего газа.

$$K(r, l) = \frac{\pi}{120\nu} 8a^3 0(g^{1/3} + l^{1/3})^3 \quad (1,67)$$

где - скорость диссипации кинетической энергии турбулентного потока на единицу массы.

Важно подчеркнуть, что указанные выше ядра являются однородными функциями. g и l , то есть, _____

$$K(ag, al) = a^\lambda K(r, l) \quad (1,68)$$

где λ — показатель однородности.

Уравнения (1.61) и (1.62) можно модифицировать, добавив источник свежих частиц (член $I_f(g)$ в правой части этих уравнений), сток частиц (член $\lambda g \cdot c_g$) и конденсационный рост частиц (член $(\alpha g \cdot c_g, t)/g$ в левой части уравнения (1.62)). Тогда полное уравнение (общее динамическое уравнение в терминологии Фридлендера [34]) имеет вид $c(g, t) - \alpha(g)c(g, t) + I(g) + (K_{cc})g - \lambda(g)c(g, t) = t \cdot g$

(1,69)

где $(K_{cc})g$ обозначает правую часть уравнения (1.62):

$$(K_{cc})g = 2 \int_0^g K(r, l, l)c(r, l, t)c(l, t) dl - c(r, t) \int_0^g K(r, l)c(l, t) dl \quad (1,70)$$

1.6.1

Асимптотические распределения в коагулирующих системах

В дальнейшем мы будем использовать безразмерную версию этого уравнения, то есть все концентрации измеряются в единицах начальной концентрации мономера $c_1(0)$, а время – в единицах $1/c_1(0)K(1, 1)$. Более подробную информацию можно найти в обзорных статьях [75, 76].

Введем семейство однородных ядер [72, 73, 77]

$$K(r, l) = \frac{1}{2} (r^\alpha l^\beta + l^\alpha r^\beta) \quad (1,71)$$

Затем

$$\lambda = \alpha + \beta \quad (1,72)$$

Мы также вводим показатель степени μ , как

$$\mu = |\alpha - \beta| \quad (1,73)$$

Кроме того, мы предполагаем, что эффективность конденсации может быть аппроксимирована алгебраической функцией,

$$\alpha g = g^\mu \quad (1,74)$$

Поздние стадии временной эволюции дисперсных систем, когда либо коагуляция сама по себе управляет временными изменениями спектров масс частиц, либо одновременно

функции масс частиц, где γ и λ , соответственно, являются их показателями однородности. Рассматриваются три типа коагулирующих систем: (i) свободные коагулирующие системы, в которых рост дисперсных частиц обусловлен исключительно коагуляцией; (ii) коагулирующие системы с источником, в которых внешний пространственно однородный источник постоянно добавляет свежие мелкие частицы, при этом производительность частиц является алгебраической функцией; и (iii) коагулирующе-конденсирующие системы, времени, $I(t) \sim t$, в которой коагуляционный рост дисперсных частиц сопровождается процессом конденсации. Распределения масс частиц вида

$$cA(g, t) = A(t)\psi(gB(t)) \quad (1,75)$$

Показано, что они описывают асимптотические режимы роста частиц во всех трех типах коагулирующих систем (g — масса частицы).

Фридлендер [78] первым ввёл самосохраняющуюся форму масс-спектров в свободных коагулирующих системах. Согласно гипотезе самосохранения, $A(t) = N^2(t)$, $B(t) = N(t)$, где $N(t)$ — общая числовая концентрация коагулирующих частиц. Однако семейство самосохраняющихся спектров значительно шире (см. [72, 73] и ссылки в них).

Функции $A(t)$ и $B(t)$ обычно являются алгебраическими функциями времени, показатели степени которых находятся для всех возможных режимов коагуляции и конденсации как функции λ и γ . Сформулированы уравнения для функции универсальности $\psi(x)$. Показано, что во многих случаях $\psi(x) \sim x^{-\sigma}$ ($\sigma > 1$) при малых x , то есть распределения масс частиц сингулярны. Показатель степени σ выражается через λ и γ .

Дана классификация особых самосохраняющихся режимов в коагулирующих системах и определены условия их реализации, перечисленные ниже.

- 1) В свободных коагулирующих системах $\psi(x) \sim 1/x^{1+\lambda}$ при $x \rightarrow 1$, что соответствует распределению масс вида:

$$cA(g, t) \sim \frac{1}{g^{1+\lambda t}} \quad (1,76)$$

Условием реализации этой асимптотики является $\alpha, \beta > 0$. При $\beta = 0$ особенность слабее, $\psi(x) \sim 1/x^{1+\gamma}$, где $0 < \gamma < \lambda$.

Физический смысл этого условия понять не так уж сложно: скорость взаимодействия малых частиц ($g \rightarrow 1$) с большими ($g \rightarrow 1$) имеет порядок $K(1, g) \sim g^\alpha$ и $K(g, g) \sim g^\lambda$ соответственно, то есть меньшие частицы взаимодействуют с большими значительно медленнее, чем большие между собой ($\alpha < \lambda$). Таким образом, формируются сильно полидисперсные масс-спектры, в которых роль больших частиц меньше, чем мелких.

Ситуация резко меняется при $\beta < 0$. В этом случае $K(1, g) \sim g^\beta$ и $K(g, g) \sim g^\lambda$, то есть более крупные частицы «съедают» более мелкие гораздо быстрее друг друга. Возникает горб в распределении при больших массах, в то время как концентрации

2) Неравенство $\lambda, \mu > 1$ определяет условия существования сингулярных распределений в коагулирующих системах с усилением источника. Это просто условия сходимости интеграла в правой части уравнения (1.62). Сингулярность массовых спектров в коагулирующих системах с усилением источника имеет вид $\psi(x) \sim x^{-(3+\lambda)/2}$, или, в терминах масс частиц,

$$cA(g, t) \sim g^{-(3+\lambda)/2} (1-s)^{(1+\lambda)/2(1-\lambda)} \quad (1,77)$$

При $s = 1$ (источник постоянен во времени) зависящий от времени множитель обращается в единицу. Массовый спектр имеет стационарное левое крыло, то есть спектр высокодисперсной фракции не зависит от времени, хотя источник постоянно снабжает систему свежими порциями мелких частиц. Эти частицы оседают преимущественно на более крупных, обеспечивая смещение правого крыла спектра вправо вдоль оси масс. Стационарные режимы коагуляции в системах с источником были исследованы [79, 80] (см. также [73] и ссылки в нём).

3) Мы рассмотрели системы коагулирующих частиц, в которых постоянный во времени источник создает пар с низкой летучестью, конденсирующийся на поверхности частиц. Рост частиц в таких системах во многом аналогичен росту в системах с источником и (иногда) без него. Было обнаружено несколько режимов. а. Дисперсная фаза поглощает всю массу пара.

В этом случае $\psi(x) \sim 1/x^2$ $\gamma + \lambda$, или

$$cA(g, t) \sim 1/t^{2\gamma-1} \lambda g^{2-\gamma+\lambda} \quad (1,78)$$

Условия реализации этих распределений: $\gamma < 1$ и $2\gamma > 1 + \lambda$.

При $\lambda < \gamma < (\lambda + 1)/2$ коагулирующая-конденсирующая система ведет себя как источник-усиленная коагулирующая система с линейно растущей массовой концентрацией.

б. При росте массы дисперсной фазы медленнее t асимптотическое распределение массы в коагулирующе-конденсирующихся системах такое же, как и в системах с источником. Однако сингулярная асимптотика никогда не реализуется. При $\gamma \geq 2\lambda - 1$ конденсация происходит настолько медленно, что коагулирующая дисперсная система поглощает лишь конечную часть пара, и процесс коагуляции протекает как в свободных коагулирующих системах.

Сингулярные асимптотические распределения известны с 1975 года [81]. Но что особенно замечательно, так это то, что такие распределения появились в точно решаемой модели $K(g, l) = g + l$ [82], но люди (в том числе и я) не хотели их замечать. Тщательный численный анализ, проведённый Ли [83], показал, что характерное время достижения сингулярной асимптотики значительно больше, чем в случае несингулярных распределений. Я не стал цитировать здесь очень много своих работ по асимптотическим распределениям (ложная скромность), но почти полный список этих работ можно найти у Лушникова и Кулмалы [72, 73].

Полвека назад стало ясно, что с уравнением (1.61) что-то не так. Попытка Мелзака [84] найти точное решение этого уравнения для ядра, пропорционального массам сливающихся частиц,

$$K(r, l) = gl \tag{1,79}$$

привели к странному выводу о том, что общая массовая концентрация перестает сохраняться после конечного времени $t = t_c$ (в дальнейшем t_c называется критическим временем), а второй момент распределения масс частиц $\varphi_2 = g_2 c g$ имеет особенность,

$$\varphi_2(t) = \frac{1}{t - t_c} \tag{1,80}$$

Ещё более странным является тот факт, что при $t = t_c$ ничего не меняется ни со спектром масс частиц, ни с их числовой концентрацией. Вся ситуация представлена на рисунке 1.4.

Сразу же были поставлены и решены проблемы существования решения уравнения (1.61) и его единственности [85–88]. Однако это не помогло ответить на вопрос о том, что происходит после $t = t_c$.

С другой стороны, ясно, что если рассматривать конечную коагулирующую систему, то в любой момент времени мы видим множество всё более крупных частиц, общая масса которых M не может исчезнуть. Стоит охарактеризовать такую систему.

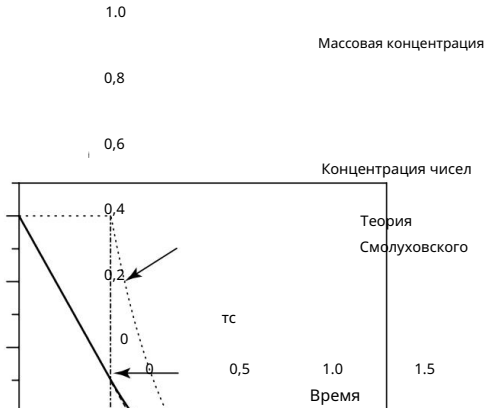


Рисунок 1.4. Общее число и общая массовая концентрация частиц золя как функции времени (безразмерные единицы). После критического времени $t = t_c$ массовая концентрация перестаёт сохраняться, поскольку образуется массивная частица геля, которая начинает поглощать массу золя. С другой стороны,

Числовая концентрация не ощущает потери одной (хотя и очень большой) гелевой частицы. Тем не менее, посткритическое поведение числовой концентрации, найденное по уравнению (1.61), отличается от предсказанного уравнением Смолуховского ($n(t) = 1 - t$, пунктирная линия).

Г,
теперь эволюция системы свертывания крови полностью описана в терминах U .

Но усеченное описание в терминах средних чисел занятости также допустимо:

$$n_g(t) = \frac{W(\{n_g\}, t) n_g}{\{n_g\}} \quad (1.81)$$

Концентрации частиц вводятся как

$$c_g(t) = \frac{n_g(t)}{V} \quad (1.82)$$

Здесь V — общий объем коагулирующей системы.

Теперь мы готовы вернуться к вопросу о том, что происходит в нашей системе. Дело в том, что концентрации, фигурирующие в уравнении Смолуховского, определяются как термодинамические пределы отношений n_g/V (где V — , n_g , и их отношение конечно), то есть, если n_g недостаточно велики (например, некоторые из их $\sim V^\alpha$, $\alpha < 1$), то эти частицы не «видны» в термодинамическом пределе, Даже если они существуют. Тем не менее, эти частицы могут иметь большие массы, сравнимые с массой масса всей системы и, таким образом, способствует балансу массы. При коагуляции В системах такого рода частицы могут образовываться спонтанно в течение конечного времени (см. рисунок 1.5). Это гелеобразование.

Для рассмотрения золь-гель перехода были применены два подхода . Первый подход не противоречит описанию гелеобразующих систем по Смолуховскому, то есть, он начинается с уравнения Смолуховского (см., например, [89]). Дефицит массы, возникающий после критического времени, объясняется бесконечным кластером (гель), который вводится «вручную» (его существование не следует из Уравнения Смолуховского) и служат только для восстановления сохранения массы. Гель можно предположить, что он либо пассивен, либо активен по отношению к фракции золя (определяется как совокупность частиц, численность популяции которых макроскопически велика). В первом случае гель растет из-за конечного потока массы к бесконечной частице Размеры. Активный гель, кроме того, растёт, поглощая частицы золя. Эти два

2

$$\begin{aligned} c &= 0 \\ c &= 0,05 \\ \frac{c}{c_0} &= 0,10 \end{aligned}$$

1

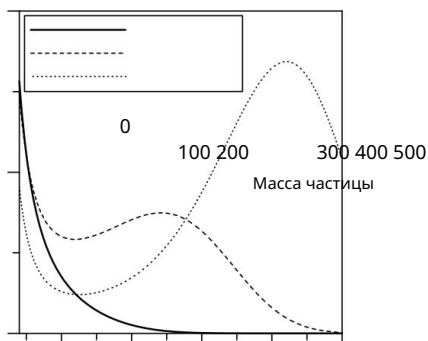


Рисунок 1.5 Массовый спектр частиц при $t = 0, 0,05$ и $0,1$. Видно, как гель появляется из ничего.

Более точно (но, опять же, в рамках схемы Смолуховского) этот процесс был рассмотрен в [91], где был введен мгновенный сток частиц с массами, превышающими большую G . Тогда кинетика коагуляции может быть описана укороченным уравнением Смолуховского, и парадокс с полной массовой концентрацией не возникает, поскольку избыток массы относится к осадку: частицы с массами $g > G$ поглощаются стоком. Тем не менее, различие между гелеобразующими и негелеобразующими системами проявляется в том, что в течение всего периода предгелирования масса практически сохраняется, и только сразу после критического времени появляется заметная потеря массы. Описание этой модели можно найти в [58, 92].

Второй, альтернативный подход, использующий схему Маркуса [93] к задаче гелеобразования, появился ранее в работах [54–57, 94, 95]. Идея этого подхода основана на рассмотрении конечных коагулирующих систем. Как упоминалось выше, этот подход оперирует числами заполнения и вероятностью реализации заданного набора чисел заполнения. В рамках этой схемы гель проявляется в виде узкого горба на распределении среднего числа частиц по их массам.

Этот горб появляется после критического времени при макроскопически большой массе g и ведет себя как активный гель, то есть влияет на спектр масс частиц золя.

Основное уравнение, описывающее эволюцию вероятности во времени, чрезвычайно сложно, но при замене его другим уравнением для производящего функционала вероятности W оно приобретает сходство с уравнением Шредингера для взаимодействующих квантовых бозе-полей. Хотя многие черты решения уравнения эволюции для производящего функционала были ясны почти три десятилетия назад, лишь совсем недавно мне удалось найти точное решение этого уравнения в замкнутом виде и проанализировать поведение спектра масс частиц в термодинамическом пределе [54–58].

Описание процесса коагуляции в терминах чисел заполнения (числа g -меров, рассматриваемых как случайные величины) было впервые предложено в [93]. Этот подход был затем переформулирован мной [52–58, 94, 95] в форме, сильно напоминающей вторичное квантование. Ниже я изложу этот подход.

Идея этого подхода очень проста. Рассмотрим процесс, в котором пара одинаковых частиц A , сталкиваясь, порождает одну частицу A (процесс $A + A \rightarrow A$). Пусть имеется M таких частиц, хаотически движущихся в объеме V .

Они сталкиваются и сливаются. Две частицы образуют одну. Это происходит точно так же, как в процессе коагуляции. Скорость столкновений (вероятность столкновения пары частиц в единицу времени) определяется как k/V , где k — константа скорости бинарной реакции $A + A$.

A . Уравнение скорости для концентрации частиц $c(t)$ описывает кинетику процесса:

$$\frac{dc}{dt} = -kc^2 \quad (1,83)$$

$$\frac{dW(N, t)}{dt} = \frac{K}{2B} [(N+1)NW(N+1, t) - N(N-1)W(N, t)] \quad (1,84)$$

Первый член в правой части этого уравнения дает положительный вклад к скорости dtW из-за коалесценции двух частиц $((N+1)N/2$ - это количество способов выбрать пару объединяющихся частиц из $N+1$ частиц). Второй член описывает отрицательный вклад в dtW , поскольку частицы продолжают объединяться и переводят систему из состояния с N частицами в состояние с $N-1$ частицами.

Следовательно, простое нелинейное уравнение (1.83) заменяется набором линейных уравнений (1.84). Однако мы не останавливаемся на достигнутом и сделаем шаг вперед. Мы вводим производящую функцию для нашей вероятности,

$$(z, t) = \sum_N W(N, t) z^N \quad (1,85)$$

Из уравнения (1.84) можно вывести уравнение для

$$\frac{\partial}{\partial t} (z, t) = \frac{K}{2} (z - z^2) \frac{\partial}{\partial z} (z, t) \quad (1,86)$$

Это уравнение следует дополнить начальным условием

$$(z, 0) = \psi_0(z) \quad (1,87)$$

где $\psi_0(z)$ — разумная функция (она должна быть аналитической при $z=0$). Например, если мы зафиксируем число частиц N_0 в начале процесса, то $\psi_0(z) = z^{N_0}$. Альтернативно, функция $\psi_0(z) = e^{N_0(z-1)}$ соответствует начальному Распределению Пуассона.

Сразу возникают два вопроса: (i) Зачем нам вводить такой сложный Схема описания кинетики реакции – почему бы не использовать уравнение (1.83)? (ii) Если вторая схема описывает тот же процесс, что и уравнение (1.83), тогда как мы выводим Уравнение (1.83) из уравнения (1.86)?

Сначала отвечаю на второй вопрос. Разложим правую часть уравнения (1.86). вблизи $z=1$, то есть заменяем $z = 1 + \xi$, где $\xi = z - 1$. Находим из Уравнение (1.86)

$$\frac{\partial}{\partial t} (z, t) = K \xi \frac{\partial}{\partial \xi} (z, t) \quad (1,88)$$

Теперь легко решить это уравнение и получить

$$(z, t) = e^{c(t)V(z-1)} \quad (1,89)$$

Подставив это в уравнение (1.88), приходим к выводу, что концентрация $c(t)$ удовлетворяет уравнению (1.83). Таким образом, вероятность имеет пуассоновскую форму. Это приближение хорошо работает при очень больших N .

Вернёмся к первому вопросу. Если мы хотим описать конечную систему, то В конечном итоге нам следует использовать уравнение (1.84) или, лучше, уравнение (1.86). Поскольку описание

понимание конечных результатов.

Здесь рассмотрены «патологические» коагулирующие системы, то есть системы, развитие которых во времени приводит к образованию объекта, не предусмотренного исходными теоретическими положениями. В нашем случае это гель, возникновение которого опровергает гипотезу о том, что кинетика коагуляции может быть описана в терминах числовых концентраций частиц, определяемых как термодинамический предел отношения (числа заполнения) к объёму.

Коагулирующая система с ядром, пропорциональным произведению масс двух сталкивающихся частиц, является центральным объектом настоящего исследования. Хотя решающий шаг в понимании природы золь-гель перехода в конечных системах с $K \rightarrow 0$ был сделан давно, только недавно мне удалось найти точное решение этой важной проблемы [54–58, 92, 96]. Главной целью этого раздела было познакомить читателя с основными идеями столь любимого мной подхода. Здесь я продемонстрировал, что этот подход в высшей степени применим к решению других задач, таких как временная эволюция случайных графов или гелеобразование в коагулирующих смесях.

На первый взгляд, процесс коагуляции не может привести ни к чему плохому. Действительно, рассмотрим конечную систему из M мономеров в объёме V . Если мономеры движутся, сталкиваются и при столкновении сливаются, то в результате коагуляции образуется одна гигантская частица массой M . Концентрация этого M -мера мала, $c_M = 1/M$. Лучше сказать, что она равна нулю в термодинамическом пределе $V, M \rightarrow \infty$, $M/V = m < \infty$. Другими словами, в коагулирующих системах по истечении достаточно длительного времени не существует ни одной M -частицы. Но в гелеобразующих системах по истечении конечного времени происходит нечто неожиданное: образуется гель.

В работах [54–58, 92] рассмотрены два сценария гелеобразования в коагулирующих системах. Первый сценарий рассматривает процесс коагуляции в системе из конечного числа мономеров M , заключённых в конечном объёме V . В этом случае любые потери массы исключены «по определению». Гель выглядит как одна гигантская частица массой g , сравнимой с общей массой M всей системы.

Что же происходит в системе с $K(g, l) \rightarrow 0$ в термодинамическом пределе? Ответ прост, хотя и не очевиден. В отличие от «нормальных» систем, где время формирования крупного объекта растёт с ростом M , гигантский объект с массой порядка M образуется за конечное (не зависящее от V и M) время t_c . После $t = t_c$ эта гигантская частица (гель) начинает активно поглощать более мелкие частицы. Хотя вероятность встречи любых двух частиц в общем случае мала ($\sim K(g, l)/V$), в случае $g \sim M$ эта малость компенсируется большой величиной ядра коагуляции, пропорционального массе частицы M , которая, в свою очередь, пропорциональна V . Следовательно, гель, концентрация которого в термодинамическом пределе равна нулю, может играть значительную роль в эволюции всей системы. Структура ядра также является причиной того, что может образоваться только одна частица геля. Дело в том, что время процесса $(l + (m)) \sim (l + m)$ мало для $l, m \ll M$: $\tau \sim V/K(l, m) \sim V/M^2 \sim 1/V \rightarrow 0$ в термодинамическом пределе.

Как упоминалось выше, общая массовая концентрация спектра $n(s)$ не сохраняется при $t > t_c$. Легко показать [54-57], что дефицит массы концентрация после критического времени t_c равна

$$2t = \ln \frac{1}{\mu(t)} \quad \text{или} \quad \mu(t) = \frac{1}{\exp(2t)} \quad (1,90)$$

Это уравнение имеет только один корень $\mu(t) = 0$ при $t < t_c$ и два корня при $t > t_c$. Очевидно, почему мы должны выбрать положительный ненулевой корень после критического времени.

Распределение масс в переменных g имеет вид (см. также [54])

$$n(g, t) = C(g, t) \exp \left(-\frac{g^3}{8M^2} - \frac{g^2}{M} \right) \quad (1,91)$$

К сожалению, наш асимптотический анализ не позволяет восстановить нормировочный множитель $C(g, t)$. Тем не менее, некоторые выводы о его форме можно сделать из сохранения массы,

$$C(g, t) = \frac{M}{2\pi g^5} + \frac{\theta(t)}{2\pi M} \quad (1,92)$$

где $\theta(t)$ — ступенчатая функция Хевисайда. Действительно, ниже точки перехода общая масса сохраняется и асимптотический спектр масс известен.

Уравнения (1.91) и (1.92) воспроизводят последнее при $g \rightarrow M$. Выше перехода точка второй член нормализует пик, появляющийся при $g = \mu M$, на единицу.

Теперь становится возможным описать, что происходит. Ниже перехода точка (при $t < 0$) массовый спектр падает экспоненциально с увеличением g . Члены, содержащие M в знаменателях (см. уравнение (1.91)) играют роль только при $g \rightarrow M$. При таких массах концентрация частиц экспоненциально мала. Короче говоря, термодинамический предел и при $t < 0$ первые два члена в показателе степени. Правую часть уравнения (1.91) можно проигнорировать. Таким образом, спектр определяется как уравнение

$$n(g, t) = \frac{M}{2\pi g^5} e^{-g^2/M} \quad (1,93)$$

В критической точке ($t = t_c$ или $t = 0$) спектр приобретает вид

$$n(g, t) = \frac{M}{2\pi g^5} e^{-g^3/8M^2} \quad (1,94)$$

Хотя выражение в показателе степени содержит M в знаменателе, мы имеем нет права игнорировать его, ибо этот экспоненциальный фактор обеспечивает сходимость интеграл для второго момента $\varphi_2 = M \int_0^\infty g^2 n(g, t) dg$ в пределе $M \rightarrow \infty$. Таким образом, мы имеем

$$\varphi_2(t_c) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{M}{g^3} e^{-g^3/8M^2} dg = \frac{1}{3\pi} \frac{1}{6} M^{1/3} \quad (1,95)$$

Здесь $\Gamma(x)$ — гамма-функция Эйлера.

Последний определяется как бесконечный кластер. Этот гель может быть как пассивным (не взаимодействует с коагулирующими частицами), так и активным (коагулирующие частицы могут прилипнуть к гелю). В последнем случае гель следует учитывать в балансе масс, и парадокс с потерей общей массы не возникает (см. [52, 53, 94, 95]). Тем не менее, ни это определение, ни постгелевые решения уравнения Смолуховского не дают однозначного ответа на вопрос о том, что такое гель.

Ситуация становится более ясной при рассмотрении класса так называемых усеченных моделей (раздел 1.5), в которых вводится ограниченная масса частицы G .

Усечение рассматривается как мгновенный сток, удаляющий из системы очень тяжелые частицы с массами $g > G$. Таким образом, мы жертвуем сохранением массы с самого начала. Частицы, масса которых превышает G , образуют осадок (гель) и не вносят вклад в баланс массы. Конечно, суммарная масса активных частиц и осадка сохраняется. Временная эволюция спектра активных частиц (с массами $g < G$) описывается уравнением Смолуховского, как и ранее, с заменой предела в члене потерь на пороговую массу G . Система кинетических уравнений становится конечной, и катастрофы не ожидается.

Мы показали, что, действительно, ничего страшного не происходит даже при ядре коагуляции K_{gl} . Общая массовая концентрация активных частиц падает со временем, как и должно быть, поскольку наиболее крупные частицы оседают. Но при G общая массовая концентрация активных частиц практически сохраняется при $t < t_c$, и только после критического времени ($t_c \rightarrow t_c(G \rightarrow 1/2)$) начинает формироваться осадок, и масса начинает падать со временем.

Сразу возникает вопрос: какие ядра являются патологическими? В 1973 году я попытался ответить на этот вопрос. Примитивный анализ [97] (см. также [73]) показывает, что для однородных ядер $K(ag, al) = a\lambda K(g, l)$ самосохраняющееся асимптотическое решение уравнения Смолуховского должно иметь вид:

$$c_g(t) \sim t^{-2/(1-\lambda)} \psi(gt^{-1/(1-\lambda)}) \quad (1,96)$$

Эта асимптотическая формула показывает, что при $\lambda > 1$ должно произойти что-то неладное.

Итак, ядра с $\lambda > 1$ оказались под подозрением. Это мнение сохранилось до сих пор. Люди продолжают бороться с этой проблемой, но она остаётся слишком сложной. Что известно на сегодняшний день? Для ядер $K_a(g, l) = ga l^\alpha$ доказано существование золь-гель перехода [76]. При $\alpha > 1$ гель образуется уже с самого начала процесса коагуляции ($t_c = 0$). Поэтому нам известно очень мало.

Подробно рассмотренная здесь модель K_{gl} допускает точное решение. Как было показано, это решение не столь просто, особенно если рассматривать конечную систему. Более общие модели в этом отношении менее приятны. Тем не менее, описанные выше подходы могут помочь количественно ответить на вопрос о том, что происходит в более общих системах. Например, усеченные модели можно проанализировать численно. Мы можем найти временную зависимость массовой концентрации частиц, чтобы обнаружить точку гелеобразования (существует вероятность того, что закон сохранения массы перестает действовать очень близко к критической).

1.7

Лазерно-индуцированные аэрозоли

Идея использования мощных лазеров для получения аэрозольных частиц возникла достаточно давно (см. [59] и ссылки в ней). Хотя лазерные технологии, как правило, дороги и малопроизводительны, их преимущества очевидны: при облучении мишеней (твердых, жидких или даже газообразных) легко достигать необходимых режимов формирования частиц, изменяя параметры падающего лазерного луча и газа-носителя внутри сосуда с мишенью.

Лазерный луч, взаимодействуя с твердой мишенью, создает нагретое пятно, извергающее плазму, состоящую из ионизированных молекул пара и молекул несущего газа. Это плазменное облако частично (или даже полностью в случае пробоя) экранирует падающий свет, нагреваясь за счёт фотопоглощения. Одновременно оно начинает расширяться. При достаточном охлаждении пары материала мишени начинают формировать аэрозольные частицы, которые затем растут за счёт конденсации молекул пара и коагуляции. Баланс характерных времён всех этих процессов определяет характеристики образующихся аэрозольных частиц: численную концентрацию, форму распределения частиц по размерам, степень агломерации и т. д.

Цепочка событий, приводящих к образованию аэрозоля, выглядит следующим образом:

падающий луч	плазменная вспышка	расширение плазменного облака
зародышеобразование	конденсационный рост	плюс расширение облака
коагуляция	фракталы	агрегация
		гелеобразование.

Последняя стадия проходит только в специально подобранных условиях. Ниже представлены все стадии поэтапно рассматриваются аэрозоли, образующиеся под воздействием лазерного излучения.

1.7.1

Образование плазменного облака

Сфокусированное лазерное излучение нагревает пятно на поверхности мишени до температур выше точки кипения. При характерных энергиях импульса нашего эксперимента время распространения тепла внутри тела мишени значительно больше времени испарения, то есть вся поглощенная энергия идет на испарение атомов материала мишени. Давление пара в образующемся таким образом плазменном облаке обычно немного ниже давления насыщения. Выброшенный пар образует одномерный плазменный пучок, фронт которого распространяется со скоростью звука, имеет температуру $T_f = 0,7T_0$ (T_0 — температура пятна) и плотность $\rho_f = 0,25\rho_s$. Поток испаренных атомов $J = vT_0$. Паровая плазма сильно неравновесна, и плотность ионов на несколько десятичных порядков превышает равновесное значение и достигает значения $N_i = 10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

к образованию. Характерные времена образования частиц обычно составляют порядка 10^{-9} с, то есть значительно меньше времени образования облака (10^{-7} с). Это означает, что весь выброшенный пар расходуется на образование частиц, и позволяет оценить общее число частиц за импульс. Вероятнее всего, числовая концентрация аэрозольных частиц порядка числа ионов, то есть гетерогенная нуклеация на ионах играет центральную роль. В этом случае процесс нуклеации-конденсации должен приводить к образованию частиц, содержащих 10^{-2} – 10^{-3} атомов или диаметром 1 нм. Экспериментально наблюдаемые частицы, как правило, в несколько раз больше, что, вероятно, означает, что не все ионы являются эффективными ядрами конденсации.

Есть и другое объяснение этого факта: не все частицы образуются одновременно.

Более ранние частицы могут затем истощить пар и не дать возможности другим, более мелким зародышам вырасти до размера частицы.

1.7.1.2 Коагуляция

Концентрация образующихся частиц чрезвычайно высока, поэтому характерные времена коагуляции должны быть порядка 10^{-5} с (это верхняя оценка).

Таким образом, процесс коагуляции длится дольше, чем время жизни плазменного облака, а это означает, что в процесс коагуляции вступают уже охлаждённые (твёрдые) частицы, образуя довольно рыхлые фрактальные агрегаты с фрактальной размерностью, близкой к характерной для процесса коагуляции величине $D = 1.8$. Обработка соответствующих экспериментальных данных затруднена, поскольку измерения спектров масс агрегатов пока невозможны. Механизмы взаимодействия агрегатов между собой также недостаточно изучены.

Результирующие спектры масс частиц сильно зависят от формы ядер коагуляции. Ву и Фридлендер [47, 48] предположили, что расширение свободномолекулярной коагуляции достаточно для описания коагуляции фрактальных агрегатов. Они заменили радиусы сталкивающихся частиц на $r \propto M^{1/D}$ в выражении для ядра коагуляции и исследовали зависимость асимптотических спектров масс от D . Было показано, что последний становится шире с уменьшением D . Другое предположение было сделано Лушниковым и др. [59]: ядро коагуляции пропорционально $(r_1 + r_2)^\alpha$ при $\alpha = 2$ или 3. В этом случае показатель однородности ядра коагуляции превышает 1, и должен происходить процесс гелеобразования [59].

1.7.2

Лазерно-индуцированное гелеобразование

Мощный лазерный луч, попадающий на твердую мишень, вызывает выброс пара. Последующая конденсация охлаждающегося пара приводит к образованию нанометрических частиц, способных образовывать очень рыхлые фрактальные агрегаты микрометрового размера. В свою очередь, аэрозоли, состоящие из таких агрегатов, продолжают коагулировать. Наиболее загадочной является заключительная стадия процесса старения: фрактальные агрегаты образуют паутинную структуру макроскопических размеров. Экспериментальное наблюдение этого эффекта было описано Лушниковым, Негиным и Пахомовым [59] (далее – ЛНП). Позднее аналогичные эксперименты были про-

[94, 95], давший точный анализ модели полимеризации Флори-Стокмейера (ядро коагуляции K $g!$, где g и l – массы сталкивающихся частиц) и показавший, что через конечный промежуток времени должен появиться один гигантский объект (суперчастица). Этот эффект затем был теоретически исследован рядом авторов (ссылки см. в книге «Фракталы в физике» [31]), которые привели доказательства того, что подобное явление не является редкостью и имеет большое значение для понимания процессов роста фрактальных структур.

Рассмотрим коагуляцию частиц, помещенных в однородное электрическое поле напряжённостью E . Это поле индуцирует дипольный момент $d = \alpha E$, где α – поляризуемость частицы. Энергия взаимодействия двух частиц пропорциональна $d_1 d_2$ и максимальна для двух выровненных диполей. Последнее означает, что коагулирующая частица должна образовывать игольчатую структуру, как это наблюдается в LNP. Ниже мы предполагаем, что взаимное движение частиц обусловлено их диполь-дипольным взаимодействием. Таким образом, кинетика образования игольчатых частиц описывается уравнением Смолуховского, при этом ядро коагуляции пропорционально скалярному произведению индуцированных полем дипольных моментов: $K(g, l) = d_1 d_2$. Поляризуемость каждой иглы пропорциональна её максимальному размеру, который, в свою очередь, пропорционален общей массе иглы g . Это означает, что ядро коагуляции имеет вид

$$K = k_0 g^2 \quad (1,97)$$

где k_0 — коэффициент пропорциональности.

Уравнение для второго момента спектра масс частицы,

$\varphi_2(t) = g^2 c g(t)$, описывает кинетику периода предварительного гелеобразования t

$$- \frac{d\varphi_2(t)}{dt} = [K c_0 (t_c - t)]^{-1} \quad (1,98)$$

где критическое время

$$t_c = [k_0 E^2 \varphi_2(0)]^{-1} \quad (1,99)$$

зависит от напряжённости внешнего электрического поля. Уравнения (1.98) и (1.99) были проверены экспериментально. Для этого мишени из Fe, Ti, Ag и Al, помещённые в специально сконструированный сосуд, заполненный инертным газом-носителем при различных давлениях, облучались импульсными рубиновым и CO₂-лазерами. Была зарегистрирована временная зависимость сигнала рассеянного света и найдена зависимость t_c от E .

Сравнение теоретических и экспериментальных результатов однозначно свидетельствует в пользу коагуляционного механизма гелеобразования. Ядро коагуляции пропорционально произведению дипольных моментов коагулирующих частиц. Такой механизм, очевидно, приводит к образованию игольчатых структур. Специфика коагуляционного взаимодействия в конечном итоге приводит к фазовому переходу: за конечное время формируется макроскопический объект (в данном случае – совокупность фрактальных нитей).

Фрактальные нити, образующиеся при переходе аэрозоля в аэрогель, представляют интерес для разработчиков технологий наноматериалов. Хотя лазерный метод имеет ряд недостатков (дорогой и сложный), он позволяет

искры), а также термическое или химическое разложение (например, аэрогели без проблем получают термическим разложением $\text{Fe}(\text{CO})_5$). Применение фрактальных нитей — дело будущего.

1.8

Заключение

Наука об аэрозолях не относится к группе наук, основанных на одном уравнении или принципе, как, например, классическая механика (уравнение Ньютона), квантовая механика (уравнение Шредингера), классическая электродинамика (уравнения Максвелла) и т. д. Скорее, наука об аэрозолях применяет результаты и методы, принятые из всех других наук. В частности, уравнение Ньютона применяется в механике аэрозолей, уравнения Максвелла используются в теории рассеяния света аэрозолями, квантово-механические подходы необходимы для изучения структуры малых кластеров, и даже идеи квантового поля использовались в науке об аэрозолях — теория гелеобразования, вывод теории Ми из квантовых принципов [99] и изучение неупругих электромагнитных процессов на аэрозольных ч. Такая довольно пестрая структура науки об аэрозолях затрудняет написание обзора, охватывающего все её разделы. Здесь я ограничился проблемами кинетики аэрозолей.

Коагуляция. Частицы аэрозоля не просто взвешены в газе-носителе. Они постоянно движутся благодаря столкновениям с молекулами газа-носителя. При столкновении движущиеся частицы объединяются, образуя новую дочернюю частицу с массой, равной суммарной массе исходных частиц. Этот процесс продолжается до тех пор, пока в системе не останется совсем немного частиц.

В теории коагуляции есть две проблемы: (i) как определить эффективность столкновений частиц; и (ii) как описать временную эволюцию коагулирующих аэрозолей, если известны частоты столкновений как функции размеров частиц. Обе проблемы были рассмотрены. Иногда коагуляция приводит к гелеобразованию. Я кратко объяснил условия, при которых может образоваться гель (не вдаваясь в сложные математические подробности).

Зарядка частиц Зарядка аэрозольных частиц имеет несомненное значение. Аэрозольная частица может нести от одного до нескольких тысяч элементарных зарядов. Я рассмотрел кинетику зарядки частиц. Моей отправной точкой была теория согласования потоков для переноса заряда в газе-носителе. Кулоновские силы и силы изображения делают задачу чрезвычайно сложной, особенно потому, что силы изображения сингулярны на поверхности частицы. Без вывода я представил окончательные результаты по эффективности зарядки аэрозольных частиц.

ликан и выведен Филлипсом из численного анализа уравнения Больцмана. В свете этой формулы рассматриваются подвижность, электропроводность и коэффициент диффузии.

Конденсация, испарение, зародышеобразование. Эти проблемы обсуждаются в отдельной главе книги [101]. Ситуация с зародышеобразованием остаётся неудовлетворительной. Что касается конденсации, я показал, что полуэмпирические формулы Фукса и Сутугина, а также Данеке дают результаты, очень близкие к выражению, полученному теоретически Лушниковым и Кулмалой. Преимущество последнего подхода заключается в возможности его распространения на более сложные ситуации, когда включается взаимодействие одной частицы с молекулой.

Ссылки

1. Лушников А.А., Кулмала М. (2000) Посторонние аэрозоли в зародышеобразующем паре. *J. Aerosol Sci.*, 31, 651.
2. Лушников А.А., Кулмала М. (2000) Взрыв зародыша в коагулирующей системе. *Phys. Rev. E*, 62, 4932.
3. Эйчисон, Дж. и Браун, Дж. А. К. (1957) Логнормальное распределение, Кембридж, University Press, Кембридж.
4. Филлипс, У.Ф. (1975) Сопrotивление небольшой сферы, движущейся через газ, *Phys. Жидкости*, 18, 1089–1093.
5. Лушников А.А., Кулмала М. (2005) Кинетическая теория зарядки частиц в свободномолекулярном режиме, *J. Aerosol Sci.*, 36, 1069.
6. Лушников А.А., Кулмала М. (2004) Теория согласования потоков при зарядке частиц *Phys. Rev. E*, 70, 046413.
7. Рейст, П.К. (1984) Введение в науку об аэрозолях, Macmillan, Нью-Йорк.
8. Смирнов, Б.М. (2000) Кластеры и Малые частицы в газах, Springer, Нью-Йорк.
9. Смирнов, Б.М. (2000) Кластерная плазма. *Успехи физ. наук*, 170, 495–534.
10. Страттон, Дж. А. (1941) Электромагнитная теория, Макгроу-Хилл, Нью-Йорк.
11. Натансон, Г.Л. (1959) К теории объемной рекомбинации ионов. *Сов. физ. – техническая физика*, 29, 1373–1380.
12. Натансон, Г.Л. (1960) О те-теория зарядки микроскопических аэрозольных частиц в результате захвата ионов газа. *Сов. физика – техническая физика*, 30, 573–588.
13. Джентри, Дж. В. и Брок, Дж. Р. (1967) Униполярная диффузионная зарядка малых аэрозольных частиц. *Журнал химической физики*, 47, 64.
14. Киф, Д., Нолан, П.Дж., и Скотт, Дж.А. (1968) Влияние кулоновских и сил изображения на комбинирование в аэрозолях. *Proc. R. Irish Acad.*, 66A, 17–29.
15. Брок, Дж. Р. (1970) Зарядка аэрозоля: роль силы изображения. *J. Appl. Phys.*, 41, 843–844.
16. Марлоу, У. Х. и Брок, Дж. Р. (1975) Униполярная зарядка мелких аэрозольных частиц. *Журнал коллоидных интерфейсов*, 50, 32–38.
17. Марлоу, У. Х. (1980) Вывод скоростей столкновений для сингулярных притягивающих контактных потенциалов. *Журнал химической физики*, 73, с. 6284–6287.
18. Хуан, Д.Д., Сайнфелд, Дж.Х., и Марлоу, У. Х. (1990) Решение уравнения БГК для аэрозоля с большим числом Кнудсена и сингулярным притягивающим контактным потенциалом. *J. Colloid Interface Sci.*, 140, 258–276.
19. Хуанг, Д.Д., Сайнфельд, Дж.Х. и Окуяма, К. (1991) Потенциал изображения между заряженной частицей и незаряженной частицей при усилении коагуляции аэрозоля во всех режимах размера и взаимодействие с Ван дер

20. Хоппель, ВА и Фрик, GM (1986) Коэффициенты прилипания ионов к аэрозолям и стационарное распределение заряда в аэрозолях в биполярной ионной среде. *J. Aerosol Sci. Technol.*, 5, 1–21.
21. Лушников А.А., Кулмала М. (2004). Зарядка аэрозольных частиц в режиме, близком к свободным молекулам. *Eur. Phys. J. D*, 29, 345–355.
22. Фукс, Н.А. (1964) *Механика аэрозолей*, перевод под ред. Ч.Н. Дэвиса, Macmillan, Нью-Йорк.
23. Бертчер, Х. и Шмидт-Отт, А. (1985) Эксперименты с малыми частицами в газовой суспензии. *Surface Sci.*, 156, 735–740.
24. Хуссин А., Шайбель Х.Г., Беккер К.Х. и Порстендорфер Дж. (1983). Биполярная диффузионная зарядка аэрозольных частиц – I. Экспериментальные результаты в диапазоне диаметров 4–30 нм. *J. Aerosol Science*, 14, 671–677.
25. Лю, Б.И.Х. (ред.) (1976) *Мелкие частицы: генерация аэрозолей, измерение, отбор проб и анализ*, Academic Press, Нью-Йорк.
26. Пуй, Д.И.Х., Фруин, С. и Макмерри, П.Х. (1988) Униполярная диффузионная зарядка ультрадисперсных аэрозолей. *J. Aerosol Sci. Technology*, 8, 173–187.
27. Ромэй, Ф.Дж. и Пуй, Д.И. (1992) О коэффициенте комбинирования положительных ионов с ультрамелкими нейтральными частицами в переходном и свободномолекулярном режимах. *J. Aerosol Sci. Technol.*, 17, 134–137.
28. Уитби, КТ (1976) *Электрические измерения* Измерение аэрозолей в книге « Мелкие частицы: генерация аэрозолей, измерение, отбор проб и анализ», под ред. Б. Х. Лю, Academic Press, Нью-Йорк.
29. Мандельброт, Б.Б. (1977) *Фракталы: форма, случайность и размерность*, WH Freeman, Сан-Франциско, Калифорния.
30. Авнир, Д. (редактор) (1989) *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
31. Пьетронеро Л. и Тосатти Э. (ред.) (1986) *Фракталы в физике*, в трудах VI Триестского международного
32. Федер, Дж. (1988) *Фракталы*, Пленум, Новый Йорк.
33. Колбек, И., Элефтериадис, К., и Саймонс, С. (1989) *Динамика и структура дымовых аэрозолей*. *J. Aerosol Sci.*, 20, 875–878.
34. Фридлендер, С.К. (2000) *Дым, дымка, туман*, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
35. Катринак, КА, Рез, П., Перкес, П.Р., и Бусек, П.Р. (1993) Фрактальная геометрия углеродистых агрегатов из городского аэрозоля. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 539–547.
36. Клиnger, Х.-Дж. и Рот, П. (1989) Анализ размера и фрактальной размерности частиц дизельного топлива на основе измерений REM с помощью автоматической системы визуализации. *J. Aerosol Science*, 20, 861–864.
37. Лесафр, Ф. (1989) Характеристика аэрозольных агрегатов с помощью фрактальных параметров. Влияние влажности. *J. Aerosol Science*, 20, 857–859.
38. Хуан, ПФ, Турпин, Б. Дж., Пифо, МJ, Kittelson, DB, и McMurtry, PH (1994) Влияние конденсации и испарения воды на морфологию цепочечных агломератов дизельного топлива. *J. Aerosol Science*, 25, 447–459.
39. Ньеки, С. и Колбек, И. (1995) Фрактальный анализ размерности отдельных *in situ* реструктурированных углеродистых агрегатов. *Аэрозольные научные технологии*, 23, 109–120.
40. Ньеки, С. и Колбек, И. (1995) Оценка значимости цикличности влажности сажевого агрегата в атмосфере. Дж. *Aerosol Sci.*, 26, (Suppl.), S509–S510.
41. Рамачандран, Г. и Рейст, П.К. (1995) Характеристика морфологических изменений в агломератах, подверженных конденсации и испарению, с использованием множественных фрактальных измерений. *Aerosol Sci. Technology*, 23, 431–442.
42. Эльтекова, Н.А., Раздьяконова, Г.И., Эльтеков, Я.А. (1993) Фракталы в геометрии технического углерода. *Pure Appl. Chem.*, 65, 2217–2221.
43. Ньеки, С. и Колбек, И. (1994) Определение префактора степенного закона для фрактальных агломератов. *J. Aerosol Sci.*, 25, (Suppl. 1), S403–S404.

45. Микин, П. (1989) Моделирование процессов агрегации, в книге «Фрактальный подход к гетерогенной химии», под ред. Д. Авнира, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
46. Лушников А.А., Кулмала М. (1995) Конденсация, усиленная источником в дисперсных системах. *Phys. Rev. E*, 52, 1658–1668.
47. Ву, МК и Фридлендер, С.К. (1993) Примечание к степенному уравнению для фракталоподобных аэрозольных агломератов. Дж. Коллоидные интерфейсные науки, 159, 246–248.
48. Ву, МК и Фридлендер, С.К. (1993) Ускоренный рост агломератов по степенному закону в режиме свободных молекул. *J. Аэрозольная наука*, 24, 273–282.
49. Вемури С. и Прастинис С.Е. (1994). Самосохраняющиеся распределения агломератов. *J. Aerosol Sci.*, 25, (Suppl. 1), C305–C306.
50. Ву, З.Ф., Колбек, И., и Саймонс, С. (1994) Определение фрактальной размерности аэрозолей по кинетической коагуляции. *J. Phys. D*, 27, 2291–2296.
51. Смирнов, Б.М. (1990) Свойства фрактальных кластеров // *Phys. Rep.*, 188, 3–78.
52. Лушников, А.А. (1978) Коагуляция в конечных системах. *J. Colloid Interface Sci.*, 65, 276–285.
53. Лушников, А. А. (1978) Некоторые новые аспекты теории коагуляции // *Изв. АН СССР. АН СССР, Серия физики атмосферы и океана*, 14, 1046–1054.
54. Лушников, А.А. (2004) От золя к гелю. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 1983–2.
55. Лушников, А.А. (2005) Точная кинетика золь-гель перехода. *Phys. Rev. E*, 71, 046129.
56. Лушников, А.А. (2005) Точный спектр масс частиц в гелеобразующей системе. Физика А: Математика. Ген., 38, L35–L39.
57. Лушников, А. А. (2005) Золь-гель переход в коагулирующей смеси // *Журн. физ. А: Математика. Генерал*, 38 лет, L383–L387.
58. Лушников, А.А. (2006) Точная кинетика золь-гель перехода в коагулирующей смеси. *Phys. Rev. E*, 73, 036111.
59. Лушников А.А., Негин А.Е., Пахомов, А.В. (1990) Экспериментальный
60. Лушников, А.А., Негин, А.Е., Пахомов, А.В., и Смирнов, Б.М. (1991) Аэрогелевые структуры в газе. *Физ. Успехи*, 161, 113–123.
61. Доббинс, Р.А., Малхолланд, Г.В., и Брайнер, Н. П. (1994) Сравнение модели фрактальной дымовой оптики с измерениями затухания света. *Атмосфера. Окружающая среда*, 28, 889–897.
62. Берри, М.В. и Персиваль, И.С. (1986) Оптика фрактальных кластеров типа дыма. *Opt. Acta*, 33, 577–591.
63. Фариас, Т.Л., Карвалью, М.Г., Койлу, У.О. и Фэт, Г.М. (1995) Вычислительная оценка приближенной теории фрактальных агрегатов Рэлея–Дебая–Ганса для свойств поглощения и рассеивания сажи. *J. Heat Transf.* Перевод ASME, 117, 152–159.
64. Лушников А.А. и Максименко ВВ (1991) Поглощение света фрактальными кластерами. *J. Aerosol Sci.*, 22, (Suppl. 1), C395–C398.
65. Лушников, А.А., Максименко, В.В., Пахомов, А.В. (1989) Фрактальные агрегаты из лазерной плазмы. *J. Aerosol Sci.*, 20, 987–991.
66. Кабане М., Ранну П., Шассефьер Э. и Израэль Г. (1993) Фрактальные агрегаты в атмосфере Титана. *Планета. Космическая наука*, 41, 257–267.
67. Шассефьер, Э. и Кабане, М. (1995) Две области формирования дымок Титана – косвенные подсказки и возможные механизмы синтеза. *Планета. Космическая наука*, 43, 91–103.
68. Рогак, С. Н., Флаган, Р. К. и Нгуен, Х. В. (1993) Подвижность и структура аэрозольных агломератов. *Aerosol Sci. Технологии*, 18, 25–47.
69. Колбек, И. и Ву, З.Ф. (1994) Измерение фрактальных размерностей дымовых агрегатов. *J. Phys. D*, 27, 670–675.
70. Шмидт-Отт, А. и Вюстенберг, Дж. (1995) Эквивалентные диаметры несферических частиц. *J. Aerosol Sci.*, 26, (Suppl.), S923–S924.
71. Мэгилл, Дж. (1991) Фрактальная размерность и динамика аэрозольных частиц. *J. Aerosol Sci.*, 22, (Suppl. 1), S165–S168.

- Образование и конденсационный рост дисперсных частиц. *Phys. Rev. E*, 63, 061109.
73. Лушников А.А., Кулмала М.
(2002) Сингулярные самосохраняющиеся режимы процесса коагуляции-конденсации. *Phys. Rev. E*, 65, 041604.
 74. Майзел, А. (2010) Высокотемпературные аэрозольные системы, в книге «Наука об аэрозолях – всеобъемлющее руководство», под ред. IE Agranovski, Wiley-VCH, Weinheim, Глава 2 (эта книга).
 75. Дрейк, Р.Л. (1972) Общий математический обзор уравнения коагуляции, в сборнике «Темы текущих исследований аэрозолей», под ред. Г.М. Хайди и Дж.Р. Брок, Пергам, Нью-Йорк, т. 2, стр. 201–376.
 76. Лейвраз, Ф. (2003) Теория масштабирования и точно решенные модели в кинетике необратимой агрегации. *Phys. Rep.*, 383, 95–212.
 77. Лушников, А.А. (1974) Эволюция коагулирующих систем. II. Асимптотическое распределение по размерам и аналитические свойства производящих функций, *J. Colloid Interface Sci.*, 48, 400.
 78. Фридлендер, С.К. (1960) О спектре размеров частиц атмосферных аэрозолей. *J. Meteorol.*, 17, 479.
 79. Лушников А.А. и Смирнов В.И.
(1975) Стационарная коагуляция и формирование распределений размеров частиц в атмосфере. *Физика атмосферы и океана*, 11, 139.
 80. Лушников А.А. и Пискунов В.Н. (1977) Асимптотические режимы в коагулирующих системах с усилением источника. *Коллоидн. ж.*, 39, 1076.
 81. Лушников А.А. и Пискунов В.Н.
(1975) Класс решаемых моделей теории коагуляции. *Коллоидный журнал*, 37, 285.
 82. Скотт, У. Т. (1968) Аналитические исследования слияния облачных капель. *J. Atmos. Наук.*, 25, 54.
 83. Ли, М. Х. (2001) Обзор численных решений уравнения коагуляции. *J. Phys. A*, 34, 10219.
 84. Мельзак, З.А. (1953) Эффекты коалесценции в некоторых процессах столкновений. *QJ Appl. Math.*, 11, 231–236.
 - J. Math. Oxford, 2, 119–124.
 86. Маклеод, Дж. Б. (1962) О бесконечном множестве нелинейных дифференциальных уравнений. *B. J. Math. Oxford*, 2, 192–196.
 87. Лушников, А.А. (2006) Гелеобразование в Системы коагуляции. *Physica D*, 222, 37–53.
 88. Олдос, Дж. Д. (1999) Детерминированные и стохастические модели коалесценции (агрегация, коагуляция; обзор теории среднего поля для вероятностников). *Бернулли*, 5, 3–122.
 89. Хайндрикс, Э.М., Эрнст, М.Х. и Зифф, Р.М. (1983) Уравнение коагуляции с гелеобразованием. *Журнал статистической физики*, 31, 519.
 90. Зифф, Р.М. и Стелл, Г. (1980) Кинетика гелеобразования полимеров. *Журнал химической физики*, 73, 3492.
 91. Лушников А.А. и Пискунов В.Н.
(1983) Аналитические решения в теории коагулирующих систем со стоками. *Прикладная математика и механика*, 47, 931.
 92. Лушников, А.А. (2007) Критическое поведение масс-спектров частиц в семействе гелеобразующих систем. *Phys. Rev. E*, 76, 011120.
 93. Маркус, А. Х. (1968) Стохастическое слияние. *Технометрика*, 10, 133–143.
 94. Лушников, А. А. (1977) Коагуляция в системах с распределенными начальными условиями. *Докл. АН СССР*, 236, с. 673–676.
 95. Лушников, А.А. (1977) Некоторые точно решаемые модели стохастической коагуляции. *Докл. Акад. Наука СССР*, 237, 1122–1125.
 96. Лушников, А.А., (2008) Точный пост-критическое поведение источника, улучшенного Гелеобразующая система. *J. Phys. A*, 41, 072001.
 97. Лушников, А.А. (1973) Эволюция Коагулирующие системы. *J. Коллоидный интерфейс Наук.*, 45, 549–559.

- Микропровода из термоформованного углерода, изготовленные аэрозольным методом. Журнал прикладной физики, 78(10): 6046–6049.
99. Лушников А.А. и Максименко В.В. (1993) Квантовая оптика металлической частицы. Журнал экспериментальной теории физики, 103, 1010.
100. Сипила, М., Лушников, А.А., Хрящев Л., Кулмала М. и эффект от наночастиц серебряного аэрозоля. Новый журнал физики, 9, 368.
101. Лушников, А.А. (2010) Конденсация, испарение, зародышеобразование, в кн. : Аэрозольная наука – Полное руководство, под ред. И.Е. Аграновского, Wiley-VCH, Weinheim, Глава 4 (эта книга).

Часть I

Образование аэрозоля

2

Высокотемпературные аэрозольные системы

Аркадий Майсельс

2.1

Введение

Среди различных источников аэрозольных частиц высокотемпературные процессы играют важнейшую роль как в природе, так и в промышленности. Действительно, при горении, взрывах и извержениях вулканов в атмосферу выбрасывается огромное количество аэрозолей. С другой стороны, промышленное производство порошковых материалов зачастую основано на реализации различных высокотемпературных процессов получения аэрозолей. Ежегодно с помощью аэрозольных технологий производятся миллионы тонн технического углерода, диоксида кремния, титана и т. д. Поэтому понимание образования и динамики аэрозолей в высокотемпературных процессах имеет огромное значение для окружающей среды и промышленности.

В данной главе представлен обзор различных высокотемпературных методов синтеза аэрозолей. Свойства получаемых частиц рассматриваются с точки зрения их конструкции. Помимо проектирования аэрозольных частиц, описываются основные динамические процессы.

2.2

Основные высокотемпературные процессы образования аэрозолей

Образование аэрозолей при высоких температурах происходит либо в результате физического парового синтеза (ФПС), либо химического парового синтеза (ХПС). В случае ФПС исходное вещество для получения твердых частиц получают физическими методами, такими как испарение, лазерная абляция, распыление и т.д. Химических превращений не происходит. В отличие от этого, ХПС основан на химических реакциях в паровой фазе, приводящих к образованию жидких или твердых продуктов. Как в ФПС, так и в ХПС твердые частицы образуются в виде мельчайших частиц в результате зародышеобразования при достижении пересыщенности. Это может быть вызвано либо охлаждением, либо повышением давления пара из-за увеличения концентрации исходных частиц. Поскольку аэрозоли представляют собой высокодинамичные системы, частицы постоянно подвергаются влиянию многочисленных динамических процессов, таких как коагуляция, конденсация, испарение, спекание и т.д.

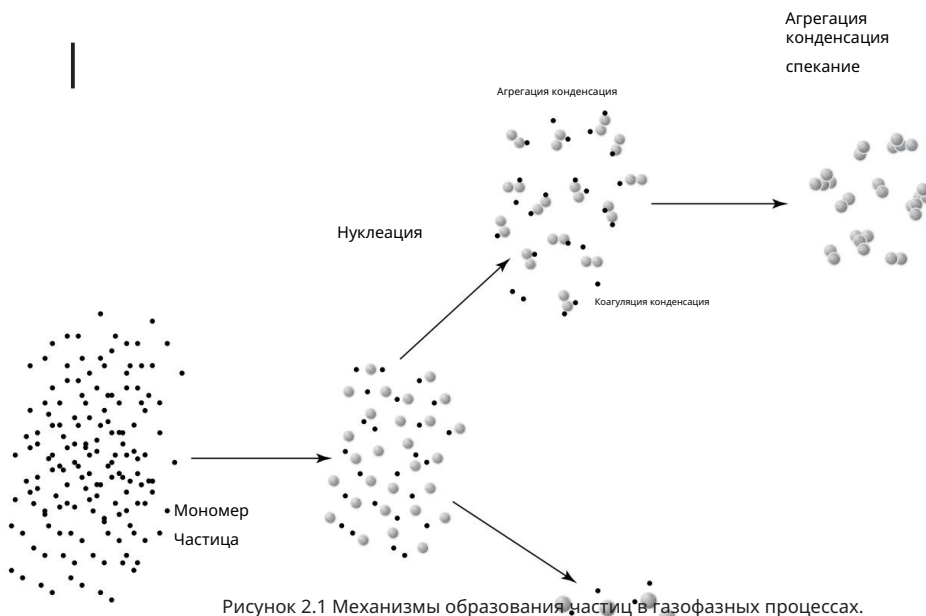


Рисунок 2.1 Механизмы образования частиц в газофазных процессах.

на (рис. 2.1). Действительно, столкновения приводят к образованию новых частиц. В зависимости от морфологии образующихся частиц межчастичные столкновения различаются как процессы коагуляции и агрегации. Межчастичные столкновения называются коагуляцией, если сталкивающиеся частицы невозможно различить в образующейся частице, или агрегацией, если сталкивающиеся частицы можно различить в образующейся частице по истечении достаточного промежутка времени. Коагуляция приводит к образованию сферических или почти сферических частиц, если сталкивающиеся частицы являются жидкими по своей природе или если температура достаточно высока для быстрого спекания. Агрегация приводит к образованию агрегатов сложной морфологии, которая обычно характеризуется с помощью фрактальной размерности (см. главу 21). На морфологию частиц в высокотемпературных процессах влияет конденсация пара на поверхности частиц, что соответствует некоторому увеличению площади поверхности и массы частиц. Высокая температура обуславливает возникновение различных электростатических эффектов, обусловленных возможной эмиссией заряда различными объектами, включая аэрозольные частицы, молекулы газа, твердые материалы или потоки газа, а также накоплением заряда аэрозольными частицами. Высокая температура также влияет на морфологию агрегатов, создавая благоприятные условия для спекания и коалесценции частиц.

Основным преимуществом высокотемпературного аэрозольного синтеза является высокая чистота получаемых материалов по сравнению с мокрыми методами синтеза частиц. Другими преимуществами высокотемпературного аэрозольного синтеза являются одинаковая перерабатываемость органических материа-

2.2.1

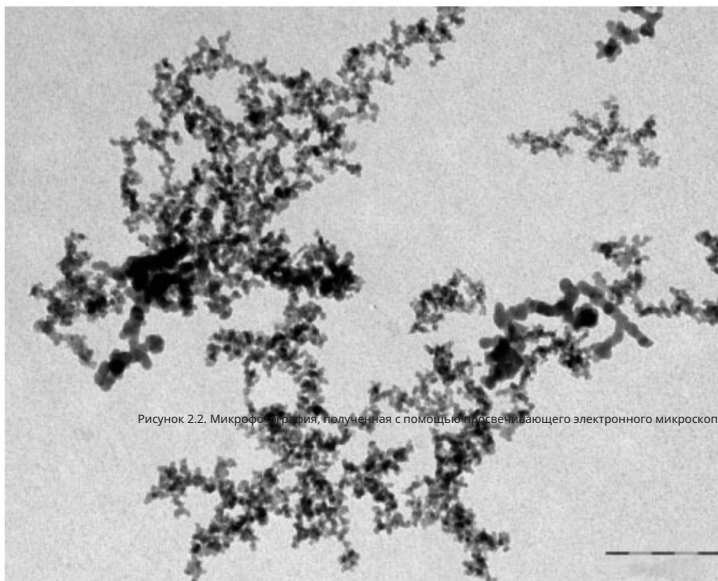
Пламенные процессы

Пламенные процессы широко распространены в промышленном производстве порошковых материалов методом высокотемпературного аэрозольного распыления. Основным источником твердых частиц обычно впрыскивается в трубчатый реактор либо в зону пламени, либо вскоре после неё. Высокая температура окружающего газа инициирует химические реакции исходных газов, что приводит к синтезу паров продукта.

Одной из основных областей применения пламенных реакторов является синтез оксидов (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и др. [1–4]). В промышленных процессах испаренный хлорид металла вводится в высокотемпературное водородно-кислородное пламя и реагирует с горячим водяным паром с образованием оксида металла и HCl следующим образом:

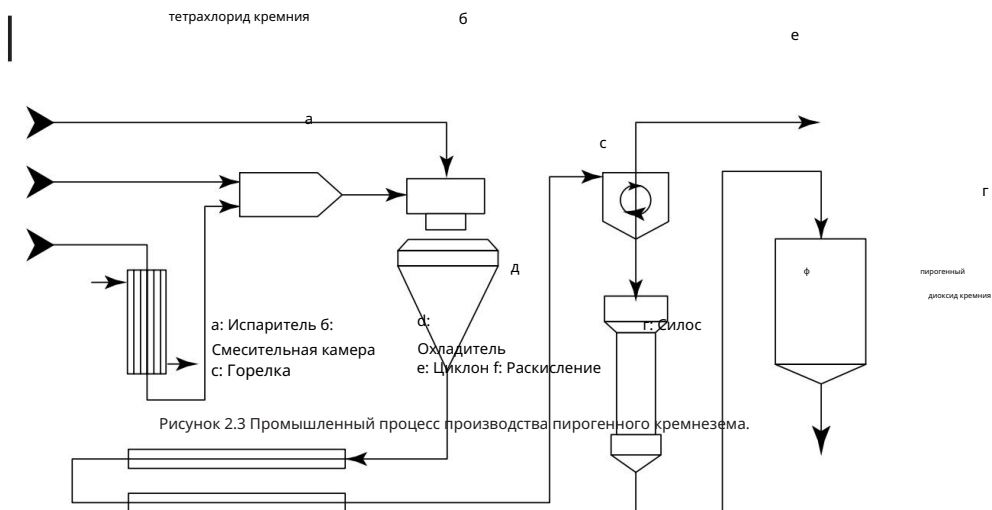


Быстрая химическая реакция приводит к образованию пересыщенного оксидного пара, который зарождается в почти сферические частицы нанометрового размера. Столкновения между частицами приводят к образованию более крупных частиц, или так называемых агрегатов (рис. 2.2). Поверхностные реакции с присутствующими паровыми компонентами (добавками материалов из газовой фазы) также увеличивают размер частиц. Если агрегаты остаются при высоких температурах, может произойти частичное спекание первичных частиц композита. Шейки спекания определя...



200 нм

Рисунок 2.2. Микрофотография, полученная с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) агрегата наночастиц SiO_2 .



механическую прочность агрегатов и, следовательно, их диспергируемость в жидкостях и полимерах.

Помимо удаления частиц из аэрозольного потока, в промышленных процессах важно также повторное использование HCl для производства хлоридов металлов.

Весь промышленный процесс схематически представлен на рисунке 2.3. Эта же идея используется в различных научных исследованиях, посвящённых синтезу оксидов [5–8].

Технический углерод, вероятно, представляет собой старейшую и самую многочисленную группу частиц, синтезируемых аэрозолями. Хотя существует несколько различных способов производства, большинство Технического углерода производится в пламенных реакторах, где органические прекурсоры пиролизуются горячими газообразными продуктами сгорания с образованием технического углерода. Этот процесс весьма похож на производство оксидов металлов, но с несколько иным использованием технологических газов: при производстве технического углерода на электростанциях обычно сжигают водород [9]. Продукт технического углерода состоит из агрегатов, содержащих множество элементарных сферических частиц.

Аналогичные процессы могут быть использованы для получения металлических частиц из металлорганических прекурсоров [10]. Пламенные реакторы могут быть использованы для синтеза композиционных материалов [11, 12] путем введения прекурсоров различных элементов в зону реакции.

В зависимости от температурных условий, концентрации прекурсора и времени пребывания можно получить различные размеры первичных частиц и агрегатов.

Например, мелкие частицы можно получать при коротком времени пребывания и высоких температурах, регулируя расход воздуха и соотношение длины к диаметру печи [13]. Агрегацию частиц также можно контролировать, добавляя в пламя следы солей калия [14, 15]. Кристаллическую структуру частиц можно контролировать, добавляя пары легирующей примеси в поток сырья и регулируя температурный режим реактора [16].

В процессах с горячими стенками энергия, необходимая для образования частиц, подводится к газовому потоку извне через стенки реактора. Это позволяет обеспечить более однородный профиль температуры по сравнению с пламенными процессами. С другой стороны, температуры в процессах с горячими стенками не могут достигать значений, сопоставимых с температурами в пламенных процессах. В промышленности процесс с горячими стенками используется, например, для термического синтеза технического углерода [9] и для получения тонких порошков кремния [17] или железа.

В процессах с горячими стенками пары прекурсора либо разлагаются в контролируемых температурных условиях в трубчатом реакторе, обогреваемом снаружи [18–20], либо производятся путем испарения твердого материала, осажденного в нагреваемой зоне реактора. В зависимости от используемых прекурсоров и желаемых продуктов в реактор можно вводить дополнительные реагенты. Подобно пламенным реакторам, реакторы с горячими стенками могут использоваться для синтеза композитных [21] или легированных [22] материалов. Даже твердые прекурсоры в виде мельчайших частиц могут быть введены в реакторы с горячими стенками для синтеза композитных материалов [23]. Четко заданные температурные условия внутри реакторов с горячими стенками могут быть использованы для контролируемого синтеза фуллереноподобных структур [24] и углеродных нанотрубок [25].

Динамические процессы, ответственные за образование и рост частиц в реакторах с горячими стенками, аналогичны процессам в пламенных реакторах. Однако различия в температурных условиях могут привести к небольшим различиям в морфологии частиц по сравнению с пламенными реакторами, работающими при схожих температурах пламени. Образующиеся частицы обычно представляют собой агрегаты множества первичных частиц, близких к сферическим, размером от 5 до 50 нм.

2.2.3

Плазменные процессы

В плазменных процессах энергия плазмы используется для образования частиц [26–32]. Вследствие существенной разницы в подвижности ионов плазмы аэрозольные частицы за время пребывания в зоне плазмы приобретают однополярный заряд. Это позволяет синтезировать аэрозоли с узким распределением по размерам.

Подобно пламенным реакторам, спектр материалов, синтезируемых различными плазменными методами, также весьма широк. Он включает в себя чистые металлы [29, 33, 34], оксиды [35], нитриды [36], композитные материалы [37] и т. д.

В зависимости от способа ввода реагентов в установку, в промышленности представлен ряд плазменных реакторов. Рабочие температуры в этих устройствах (300–25 000 °C) обычно выше, чем в других аэрозольных реакторах, и обычно достигается полное разрушение реагентов. Это позволяет использовать как молекулярные, так и твердые потоки сырья, что, в принципе, позволяет перерабатывать любые материалы.

Все плазменные реакторы производят продукты, которые зарождаются и образуют частицы в зоне охлаждения сразу после выхода из областей, содержащих плазму, со следующими стандартными путями образования аэрозоля из газа в частицы. Два основных класса

к ионизированному газу (плазме) путем физического контакта с поверхностью металлического электрода. Эта система относительно проста и недорога [38]. Однако электроды расходуются и могут загрязнять продукт. В случае высокочастотной индукционной плазмы (микроволновой или радиочастотный плазменный реактор) нет контакта между плазмой и источником питания. Индукционная катушка расположена снаружи стенок реактора, как электрические термоэлементы в печных реакторах. Передача энергии происходит через электромагнитное поле индукционной катушки, поэтому загрязнение продукта отсутствует. Хороший обзор различных плазменных технологий дан Воллатом [39]. Переменными, которыми можно управлять, являются состав и частота плазмы. Наиболее распространенным случаем является аргонная плазма, работающая на частоте от 200 кГц до 20 МГц с типичной температурой около 15 000 °C. В результате плазменные реакторы могут работать с материалами с высокой температурой плавления и твердым порошковым сырьем.

2.2.4

Лазерно-индуцированные процессы

Высокоэнергетические лазерные лучи также могут использоваться для получения частиц. В этом случае мельчайшие кластеры выбиваются из подложки лазерным лучом высокой энергии. Лазерная абляция обычно представляет собой метод низкого давления с производительностью, достаточной для научных исследований, но определённо недостаточной для промышленного производства. Лазерная абляция может применяться для синтеза кремния [40], металлов [41], оксидов металлов и даже сложных оксидов [42], которые сложно получить другими методами.

2.2.5

Газодинамически индуцированное образование частиц

Газодинамическое формирование частиц – сравнительно новая концепция, предполагающая высокопроизводительный процесс газофазного синтеза частиц. Инициирование химической реакции осуществляется стационарной ударной системой. Гашение высокотемпературного газового потока достигается газодинамическим гашением, то есть ускорением потока от дозвуковой до сверхзвуковой скорости, что снижает статическую температуру ниже температуры спекания. Гомогенное поле течения и высокие скорости нагрева и гашения приводят к узкому распределению частиц по размерам и низкой агрегации.

2.3

Основные динамические процессы в высокотемпературных аэрозольных системах

Аэрозоли — это физически нестабильные системы, находящиеся под постоянным воздействием различных динамических процессов. Эти процессы изменяют свойства аэрозоля, такие как распределение размеров частиц, заряда, морфологию частиц и т. д. Здесь представлено краткое описание основных динамических процессов.

уравнение (GDE) в непрерывной [43] или дискретной [44] форме. При выборе дискретной формы изменение доли $N_k(t)$ (размерность 1/кг) частиц, содержащих k мономеров, можно описать следующим образом:

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \rho g \sum_{j=1}^{k-1} \beta_{k-j,j} N_{k-j} N_j - \rho g \beta_{k,N} N_k + J(t) \delta_{i,k} \quad (2.1)$$

коагуляция

зародышеобразование

поверхностный рост (конденсация)

Здесь β — ядро коагуляции (коэффициент) двух сталкивающихся частиц (м³/с); $J(t)$ — скорость зародышеобразования (1/кг с); δ — символ Кронекера ($\delta_{i,k} = 1$ при $i = k$; $\delta_{i,k} = 0$ в противном случае); ρg — плотность газа-носителя; $N_1(t)$ обозначает концентрацию конденсирующихся мономеров (1/кг); а β — частота столкновений частиц и мономеров (м³/с). Эти мономеры находятся в газовой фазе и их следует отличать от доли частиц N_1 , которая представляет собой частицы конденсированного состояния наименьшего размера. Взаимодействие частиц с мономерами газовой фазы приводит к росту частиц, но не влияет на общую концентрацию частиц. Размер частиц является единственным параметром, учитываемым в уравнении (2.1).

Динамика всей системы описывается системой уравнений, аналогичных уравнению (2.1), каждое из которых соответствует заданному значению k . Уравнение баланса для общей концентрации частиц N (1/кг газа-носителя) получается суммированием по всем фракциям размеров:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} \rho g \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{k,j} N_k N_j + \sum_{k=1}^{\infty} J(t) \delta_{i,k} \quad (2.2)$$

Изменения общей площади частиц S (в 1 м²/кг несущего газа) и общей массы частиц M (в 1 кг несущего газа) описываются соотношением

$$\frac{dS}{dt} = \rho g \sum_{k=1}^{\infty} s_k J(t) \delta_{i,k} + \pi \rho g \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{k,j} N_k N_j (d_{2,k} + d_{2,j}) - \pi \rho g \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{1,k} (d_{3,k} + d_1) N_1(t) N_k \quad (2.3)$$

и

$$\frac{dM}{dt} = \rho g \sum_{k=1}^{\infty} m_k J(t) \delta_{i,k} + m_1 \rho g \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{1,k} N_1(t) N_k \quad (2.4)$$

В уравнении (2.3) d_k и d обозначают диаметры частицы размерного класса k и мономера соответственно, а s — площадь поверхности частицы. Аналогично, в уравнении (2.4) m обозначает массу частицы или мономера. Поскольку уравнения (2.1)–(2.4) записаны для сферических коалесцирующих частиц, процессы перестройки структуры или спекания частиц не рассматриваются. Эти процессы рассматриваются в разделе 2.3.4.

Как PVS, так и CVS создают насыщенные и пересыщенные атмосферы. Начало нуклеации зависит от уровня пересыщения и времени пребывания. Нуклеацию часто представляют как динамический процесс, в котором молекулы пара образуют кластеры и диссоциируют до момента образования устойчивых кластеров (критических зародышей) [45]. Теория нуклеации подробно описана в главе 4. Что касается динамики высокотемпературных аэрозолей, можно использовать несколько подходов для описания скорости нуклеации как функции температуры, давления, пара и т. д. Можно следовать теории нуклеации Беккера-Дёринга, которая широко подтверждена экспериментальными исследованиями [46]. Согласно этой теории,

$$J = p g N_2 s^{-1} \exp \left(- \frac{U}{R T} \right) \exp \left(- \frac{K}{s} \right) \exp \left(- \frac{K'}{s^2} \right) \exp \left(- \frac{K''}{s^3} \right) \quad (2.5)$$

Здесь $S = N_1/N_s$ — степень насыщения, определяемая как отношение фактической концентрации мономера к концентрации мономера в условиях насыщения, s_1 и m_1 обозначают площадь поверхности и массу мономера соответственно, α — безразмерный параметр поверхностного натяжения, а

$$K = \frac{16 \pi \gamma^3}{3 v_s^2}$$

— число конденсируемых мономеров в зародыше критического размера. Стабильные зародыши подвергаются другим динамическим процессам, таким как коагуляция и поверхностный рост.

Поскольку для большинства дисперсных систем концентрация мономеров в точке насыщения неизвестна, расчёт скорости зародышеобразования по уравнению (2.5) не всегда однозначен. Эту проблему можно преодолеть, если рассматривать сами мономеры в качестве зародышей, а концентрацию мономеров рассчитывать из кинетики соответствующих химических реакций [47]. В этом случае $N_1 = N$ и последние два члена в уравнении (2.1), соответствующие росту поверхности, можно опустить.

2.3.2

Коагуляция/Агрегация

Благодаря сильным силам Ван-дер-Ваальса столкновения наночастиц приводят к их слипанию и образованию новых. Этот процесс называется коагуляцией, если образующиеся частицы имеют сферическую форму, что означает, что сталкивающиеся частицы находятся в жидком состоянии или полное спекание происходит очень быстро. Тогда уравнение (2.1) можно переписать следующим образом [48]:

$$\frac{dN_k}{dt} = \sum_{j=1}^{k-1} \beta_{kj} N_j N_{k-j} - \beta_{k0} N_k \sum_{j=1}^{\infty} N_j \quad (2.6)$$

Аналитические решения уравнения (2.4) для полной концентрации частиц и распределения частиц по размерам могут быть найдены только для сравнительно простых форм β [49, 50].

Глава 1). Столкновения малых частиц (число Кнудсена $Kn = 2\lambda g/d > 10$, при этом где λg — средняя длина свободного пробега молекул газа, d — диаметр частицы) возникают в основном по баллистическим причинам, а также ядро коагуляции для двух сферических частиц с диаметрами d_i и d_j определяется как произведение их относительных тепловых скоростей $v_{i,j}$ и проецируемая поверхность:

$$\beta_{i,j} = \frac{1}{4} \pi v_{i,j} (d_i + d_j)^2 \quad (2.7)$$

В уравнении (2.5)

$$v_{i,j}^2 = v_{i,j}^2 + v_{j,i}^2 \quad \text{и} \quad v_{i,j} = \frac{8k_B T}{\pi m_i}$$

k_B — постоянная Больцмана, T — температура жидкости, m — масса частицы.

Уравнение (2.7) также известно как ядро коагуляции для свободномолекулярного режима.

При $Kn \gg 1$ (почти континуальный режим) столкновения частиц вызваны диффузией, а ядро коагуляции можно рассчитать как

$$\beta_{i,j} = 2\pi(D_i + D_j)(d_i + d_j) \quad (2.8)$$

где D_i — коэффициент диффузии частиц для сферической частицы диаметром d_i , который определяется как

$$D_i = \frac{CSk_B T}{3\pi\eta d_i}$$

η — динамическая вязкость газа, CS — поправочный коэффициент скольжения [51] и

$$CS = 1 + Kn \frac{A_1 + A_2 \exp(-2A_3/Kn)}{Kn}$$

Аллен и Раабе [52] использовали усовершенствованный аппарат Милликена и определили значения $A_1 = 1,142$, $A_2 = 0,558$ и $A_3 = 0,4995$. При $Kn \gg 0,1$ поправка на проскальзывание фактор $CS \gg 1$ (континуальный режим).

Уравнения (2.7) и (2.8) оставляют пробел в расчете ядра коагуляции для диапазона размеров частиц $1 < Kn < 10$. Этот пробел восполняется хорошо зарекомендовавшим себя интерполяционная формула [53] в науке об аэрозолях, которая показывает хорошую точность в весь диапазон размеров частиц:

$$\beta_{i,j} = \pi D_i (d_i + d_j) \left[\frac{d_i + d_j}{d_i + d_j + 2\lambda_{i,j}} + \frac{8D_i d_j}{v_{i,j} (d_i + d_j)} \right] \quad (2.9)$$

где

$$\lambda_{i,j} = \frac{2}{d_i} + \frac{2}{d_j}, \quad v_{i,j} = \frac{1}{3d_i d_j} \left[(d_i + \lambda_i)^3 + (d_j + \lambda_j)^3 \right]^{1/2}$$

$$\lambda_i = \frac{8D_i}{\pi v_i} \quad \text{и} \quad D_{i,j} = D_i + D_j$$

$$\beta_{i,j} = \frac{1}{3\eta} \left(\frac{2kBT}{CS_i + di} + \frac{1}{CS_j + dj} \right) + \frac{1}{4} \frac{1}{\pi v_i j (di + dj)^2} \quad (2.10)$$

модифицированный почти континуум

свободный молекулярный

что гораздо более наглядно демонстрирует его интерполяционную природу. Действительно, выражение Фукса представляет собой гармоническое среднее, построенное по ядру коагуляции для свободногомолекулярного режима и по модифицированному ядру коагуляции для режима, близкого к континууму. Для упрощения вычислений некоторые авторы [46] используют гармоническое среднее ядер коагуляции согласно уравнениям (2.7) и (2.8) без учета модификаций. Погрешность расчета ядра коагуляции показана на рисунке 2.4. Более подробный анализ точности различных выражений для ядра коагуляции был представлен Отто и др. [54].

Для электрически заряженных частиц необходимо учитывать кулоновские силы и скорректировать ядро коагуляции следующим образом:

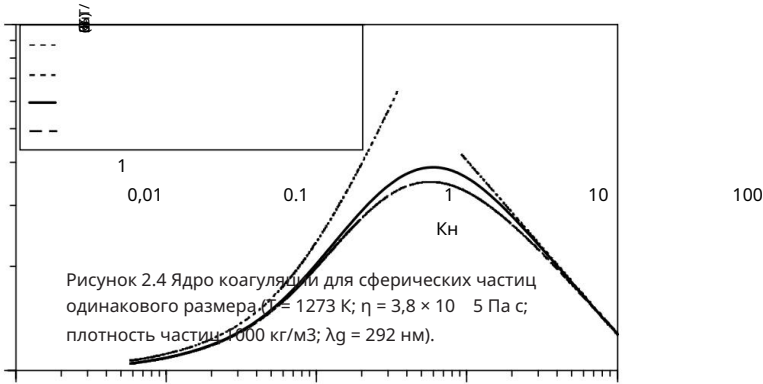
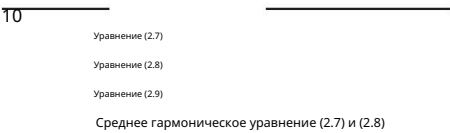
$$j \beta_{i,j;el} = \frac{\beta_{i,j}}{W_{p,q}} \quad (2.11)$$

где $W_{p,q}$ — функция устойчивости [53] i, j

$$W_{p,q} = \frac{1}{K} \exp(K), \quad K = 4\pi\epsilon_0(di + dj)q_iq_j / kBT \quad (2.12)$$

а p, q — числа элементарных зарядов на частицах i и j соответственно.

Выражения (2.7)–(2.12) были выведены для сферических частиц. Хотя уравнение (2.9) можно распространить и на случай эллиптических частиц, частица



Обычно агрегаты состоят из множества первичных частиц, близких к сферическим. Если предположить однородность размеров первичных частиц, диаметр агрегата можно выразить через фрактальную размерность D_f следующим образом [55]

$$\frac{B}{d_0} = \frac{D}{d_0^{D_f}} = N_p \quad (2.13)$$

где N_p — число первичных частиц диаметром d_0 , а B — константа (1 B 1,4). Хотя экспериментальные исследования указывают на $B = 1,23$, в большинстве случаев принимается значение $B = 1$. Поскольку ядро коагуляции в уравнениях (2.7)–(2.11) является функцией диаметров и масс сталкивающихся частиц, для фрактального агрегата i с числом первичных частиц $n_{p,i}$ и плотностью материала частиц ρ_p можно

писать

$$m_i = \frac{\pi}{6} \rho_p n_{p,i} d_0^3 \quad \text{и} \quad d_i = d_0 \frac{n_{p,i}^{1/D_f}}{B} \quad (2.14)$$

Фрактальные агрегаты с диаметрами, рассчитанными по уравнению (2.14), имеют более высокие скорости коагуляции по сравнению со сферическими частицами того же объема.

Уравнения (2.7)–(2.10) справедливы для разбавленных аэрозолей. Это означает, что массовая концентрация частиц значительно меньше 1% от массы несущего газа. Это предположение позволяет пренебречь влиянием движения частиц на импульс молекул газа. Как показало численное моделирование [56], ядро коагуляции в концентрированных аэрозолях зависит от нагрузки и превышает значения, рассчитанные по уравнениям (2.7)–(2.9).

2.3.3

Рост поверхности из-за конденсации

При использовании ГДЭ в форме уравнения (2.1) нет особой необходимости в подробном описании механизма роста поверхности. Действительно, последние два члена уравнения (2.1) очень похожи на члены коагуляции. Расчёт частоты столкновений частиц и мономеров β можно выполнить по уравнению (2.7), если вместо размера и массы одной из сталкивающихся частиц использовать размер и массу мономера.

2.3.4

Спекание

Уравнение (2.1) записано для сферических коалесцирующих частиц, которые не меняют своей формы. Однако твёрдые фракталоподобные частицы могут менять свою форму при повышенных температурах [57, 58]. Эти изменения формы частиц обычно известны как спекание или реструктуризация. Как показано на рисунке 2.5, в агрегатах при повышенных температурах реализуются два различных механизма. Первый механизм характеризуется реструктуризацией агрегата без изменения площади поверхности составляющих его частиц и всего агрегата. Второй механизм характеризуется медленной коалесценцией составляющих его первичных частиц.

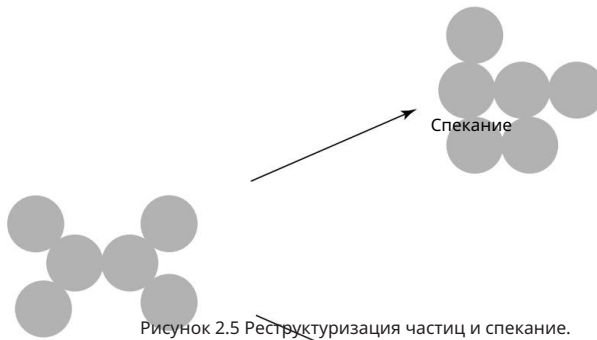


Рисунок 2.5 Реструктуризация частиц и спекание.

частиц с соответствующим изменением площади поверхности агрегата. Для агрегата из двух первичных сферических частиц изменение площади поверхности частиц вследствие спекания можно описать следующим уравнением:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{\tau_S} (s - s_{CS}) \quad (2.15)$$

где s – площадь поверхности частицы, s_{CS} – площадь поверхности полностью спеченной частицы (сферы, эквивалентной по объему), а τ_S – характерное время спекания.

Характерное время спекания зависит от диаметра первичных частиц, а также от их температуры и материала [59]:

$$\tau_S = DS \exp \left(\frac{EA}{RT} \right) \quad (2.16)$$

где DS и EA – коэффициент диффузии и энергия активации соответственно. Множитель m в уравнении (2.16) зависит от механизма спекания. Например, для пирогенного диоксида кремния Сюн и др. [60] определили $m = 1$, тогда как для пирогенного диоксида титана, по данным Кобаты и др. [61], $m = 4$.

В предположении, что фрактальные агрегаты подвергаются спеканию, уравнение (2.3) можно переписать как

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = & \rho g \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k J(t) \delta_{i,k} \frac{1}{\tau_S} \sum_{k=1}^{\infty} C_{sCS,k} \\ & + \pi \rho g \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{1,k} \rho_{p,k} \left(\frac{d_0}{d_1} \right)^{3/2} + d_1 \frac{3}{2} \frac{d_0}{d_1} \frac{1}{H(1)(t)} N_k \end{aligned} \quad (2.17)$$

Конечно, уравнение (2.17) можно разбить на уравнения для каждой фракции размера аналогично уравнению (2.1).

Нагрев различных материалов часто сопровождается испусканием заряда. В зависимости от состава материала, высокотемпературные аэрозоли могут испускать множество элементарных зарядов в окружающий газ посредством термоионной эмиссии. Эти элементарные заряды улавливаются молекулами газа, образуя газовые ионы. Сильное электростатическое взаимодействие между высокозаряженными частицами и противоположно заряженными ионами определяет интенсивную динамику такой системы. Влияние электрических эффектов на динамику высокотемпературных аэрозолей было описано Вемури и Працинисом [62] и Катцером и др. [63]. Первое подробное исследование термоионной зарядки аэрозольных частиц было представлено Шилем и др. [64]. В предположении, что термоионная эмиссия частиц является единственным источником ионов, динамическое поведение процесса зарядки полидисперсного аэрозоля можно описать следующей системой дифференциальных уравнений (см. также [65]):

$$\frac{dn_{\text{ион}}}{dt} = \frac{q = q_{\text{max}}}{q = q_{\text{мин}}} \frac{N_q}{\rho_{\text{гн}} \text{ион}} \frac{q = q_{\text{max}}}{\beta_q q^{-1} N_{\text{к}}}$$
(2.18)

$$\frac{dN_{\text{к}}}{dt} = \frac{\partial q}{\partial q} \frac{1}{q} \frac{N_q}{N_{\text{к}}^{-1}} \frac{\partial q}{\partial q} \frac{q^{+1}}{N_{\text{к}} + \rho_{\text{гн}} \text{ион}} \frac{\beta_q q^{-1} N_q^{+1}}{\rho_{\text{гн}} \text{ион}} \frac{\beta_q q^{-1} N_{\text{к}}}{\rho_{\text{гн}} \text{ион}} \frac{q}{q} \frac{1}{N_{\text{к}}}$$
(2.19)

Уравнения (2.18) и (2.19) представляют собой уравнение баланса концентраций отрицательных ионов $n_{\text{ион}}$. Предполагается, что все ионы имеют один отрицательный элементарный заряд и одинаковую массу. Уравнение (2.20) представляет собой уравнение баланса для аэрозольной фракции N_q с диаметром частиц d_i и зарядом q . Все члены в правой части уравнения (2.19) учитывают изменения фракции N_q , вызванные различными процессами. Частота столкновений ионов с частицами определяется концентрацией ионов и коэффициентом прилипания ионов β_q . Образование ионов частицами выражается коэффициентом комбинирования ∂q . Коагуляция, электростатическое рассеивание и т. д. не учитываются в уравнениях (2.18) и (2.19) (см. [66]).

Для сферических частиц радиусом r_p коэффициент прилипания ионов $\beta_q q^{-1}$ равен определяется как [67]:

$$\beta_q q^{-1} = \frac{4\pi r_p D_{\text{ион}}}{\delta v_{\text{ион}} a_{\text{coll}}} \exp\left(\frac{\delta q}{k_B T}\right) + \frac{r_p}{\delta} \exp\left(\frac{\phi(r_p, q)}{k_B T}\right) \quad \text{ди}$$
(2.20)

Здесь $D_{\text{ион}}$ — коэффициент диффузии ионов, $v_{\text{ион}}$ — средняя тепловая скорость ионов, а a_{coll} — параметр столкновения [67]. Параметр $\phi(l, q)$ — потенциал взаимодействия иона с частицей, заряженной q , определяемый суперпозицией кулоновских сил и сил изображения. Для отрицательных ионов

$$\phi(l, q) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{K(l)}{q l} \frac{\rho_p^3}{2\pi^2 l^2} \frac{\rho_p^2}{\rho_p^2}$$
(2.21)

$$\rho_p \delta = \frac{(1 + \text{Книон})^5}{\text{Kn}_{\text{ион}}^5} \frac{1 + \text{Kn}_{\text{ион}}^2}{3} \frac{(1 + \text{Книон})^3}{15} + \frac{2}{15} \frac{1 + \text{Kn}_{\text{ион}}^2}{15} \quad (2.22)$$

где Книон — число Кнудсена для ионов.

Коэффициент комбинирования ϑ_q зависит от размера, заряда и материала частицы.

Согласно уравнению Ричардсона, для сферических частиц радиусом r_p коэффициент комбинирования ϑ_q $q+1$ определяется как

$$\vartheta_q \quad q+1 = 4\pi r_p A T^2 \exp \left(\frac{q}{kT} \right) \quad (2.23)$$

где $q \quad q+1$ — работа выхода, которую должен преодолеть электрон, чтобы покинуть поверхность сферической частицы с q элементарными зарядами [68]:

$$q \quad q+1 = \frac{e^2(q+1)}{4\pi\epsilon_0 r_p} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_p} \quad (2.24)$$

Константа A в уравнении (2.23) определяется как

$$A = \frac{4\pi m_e k^2}{7.49 \times 10^24 \text{ м}^2 \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-2} \text{ чз}}$$

где m_e — масса электрона, $\hbar$ — постоянная Планка.

Уравнения (2.18) и (2.19) с коэффициентом комбинирования и коэффициентом прилипания ионов, соответствующими уравнениям (2.20) и (2.23), могут быть решены численно только без каких-либо упрощающих предположений. Таким образом, при достижении стационарных условий для любой фракции размера i доли заряда Nq связаны соотношением

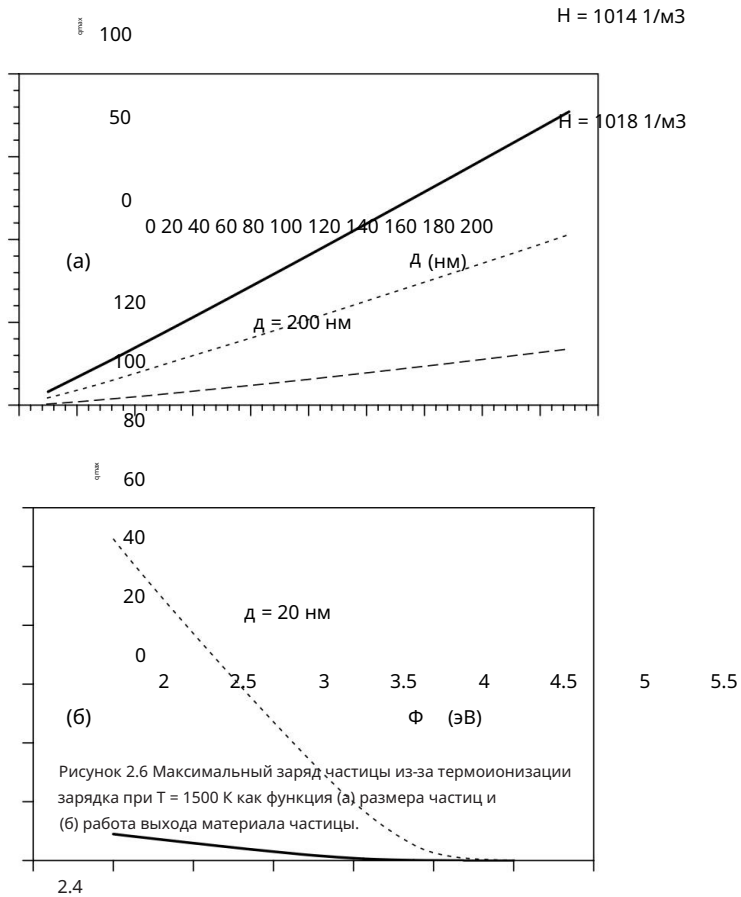
$$\frac{N_{q_i}}{N_{q_i+1}} = \frac{\vartheta_{q_i+1}}{\vartheta_{q_i}} \frac{1}{n_{\text{ион}} \beta_{q_i+1}} \quad (2.25)$$

Выражение для максимально возможного заряда, достижимого монодисперсным аэрозолем с радиусом частиц r_p в изотермических условиях без внешних источников ионов после принятия упрощающих предположений относительно коэффициента комбинирования и коэффициента прилипания ионов, можно записать как [69]

$$\frac{q_{\text{max}} N D_{\text{ион}}}{\epsilon_0 k T} = 4\pi r_p^2 A T^2 \exp \left(\frac{q_{\text{max}}}{kT} \right) + \frac{q_{\text{max}}^2}{4\pi\epsilon_0 r_p} \quad (2.26)$$

Как следует из уравнения (2.26), максимально возможное зарядовое состояние зависит от размера частиц, температуры газа-носителя, материала частиц (работы выхода) и концентрации частиц. Влияние концентрации частиц, размера частиц и работы выхода материала частиц показано на рисунке 2.6 для температуры газа-носителя 1500 К.

150



Адаптация частиц в высокотемпературных процессах

Как уже упоминалось, уравнение (2.1) можно решить аналитически лишь в некоторых частных случаях.

Случаи, которые обычно не отражают реальных условий. Различные методы для моделирования динамики частиц были разработаны за последние 20 лет [70, 71], но реализация этих методов является довольно сложной задачей, особенно в случае многомерных систем и различных одновременных динамических процессов.

Однако оценка ожидаемых тенденций для получаемого размера частиц распределения после изменения таких параметров, как концентрация прекурсора, носитель температура газа, время пребывания в высокотемпературной зоне или скорость охлаждения могут можно сделать сравнительно простыми методами. В результате уравнения (2.2) и (2.4) могут быть быть переписаны в предположении постоянного ядра коагуляции и постоянного

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} \rho g \beta N^2 + J_0, \text{ если } t < t_{\text{нукл}}; \quad \frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} \rho g \beta N^2, \quad \text{если } t > t_{\text{нукл}} \quad (2.27)$$

$$\frac{dM}{dt} = \rho g m_0 J_0, \text{ если } t < t_{\text{нукл}}; \quad \frac{dM}{dt} = 0, \text{ если } t > t_{\text{нукл}}; \quad (2.28)$$

$$Nt=0 = 0; \quad Mt=0 = 0 \quad (2.29)$$

Из этих уравнений среднюю массу частицы можно рассчитать следующим образом:

$$m = \frac{M}{N_2};$$

$$m = \frac{1}{2} m_0 \frac{t}{2\beta J_0 \tan h t / 2\beta J_0}, \quad \text{если } t < t_{\text{нукл}};$$

$$m = \frac{M_{\text{нукл}}}{N_{\text{нукл}}} \left(1 + \frac{1}{\beta N_{\text{нукл}} (t - t_{\text{нукл}})} \right), \quad \text{если } t > t_{\text{нукл}}$$

где $M_{\text{нукл}} = M(t = t_{\text{нукл}})$, а $N_{\text{нукл}} = N(t = t_{\text{нукл}})$.

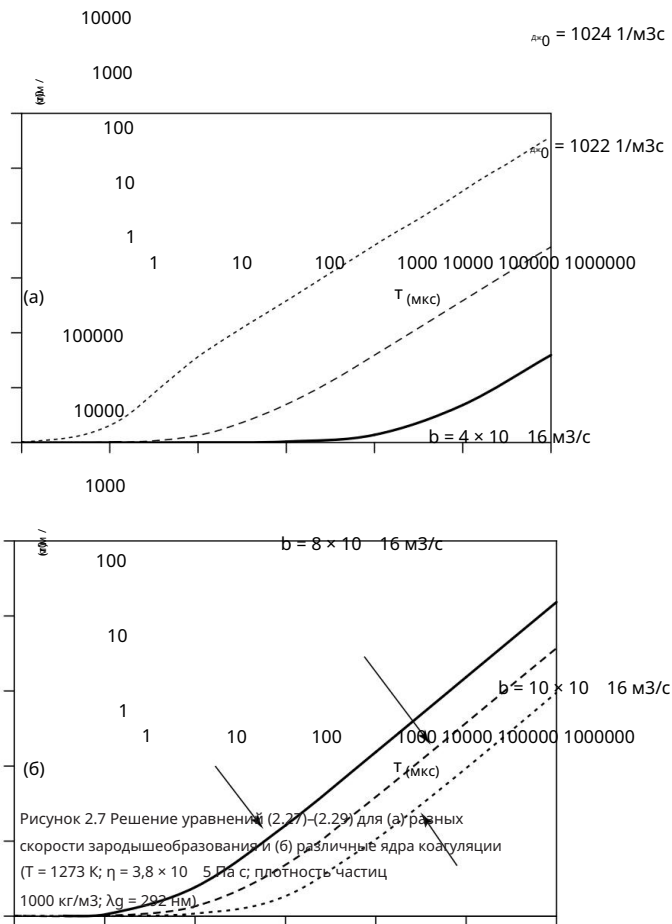
Значения m для различных скоростей зародышеобразования J_0 и для различных значений β равны. График представлен на рисунке 2.7. Увеличение J_0 приводит к некоторому увеличению средней скорости частиц. Размер, если рассматривать тот же временной интервал. Тот же эффект наблюдается и для β . С практической точки зрения увеличение скорости зародышеобразования можно интерпретировать как увеличение концентрации прекурсора, в то время как увеличение ядра коагуляции можно достичь, повысив температуру газа-носителя. Примечательно, что тот же самый тенденции были отмечены в различных экспериментальных исследованиях [8, 72]. Некоторый анализ Уравнения (2.27) и (2.28) позволяют учитывать несколько важных тенденций в проектировании частиц. выведено.

Средний размер частиц увеличивается с увеличением концентрации прекурсора. Концентрация прекурсора напрямую влияет на скорость зародышеобразования и, следовательно, на количество образующихся частиц. Более высокая скорость зародышеобразования приводит к более высокой концентрации критических зародышей, при этом размер критических зародышей не Это приводит к более интенсивной коагуляции и более быстрому образованию частиц. рост.

Средний размер частиц также увеличивается с ростом температуры и пребывания раз, что возникает из-за повышенной коагуляции частиц в ядрах. Если они агрегированы рассматриваются частицы, увеличение температуры несущего газа снижает характерные времена спекания, что приводит к увеличению первичной частицы Размер. Тот же эффект связан и со временем пребывания при более высоких температурах. Напротив, быстрые скорости охлаждения ослабляют влияние процесса спекания.

Влияние коагуляции может быть уменьшено путем электрического отталкивания, если значительное Часть аэрозоля заряжена униполярно [62]. Хотя термоионная эмиссия может привести к к такому униполярному распределению заряда, быстрая разрядка при более низких температурах имеет необходимо принять во внимание.

Понимание основных динамических процессов в высокотемпературном аэрозоле системы и их взаимозависимость позволяют адаптировать продукты из частиц



по размеру, морфологии и составу. Это открывает возможности для производство новых продуктов, в том числе новых композитов, и их применение.

Ссылки

1. Вагнер, Э. и Бруннер, Х. (1960)

Аэросил, Herstellung, Eigenschaften und Verhalten in Organischen Flüssigkeiten. Angew. Chem., 72, 744–750.

2. Крихбаум Г. и Кляйншмидт П.

(1989) Сверхтонкие оксидные порошки: пламя гидролиз и гидротермальный синтез. Angew. Chem. Adv. Mater., 10, 330–337.

3. Основные характеристики АЭРОСИЛА

Выделенный диоксид кремния. Технический бюллетень Fine

Частицы. Издатель: Evonik Degussa.

GmbH, Франкфурт-на-Майне, Германия 2006.

4. Вагнер, Э. и Бруннер, Х. (1960)

Аэросил, Herstellung, Eigenschaften und Verhalten in organischen

5. Бисвас П., Ли Х. и Працинис С.Е. (1989) Изготовление заготовок оптических волноводов: образование и рост кремнезема в высокотемпературном аэрозольном реакторе. Дж. Прикладная физика, 65, 2445–2450.
6. Ахтар М.К., Сюн Ю. и Працинис С.Е. (1991) Синтез порошка титана в паровой фазе окислением тетрахлорида титана. Айше Дж., 37 лет, 1561–1570.
7. Мадлер, Л., Каммлер, Х., Мюллер, Р. и Працинис, С.Е. (2002) Управляемый синтез наноструктурированных частиц методом пламенного пиролиза. J. Aerosol Sci., 33, стр. 369–389.
8. Мюллер Р., Йоссен Р. и Працинис. SE (2004) Нанопорошки циркония, полученные в распылительном пламени с высокой производительностью. Дж. Ам. Керам. Соц., 87, 197–202.
9. Что такое технический углерод? Опубликовано Evonik Degussa GmbH, Франкфурт-на-Майне, Германия, 2008 г.
10. Макела, Дж. М., Кескинен, Х., Форсблом, Т. и Кескинен, Дж. (2004) Получение наночастиц металлов и оксидов металлов методом жидкопламенного напыления. J. Mater. Наук., 39, 2783–2788.
11. Книппинг, Дж., Придоль, М., Рот, П. и Циммерманн, Г. (2003) Суперпарамагнитные нанокompозитные материалы. Магнетогидродинамика, 39, 71–76.
12. Афанассиу, Э.К., Грасс, Р.Н., и Старк, У. Дж. (2006) Крупномасштабное производство медных наночастиц с углеродным покрытием. Нанотехнологии, 17, 1668–1673.
13. Гуч А., Муленвег Х. и Крамер, М. (2005) Наночастицы, изготовленные по индивидуальному заказу с помощью газофазного синтеза. Small, 1, 30–46.
14. Данненберг, Э.М. (1971) Прогресс в Технология технического углерода. J. Inst. Rubber Ind., 5, 190–195.
15. Ву, М.К., Винделер, Р.С., Штайнер, СКР, Борс, Т., и Фридлендер, СК (1993) Управляемый синтез наноразмерных частиц с помощью аэрозольных процессов. Aerosol Sci. Technol., 19, 527–548.
16. Мезей, Э.Дж. (1966) в книге «Осадконакопление» (ред. К.Ф. Поуэлл, Дж.Х. Оксли и Дж.М. Блохер-младший), John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
17. WO 2005/049492 A1, 2005.
- производство объемного кремния. Aerosol Sci. Технологии, 5, 237–248.
19. Окуяма, К., Коусака, И., Тогэ, Н., Ямамото, С., Ву, Дж. Дж., Флаган, Р. К. и Сайнфельд, Дж. Х. (1986) Получение ультрадисперсных аэрозольных частиц оксидов металлов путем термического разложения паров алкоколятов металлов. AlChE J., 32, 2010–2019.
20. Ким, К. С. (1997) Анализ образования и осаждения частиц SiO₂ с использованием печного реактора. AlChE J., 43, 2679–2687.
21. Ши Л., Ли К., Чен А., Чжу Ю. и Фанг, Д. (2001) Морфологическая структура нанометровых композитных порошков TiO₂–Al₂O₃, синтезированных в высокотемпературном газофазном реакторе. Chem. Eng. 405–411.
22. Хуан Ю., Хо В., Ай З., Сун Х., Чжан Л. и Ли С. (2009). Аэрозольно-ассистированный проточный синтез твердых и полых микросфер TiO₂, легированных бором, никелем и легированных бором и никелем, для фотокаталитического удаления NO_x. Кат. Б, 89, 398–405.
23. Мур, К., Касерано, Дж., Смит, Д.М. и Кодас, Т. (1992) Синтез субмикрометрового порошка муллита посредством высокотемпературного разложения аэрозоля. Дж. Ам. Керам. Соц., 75, 213–215.
24. Зак А., Фельдман Ю., Альперович В., Розенцвейг Р. и Тенне Р. (2000) Механизм роста фуллереноподобных наночастиц MoS₂ методом газофазного синтеза. J. Am. Chem. Soc., 122, с. 11108–11116.
25. Насибулин А.Г., Мойсала А., Браун Д.П. и Кауппинен Э.И. (2003). Углеродные нанотрубки и луковичы из оксида углерода с использованием Ni(acac)₂ и Cu(acac)₂ в качестве прекурсоров катализаторов. Carbon, 41, 2711–2724.
26. Гани, М. и Макферсон, Р. (1980) Структура порошков Al₂O₃ и TiO₂, полученных в плазме. J. Mater. Sci., 15, 1915–1925.
27. Гиршик, С.Л. и Чиу, К.-П. (1989) Гомогенное зародышеобразование частиц из паровой фазы при термоплазменном синтезе. Плазмохимия и плазменные процессы, 9, 355–369.
28. Барри, ТИ, Бейлисс, Р.К., и Лэй, Л.А. (1968) Смешанные оксиды, приготовленные с помощью

30. Йошида, Т. и Акаши, К. (1981) Получение ультрадисперсных частиц железа с использованием ВЧ-плазмы. *Trans. Jpn. Inst. Metals*, 22, 371–378.
30. Кантелуп Дж. и Моселлин А. (1976). Ультрадисперсные порошки TaC, полученные в высокочастотной плазме. *J. Mater. Sci.*, 11, 2353.
31. Кумар Р., Чанг П. и Хор К.А. (2001) Обработка ультратонких порошков гидроксиапатита плазмой ВЧ. *J. Mater. Технологии переработки*, 113, 456–462.
32. Фабри, Ф., Фламан, Г., и Фулчери, Л. (2001) Переработка технического углерода термической плазмой. Анализ механизма образования частиц. *Химия и инженерия*, 56, 2123–2132.
33. Вайгл, Дж. К., Лурс, СС, Чен, К. К., Перри, У. Л., Манг, Дж. Т., Немер, М. Б., Лопес, Г. П. и Филиппс, Дж. (2004) Генерация наночастиц алюминия с использованием плазменной горелки атмосферного давления. *J. Phys. Chem. B*, 108, 18601–18607.
34. Датта Дж., Хофманн Х., Урье Р., Вальмалетт Ж.-К. и Хофмейстер Х. (1997) Кристаллизация наноразмерного кремниевого порошка, полученного с помощью реакций кластеризации, индуцированных плазмой. *AIChE J.*, 43, 2610–2615.
35. Suzuki, M., Kagawa, M., Syono, Y. и Hirai, T. (1992) Синтез ультрадисперсных однокомпонентных оксидных частиц методом распылительной ИСП. *J. Mater. Sci.*, 27, 679–684.
36. Сингх, Р. и Доэрти, Р. (1990) Синтез порошков TiN в плазме тлеющего разряда. *Mater. Lett.*, 9, с. 87–89.
37. Быстржеевский, М., Карой, З., Сепволги, Й., Кашувара, В., Хучко, А. и Ланге, Х. (2008) Непрерывный синтез инкапсулированных в углерод магнитных наночастиц с минимальным образованием аморфного углерода. *Углерод*, 47, 2040–2048.
38. Рао, Н., Гиршик, С., Хеберлейн, Дж., Макмерри, П., Джонс, С., Хансен, Д. и Михил, Б. (1995) Образование наночастиц с использованием процесса расширения плазмы. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 15, 581–606.
- 39–57.
40. Ории, Т., Хирасава, М., и Сето, Т. (2003) Настраиваемое узкополосное излучение света из кремниевых наночастиц выбранного размера, полученных методом импульсной лазерной абляции. *Phys. Lett.*, 83, 3395–3397.
41. Кай, Х., Чаудхари, Н., Ли, Дж., Беккер, М.Ф., Брок, Дж.Р., и Кето, Дж.В. (1998) Генерация металлических наночастиц путем лазерной абляции микросфер. *J. Aerosol Sci.*, 29, 627–636.
42. Сасаки Т., Тераучи С., Кошизаки Н., и Умехара, Х. (1997) Получение наночастиц методом эксимерной лазерной абляции комплексного оксида кальция и железа. *AIChE J.*, 43, 2636–2640.
43. Гелбард, Ф. и Сайнфелд, Дж. Х. (1979) Общее динамическое уравнение для аэрозоль – теория и применение к образованию и росту аэрозолей. *J. Colloid Interface Sci.*, 68, 363–382.
44. Сайнфельд, Дж. Х. (1986) Атмосферная химия и физика загрязнения воздуха, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
45. Фридлендер, С.К. (1977) Дым, пыль и дымка, Wiley Interscience, Нью-Йорк.
46. Працинис, С.Э. (1988) Одновременная нуклеация, конденсация и коагуляция в аэрозольных реакторах. *J. Colloid Interface Sci.*, 124, 416–427.
47. Цантилис С. и Працинис С.Е. (2004). Мягкие и твердые агломерированные аэрозоли, полученные при высоких температурах. *Ленгмюр*, 20, 5933–5939.
48. Смолуховский М.В. (1917) Вепсх. Einer Mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Losungen. *Физ. Chem.*, XCII, 129–168.
49. Лушников А.А. и Пискунов В.Н. (1975) Класс решаемых моделей теории коагуляции. *Коллоидный журнал*, 37, с. 285–291.
50. Спудж, Дж. Л. (1983) Решения и критические времена для уравнения полидисперсной коагуляции, когда $a(x, y) = A + B(x + y) + Cxy$. *J. Phys. A: Матем. общ.*, 16, 3172–3132.
51. Хайндс, В. К. (1982) Технология аэрозолей, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
52. Аллен, М.Д. и Раабе, О.Г. (1985) Измерения коррекции скольжения сферических

53. Фукс, Н.А. (1964) Механика аэрозолей, Pergamon Press, Элсфорд,
Нью-Йорк.
54. Отто Э., Фиссан Х., Парк С.Х. и Ли, К. В. (1999) Теория логнормального распределения размеров броуновской аэрозольной коагуляции для всего диапазона размеров частиц. Часть II – Аналитическое решение с использованием ядра коагуляции Данеке. Журнал аэрозольных наук, 30, 17–34.
55. Мацукас, Т. и Фридлендер, С.К. (1991) Динамика роста аэрозольных агломератов. Журнал коллоидных и интерфейсных наук, 146, 495–506.
56. Бюссер, Б., Хайне, М.К. и Працинис, С.Э. (2009) Коагуляция высококонцентрированных аэрозолей. J. Aerosol Sci., 40, стр. 89–100.
57. Кох, В. и Фридлендер, С.К. (1990) Влияние коалесценции частиц на площадь поверхности коагулирующего аэрозоля. Дж. Colloid Interface Sci., 140, 419–427.
58. Вебер, А.П. и Фридлендер, С.К. (1997) Определение энергии активации in situ для реструктуризации нанометровых аэрозольных агломератов. J. Aerosol Sci., 28, 179–192.
59. Симада М., Сето Т. и Окуяма К. (1994) Изменение размера очень тонких агломератов серебра при спекании в нагретом потоке. Журнал химии и инженерии Японии, 27, 795–802.
60. Сюн, И., Ахтар, М.К. и Працинис, С.Э. (1993) Образование агломерированных частиц путем коагуляции и спекания. 2. Эволюция морфологии порошков диоксида титана, диоксида кремния и диоксида титана, легированного диоксидом кремния, полученных аэрозольным методом. J. Aerosol Sci., 24, 301–313.
61. Кобата А., Кусакабе К. и Морока, С. (1991) Рост и трансформация кристаллитов TiO₂ в аэрозольном реакторе. AIChE J., 37, 347–359.
63. Катцер, М., Вебер, А.П., и Каспер, Г. (2001) Кинетика столкновений и электростатическая дисперсия субмикронных фрактальных агломератов в воздухе. J. Colloid Interface Sci., 240, 67–77.
64. Шил А., Вебер А.П., Каспер Г. и Шмид Х.-Дж. (2002) Часть. Часть. Сист. Хар., 19, 410–418.
65. Цзян, Дж., Ли, М.-Х., и Бисвас, П. (2007) Модель зарядки наночастиц посредством механизмов диффузии, прямой фотоионизации и термоионизации. J. Электростат., 65, 209–220.
66. Орон, А. и Сайнфельд, Дж. (1989) Динамическое поведение заряженных аэрозолей. III. Одновременная зарядка и коагуляция. Журнал коллоидных интерфейсов, 133, 80.
67. Фукс, Н.А. (1963) О стационарном Распределение заряда на аэрозольных частицах в биполярной ионной атмосфере. Геофиз. Pura E Appl., 56, 185.
68. Вуд, М.Д. (1981) Классическое определение размера Зависимость работы выхода малых металлических сфер. Phys. Rev. Lett., 21, 623–636.
69. Майзелс, А., Джордан, Ф., и Фиссан, Х. (2002) Динамика процесса фотозарядки аэрозольных частиц. J. Appl. Phys., 91, 3377–3383.
70. Ландгребе, Д.Д. и Працинис, С.Е. (1990) Дискретно-секционная модель получения порошка посредством газохимической реакции и коагуляции аэрозоля в свободномолекулярном режиме. J. Colloid Interface Sci., 139, 315–325.
71. Чжао Х., Майзелс А., Мацукас Т. и Чжэн К. (2007) Powder Technol., 173, 38–50.
72. Вегнер К. и Працинис С.Е. (2003). Масштабирование синтеза наночастиц в диффузионно-пламенных реакторах. Химия и инженерия, 58, 4581–4589.

3

Аэрозольный синтез однослойных углеродных нанотрубок

Альберт Г. Насибулин и Сергей Д. Шандаков

3.1

Введение

3.1.1

Углеродные нанотрубки как уникальные аэрозольные частицы

Углеродные нанотрубки (УНТ) – уникальное семейство материалов, обладающих разнообразными полезными химическими и физическими свойствами [1, 2]. Было обнаружено, что УНТ, и особенно однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ), обладают исключительными механическими, термическими и электронными свойствами [1–3], которые в значительной степени определяются их хиральностью. Краткое описание физических свойств одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) и материалов на их основе представлено в таблице 3.1. Одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) – самый прочный из известных материалов, обладающий исключительно высоким модулем упругости Юнга и прочностью на разрыв [4, 5]. Теплопроводность и электропроводность демонстрируют исключительно высокие значения. Нанотрубки в полимерной матрице значительно улучшают термические и механические свойства материала матрицы [6]. Учитывая очень высокую плотность тока, которую трубки могут выдерживать без разрушения, до 10^9 А/см², одностенные углеродные нанотрубки считаются идеальным материалом для замены меди и алюминия в интегральных схемах. Полупроводниковые ОУНТ обладают электрическими свойствами, превосходящими свойства любых известных полупроводников. Подвижность дырок в ОУНТ выше, чем в кремниевых металл-оксид-полупроводниковых полевых транзисторах (FET) и сравнима с плоскостной подвижностью графена [7]. Применение ОУНТ в микроэлектронике не ограничивается использованием отдельных УНТ. Субмонослойные случайные сети или выровненные массивы ОУНТ могут вести себя как тонкопленочный полупроводник с подвижностью заряда до 2500 см²/В·с [8]. Очевидным преимуществом использования УНТ в электронике является возможность создания гибких и прозрачных компонентов [8, 9].

Благодаря высокой удельной поверхности и развитой микропористой структуре материалы на основе УНТ могут широко применяться в качестве фильтров, электродов, эффективных адсорбентов и абсорбентов и т. д. [10].

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают очень интересной молекулярной структурой. Однослойную УНТ можно схематично создать, свернув в цилиндр один слой графена, состоящий из атомов углерода, упакованных в сотовую кристаллическую решетку (рис. 3.1). В зависимости от

Модуль упругости Юнга	300–1470 ГПа (по сравнению с 200 ГПа для высокопрочной стали)	[4]
Предел прочности	30–200 ГПа (по сравнению с 1–2 ГПа для высокопрочная сталь)	[4, 5]
Теплопроводность вдоль трубки	6600 Вт/м·К (вдвое выше, чем у алмаза) 3 × 10 ⁶ см	[11]
Электрическое сопротивление металлических УНТ	при 300 К (по сравнению с 2,82 × 10 ⁶ см для Al и 1,72 × 10 ⁶ см для Cu)	[12, 13]
Максимальная плотность тока (без разрушения)	109 А/см ² при теоретическом пределе 1013 А/см ² (по сравнению с 107 А/см ² для медной проволоки диаметром 100 нм)	[14–16]
Подвижности дырок и электронов	(2–6) × 10 ⁴ см ² /В с (по сравнению с 450 и 1400 см ² /В с для Si при 300 К)	[17, 18]
Материалы из ОУНТ		
Микропористые структуры	Диаметр пор: 0,7– 2 нм	
Удельная площадь поверхности	1300 м ² /г для закрытых УНТ; >2000 м ² /г для открытых УНТ	[10]
Модуль Юнга композитов	2,5 ГПа для ОУНТ–поли(ε-капролактон) композит (по сравнению с 0,38 ГПа для чистого полимера)	[8]
Композитное электрическое сопротивление	10 ⁶ см при 300 К (по сравнению с 10 ¹⁵ см для чистого полимера)	[19, 20]
Теплопроводность композита	10 Вт/м·К (по сравнению с 0,1–1 Вт/м·К для чистых полимеров)	[19]

Методом прокатки можно получать структуры УНТ с различной спиральностью: ахиральные (зигзагообразные и кресельные) или хиральные (рис. 3.2). Нанотрубки типа зигзаг и кресло соответствуют углам хиральности 0 и 30 соответственно. Существует простое правило для индексов хиральности (n, m), которое позволяет предсказать электронные свойства ОУНТ: если индексы равны (n = m), то трубка имеет структуру кресла и обладает металлическими свойствами; если (n – m)/3 дает целое значение, то УНТ полуметаллическая; в противном случае она полупроводниковая, с шириной запрещенной зоны $E_g = 0,9/D$ эВ, где D — диаметр трубки в нанометрах [7].

Аэрозольный метод — наиболее распространённый способ получения УНТ. Все методы синтеза можно разделить по типу атомизации углерода на физические и химические. Физический метод связан с высоким подводом энергии к источнику углерода (графиту или саже) посредством дугового разряда,

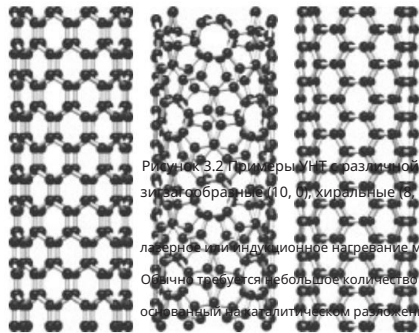
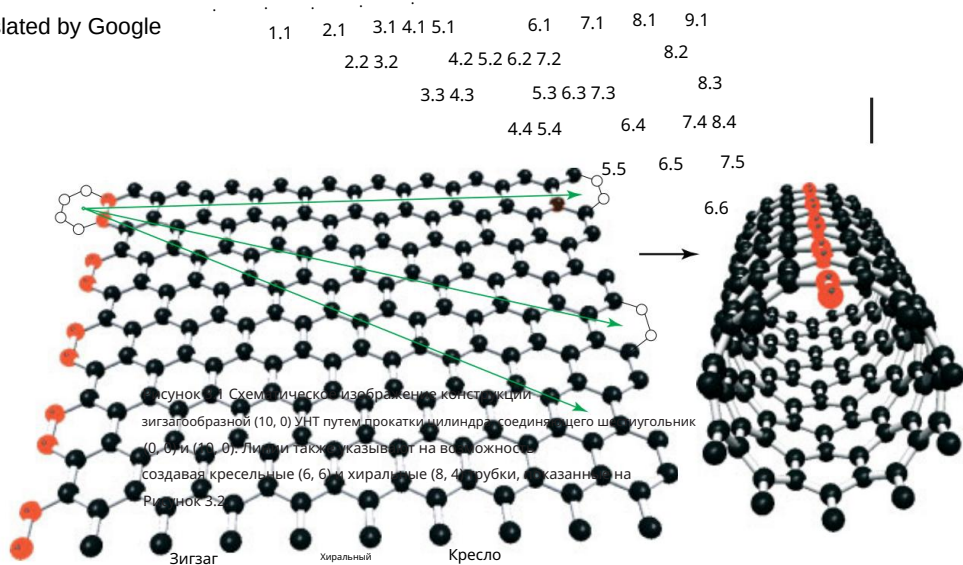


Рисунок 3.2 Примеры УНТ различной хиральностью: зигзагообразные (10, 0), хиральные (8, 4) и кресельные (6, 6).

лазерное или индукционное нагревание методом испарения [21–23]. Для синтеза одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) обычно требуется небольшое количество металлического катализатора. Химическое производство основанное на каталитическом разложении углеродсодержащих прекурсоров. Очевидный Преимуществом этого метода является возможность получения УНТ при относительно низких температурах.

температуры. Методы синтеза можно разделить на методы с использованием субстрата

химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [24–26] и аэрозоль без подложки (свободно плавающий

(катализатора) химического осаждения из газовой фазы [27–30]. В процессе химического осаждения из газовой фазы с использованием подложки предшественник углерода

Разложение и образование УНТ происходит на поверхности частиц катализатора, которые

закреплены на субстрате. Субстраты могут быть распылены. В свободно плавающем состоянии

Метод химического осаждения из газовой фазы без катализатора или аэрозоля, весь процесс происходит в

В газовой фазе или на поверхности частиц катализатора, взвешенных в газе. В качестве катализатора

обычно используются переходные металлы, такие как Fe, Co или Ni.

Интенсивные исследования углеродных нанотрубок (УНТ) были начаты в 1991 году Сумио Иидзимой после его знаменитой публикации [31], в которой он продемонстрировал чёткие структуры двухслойных и многослойных УНТ. Однослойные УНТ были независимо открыты Иидзимой и Ичихаши [32] и Бетюном и др. [21] в 1993 году. Тем не менее, исследования УНТ (углеродных нитей или волокон) проводились за много лет до описанных событий. Самая ранняя статья, которую удалось найти авторам, связанная с синтезом и наблюдением трубчатых углеродных структур диаметром около 100 нм, была опубликована в 1946 году Уотсоном и Кауфманном [33]. Они исследовали купрен, продукт полимеризации C_2H_2 на тонкодисперсном катализаторе из оксида меди при температуре ниже 300 °C.

Купрен, химическая формула которого может быть представлена как C_xH_y , вероятно, был промежуточным продуктом между углеродным предшественником и УНТ. В 1952 году Радускевич и Лукьянович опубликовали первые чёткие изображения УНТ толщиной 30–50 нм, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) [34]. В 1960 году Бэкон исследовал рост, структуру и свойства спиральных графитовых нитевидных кристаллов, выращенных в дуговом разряде [35].

В 1975 году Бейкер и др. завершили серию своих исследований описанием первого механизма роста УНТ, изучая разложение углеводородов на частицах Pt-Fe [36]. Оберлин и др. получили полые углеродные волокна диаметром менее 10 нм (предположительно однослойные или двухслойные УНТ), используя технику аэрозольного роста [37, 38]. Кристаллографическая связь между частицами катализатора (FeCo и FeNi) и выращенными углеродными нановолокнами была исследована в 1981 году [39]. В том же году группа советских ученых сообщила о результатах наблюдений в просвечивающем электронном микроскопе продукта диспропорционирования оксида углерода (CO) на железном катализаторе и предложила первую модель хиральности УНТ [40]. В 1984 году Тиббетс попытался ответить на вопрос «Почему углеродные нити имеют трубчатую форму?». Он рассмотрел изменение энергии в процессе роста нити и объяснил образование трубчатой структуры минимизацией свободной энергии [41]. Дальнейшие исследования роста [42] и применения [43] УНТ и нитей продолжались с перерывами вплоть до бурного развития исследований УНТ.

Широкий интерес к УНТ был вызван их разнообразными полезными свойствами, которые обеспечили разнообразные применения во многих областях, таких как эмиссионные технологии, наноэлектроника, сверхпрочные волокна, композитные материалы, катализаторы, молекулярные провода, соломинки, шестерни, переключатели, фотонные материалы и так далее. Считается, что в самом ближайшем будущем, когда этот материал сможет поставляться в промышленных масштабах, будет предложено много новых применений для УНТ. До сих пор обычное использование УНТ было ограничено их очень высокой ценой [44]. В настоящее время цена на очищенные ОУНТ остается довольно высокой для многих массовых применений (40 долларов США/г от Kunming Guorui Nanotechnologies Co., Китай). Для значительного снижения стоимости и обеспечения удовлетворительных объемов необходима разработка доступных методов массового производства УНТ. Существующие методы были успешно использованы для синтеза этих материалов в лабораторных масштабах, и лишь немногие методы позволяют производить ОУНТ в граммовых количествах.

Первый успех в получении значительных количеств одностенных углеродных нанотрубок был достигнут Бетюном и его коллегами в 1993 году методом дугового разряда [21]. Они использовали графитированный углерод.

мишень помещали в печь [13]. Позже та же группа разработала другой метод, названный процессом HiPco [45], который будет обсуждаться позже. В 2000 году группа под руководством Д. Э. Резаско из Университета Оклахомы разработала метод CoMoCat, использующий частицы кремнезема, пропитанные Co и Mo, в атмосфере CO в реакторе с псевдооживленным слоем [46], коммерциализированном компанией SouthWest Nanotechnologies, Inc. Один из успешных подходов к высокопроизводительному синтезу основан на сжигании прекурсоров углеводород-кислород-катализатор. Этот метод широко применялся различными группами для синтеза ОУНТ [23, 47–50]. Канадская группа из Университета Шербрука недавно разработала крупномасштабную систему для синтеза ОУНТ с использованием технологии индукционной термической плазмы [23]. Метод основан на прямом испарении смесей технического углерода и металлического катализатора в высокочастотной плазменной горелке, достигающей экстремально высокой температуры ($\sim 15\,000\text{ K}$). Образцы одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) чистотой 40% (масс.) могут синтезироваться непрерывно с производительностью 100 г/ч.

Анализируя различные методы синтеза ОУНТ, мы считаем, что методы химического осаждения из газовой фазы без использования аэрозолей имеют много преимуществ по сравнению с другими методами. Методы дугового разряда и лазерной абляции основаны на испарении углерода из твердых источников при температуре 3000–4000 °C и, следовательно, являются очень энергоёмкими. Кроме того, нанотрубки, синтезированные методом испарения углерода, имеют спутанную форму, которую трудно распутать и очистить. Методы химического осаждения из газовой фазы работают при существенно низких температурах (около 600–1000 °C). С точки зрения промышленной точки зрения, для многих применений желательно производить и/или непосредственно осаждать УНТ на требуемые подложки, чтобы избежать трудоемких стадий очистки УНТ от катализатора и носителя, процессов диспергирования и осаждения. Поэтому метод аэрозольного осаждения из газовой фазы, позволяющий производить высококачественные чистые ОУНТ, является более предпочтительным. Дополнительными преимуществами метода аэрозольного осаждения из газовой фазы являются возможности оперативного контроля качества УНТ и разделения индивидуальных и связанных УНТ. Непрерывный процесс химического осаждения из газовой фазы является одним из наиболее перспективных и мощных методов высокопроизводительного синтеза в контролируемых условиях.

В этой главе мы ограничились рассмотрением только однослойных углеродных нанотрубок (SWCNT), полученных методом химического осаждения из газовой фазы без аэрозольного носителя. Хотя практически все методы синтеза (за исключением химического осаждения из газовой фазы с нанесенным на подложку носителем) используют аэрозольные катализаторы и УНТ, исследованиям однослойных углеродных нанотрубок в газовой фазе до сих пор уделялось мало внимания. Практически все методы сводятся к синтезу УНТ и изучению продуктов. Изменение концентрации УНТ и диаметра аэрозольных частиц в газовой фазе в процессе роста обсуждалось крайне редко. Первые реакторы, позволившие осуществлять контролируемый рост без использования аэрозоля, а затем исследовать УНТ как аэрозольные объекты, были построены в 2002–2003 годах в группе NanoMaterials (Хельсинкский технологический университет). В данной главе будут подробно описаны два метода синтеза для контролируемого получения ОУНТ: генератор с нагретой проволокой (HWG) [29] и метод на основе ферроцена [30].

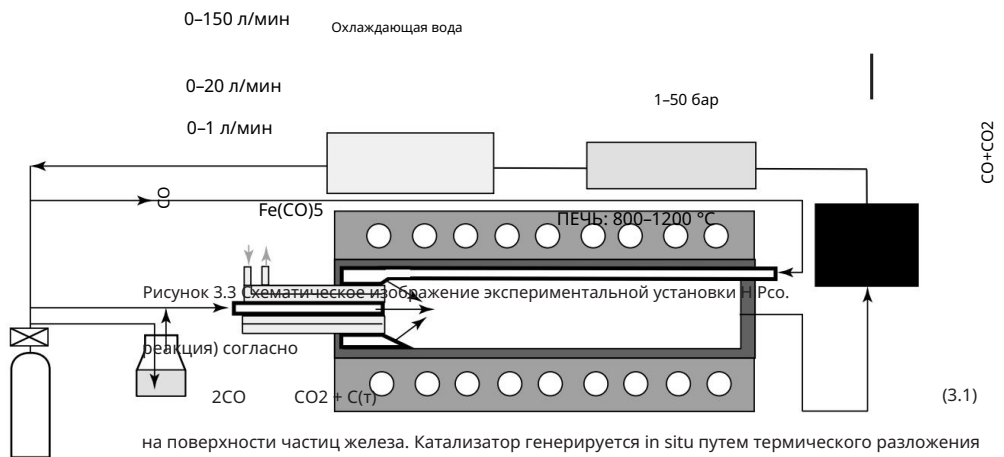
Многие группы успешно использовали метод химического осаждения из газовой фазы без аэрозоля для лабораторного синтеза одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT). Один из наиболее распространённых способов получения SWCNT основан на термическом разложении ферроцена (обычно вместе с тиофеном), растворённого в различных источниках углерода. Прототип реактора был создан и использовался для выращивания углеродных волокон в 1980-х годах Эндо [43]. Метод непрерывного химического осаждения из газовой фазы без аэрозоля, в котором SWCNT представляют собой C, Выращивание одностенных углеродных нанотрубок из смеси бензола, ферроцена и тиофена при температуре 1200 °C было разработано в 1998 году Ченгом и др. [51]. Рао и его коллеги [52] и Блад и др. [28] получили одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) путем пиролиза C₂H₂ и CH₄ соответственно в диапазоне температур 800–1200 °C. Группа Иидзимы в Японском национальном институте передовой промышленной науки и технологий активно работала над выращиванием одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) с использованием других различных ароматических углеводородов [53]. Недавно был описан простой метод, основанный на распылительном пиролизе ферроцена, растворенного в спиртах [54]. Аналогичный метод был использован группой под руководством А. Уиндла из Кембриджского университета для прядения волокон из однослойных, двухслойных и многослойных УНТ [55]. Синтез макроскопических количеств ОУНТ из смеси ферроцена, серы и ацетилена был осуществлен Се Сышенем и его коллегами из Института физики Китайской академии наук [56].

Во многих случаях основным ограничением применения одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) является наличие примесей. Как правило, в готовом виде SWCNT содержатся нежелательные побочные продукты в виде частиц сажи, аморфного углерода или неиспользованного катализатора. Очистка УНТ очень дорогая, а иногда и такая же дорогая, как и производство трубок. Количество нежелательных продуктов можно уменьшить за счёт правильного выбора условий эксперимента и прекурсоров. В частности, неграфитовых углеродных примесей можно избежать, используя СО в качестве источника углерода, который, как известно, распадается только на поверхности катализатора. Здесь будут кратко описаны три экспериментальных метода, основанных на СО и использующих различные источники катализаторов: пентакарбонил железа (процесс HiPco) [45], ферроцен [28] и пересыщенные пары железа в методе HWG [29]. Для демонстрации аэрозольных методов синтеза ОУНТ, онлайн-мониторинга продуктов ОУНТ, газофазного разделения продуктов и исследования механизма роста ОУНТ будут рассмотрены только реакторы на основе ферроцена и HWG.

3.2.1

Процесс HiPco

Процесс HiPco (высокое давление СО) был разработан Николаевым и его коллегами в Университете Райса в 1999 году [57]. В настоящее время этот метод широко используется для выращивания больших объемов одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT). HiPco основан на диспропорционировании СО (Будуа



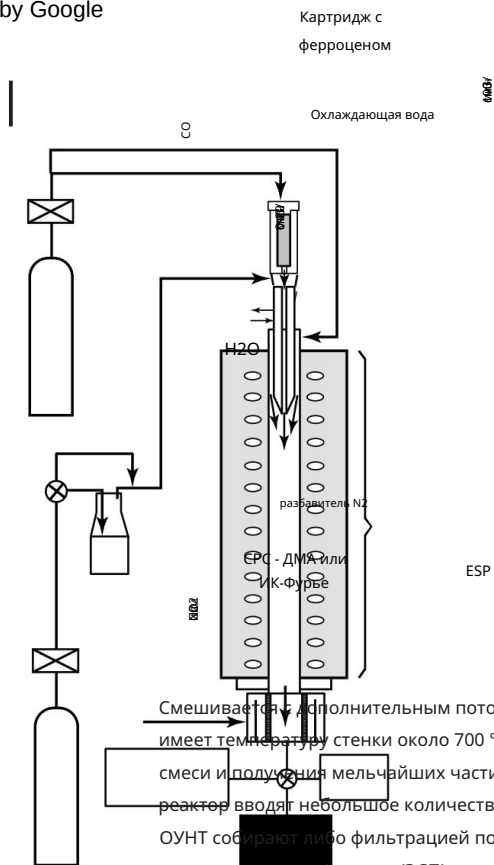
на поверхности частиц железа. Катализатор генерируется in situ путем термического разложения пентакарбонила железа (Fe(CO)₅) в реакторе, нагретом до 100 °C. Процесс HiPco протекает при 1000-1200 высоком давлении CO (до 50 бар), что значительно увеличивает скорость диспропорционирования CO и, следовательно, выход одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT).

Схема реактора HiPco представлена на рисунке 3.3. Поток холодного пара Fe(CO)₅, содержащего CO, вводится в реактор через сопло и турбулентно смешивается с горячим потоком CO. Полученные SWCNT собираются путем фильтрации газового потока. Газообразный продукт, CO₂, удаляется путем пропускания потока через молекулярные сита. Газообразный CO очищается, сжимается и вводится в реактор. Рециркуляция необходима из-за очень низкой конверсии CO — обычно мольная доля CO₂ на выходе из реактора не превышает 0,005%. Процесс HiPco позволяет получать материал SWCNT с чистотой до 97% со скоростью около 500 мг/ч [58]. Недавно процесс HiPco был применен для получения SWCNT путем термического разложения паров ферроцена без дополнительных источников углерода [59].

3.2.2

Метод на основе ферроцена

Метод на основе ферроцена также основан на каталитической реакции диспропорционирования CO (3.1). Основными отличиями этого метода от процесса HiPco являются источник прекурсора катализатора, давление окружающей среды и ламинарный поток в реакторе. Использование ферроцена в качестве прекурсора катализатора позволяет получать высококачественные одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) в диапазоне температур 600-1150 °C [30]. Ферроцен испаряется при комнатной температуре путем пропускания CO (с расходом 300 см³/мин) через картридж, заполненный порошком ферроцена (рис. 3.4). Затем поток, содержащий пары ферроцена (0,8 Па), вводится в высокотемпературную зону керамического трубчатого реактора (внутренний диаметр 22 мм) через водоохлаждаемый зонд и



Смешивается с дополнительным потоком CO (100 см³/мин). Выход водоохлаждаемого зонда имеет температуру стенки около 700 °C, что необходимо для быстрого нагрева парогазовой смеси и получения мельчайших частиц катализатора. Для повышения выхода обычно в реактор вводят небольшое количество водяного пара (около 50 ppm) или CO₂ (около 600 ppm). ОУНТ собирают либо фильтрацией потока для макроскопических исследований, либо с помощью электрофильтра (ЭСП) для наблюдения с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) или сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Распределение аэрозольных частиц УНТ можно измерить с помощью системы, включающей дифференциальный анализатор подвижности и конденсационный счетчик частиц. Газообразный состав продуктов измеряют с помощью системы инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКФС).

Рамановские измерения и наблюдения в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) выявили высокочистые одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ). В качестве примера, на рисунке 3.5 представлены рамановские измерения, проведенные с использованием лазеров с длиной волны возбуждения 633 и 488 нм для образца, собранного при температуре 800 °C. Наличие радиальной дыхательной моды (RBM) в области низких частот (100–200 см⁻¹) и интенсивная G-полоса (с пиком при 1592 см⁻¹) в полученном спектре комбинационного рассеяния (КР) указывают на образование ОУНТ. Характерной особенностью полученного спектра является слабая D-полоса (около 1300 см⁻¹), что указывает на низкую долю неупорядоченного углерода в продукте. В зависимости от условий эксперимента диаметр УНТ, полученных данным методом, может варьироваться от 1,1 до 2,0 нм.

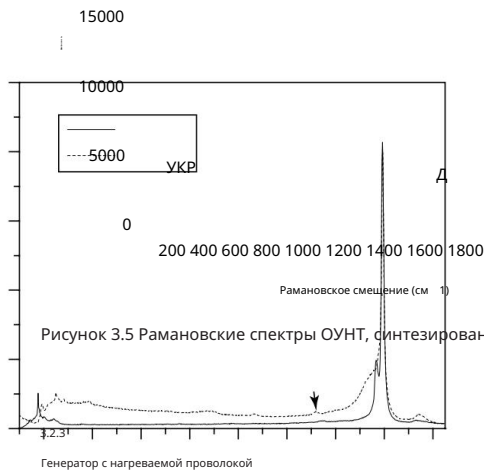
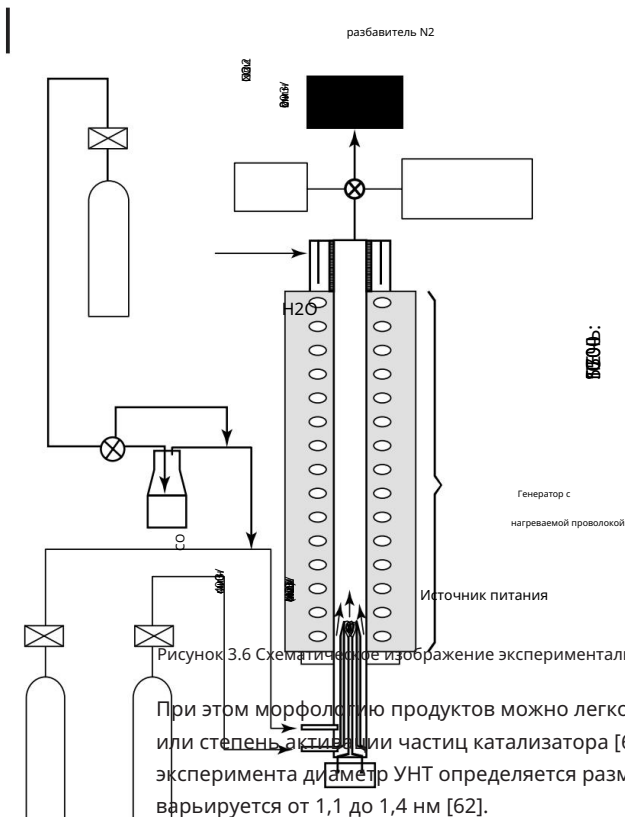


Рисунок 3.5 Рамановские спектры ОУНТ, синтезированных в реакторе на основе ферроцена.

Метод HWG (Help Wang) – оригинальный метод, разработанный в NanoMaterials Group (Хельсинкский технологический университет) для роста одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) [29] и многослойных углеродных нанотрубок (CNT) [60]. Этот метод основан на введении в реактор предварительно приготовленных частиц катализатора и их смешивании с источником углерода. В качестве реактора с ламинарным потоком используется керамическая трубка внутренним диаметром 22 мм, вставленная в печь (рис. 3.6). HWG, представляющая собой тонкую железную проволоку (диаметром 0,25 мм), нагреваемую электрическим током, помещалась внутрь керамической трубки (с внешним и внутренним диаметрами 13 и 9 мм), вставленной в реактор для поддержания инертных условий для формирования частиц катализатора. Выходное отверстие трубы С. Частицы железа HWG располагались в месте с температурой стенки около 400°C. Газ, полученный в трубе HWG, подавался в смеси N₂/H₂ (или Ar/H₂) с мольным соотношением компонентов 93/7 при расходе 400 см³/мин и смешивался с внешним потоком CO с расходом 400 см³/мин. Внутри реактора, помимо реакции Будуара (3.1), протекает следующая реакция гидрирования CO:



После реактора использовался пористый трубчатый разбавитель (12 л/мин) для уменьшения агрегации УНТ и предотвращения осаждения продукта на стенках за счет термофореза и диффузии. Реактор работает при атмосферном давлении. Среднее время пребывания внутри реактора составляет около 2–3 с. Для поддержания условий формирования ОУНТ можно добавлять небольшое количество травителей, таких как водяной пар или диоксид углерода [61]. Важной характеристикой этого процесса является эффективность использования каталитического материала. Практически все частицы катализатора инициируют рост УНТ. Концентрация выращенных УНТ в реакторе



При этом морфологию продуктов можно легко варьировать, изменяя концентрацию или степень активации частиц катализатора [60]. В зависимости от условий эксперимента диаметр УНТ определяется размером частиц катализатора и варьируется от 1,1 до 1,4 нм [62].

3.3

Контроль и оптимизация синтеза аэрозолей

3.3.1

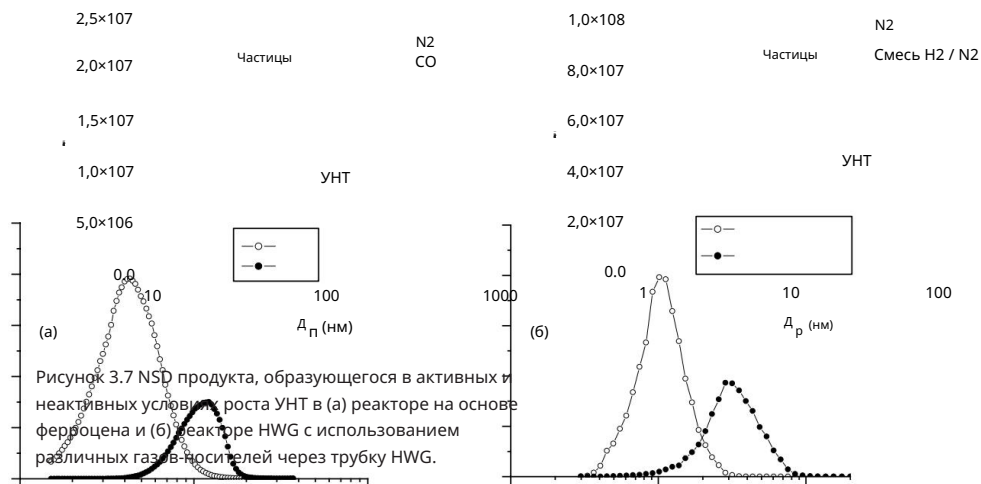
Онлайн-мониторинг синтеза УНТ

Несмотря на прогресс в синтезе УНТ, их обнаружение обычно осуществлялось только методами СЭМ, ТЭМ или спектроскопии (например, рамановской, фотолюминесценции или оптического поглощения). Эти методы, как правило, требуют дополнительных трудозатрат, времени и ресурсов и не обеспечивают прямой обратной связи с процессом синтеза. Для получения оперативной информации об условиях работы реактора была адаптирована технология дифференциального анализа подвижности (DMA) [63].

Определение заряженных аэрозольных частиц по их электрической подвижности в электрическом поле [64]. Частицы с заданной электрической подвижностью после ДМА вводятся в конденсационный счетчик частиц (КЧ) для измерения концентрации. Сканирование напряжения (обычно подаваемого на внутренний электрод) позволяет изменять выбранный размер частиц в диапазоне, регулируемом скоростью потока оболочки ДМА, напряжением и геометрией.

На рисунке 3.7 показан пример распределения NSD продукта, выходящего из реактора, в условиях, когда продукт состоит либо из неактивных частиц катализатора, либо из пучков одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT). Видна четкая разница в распределении NSD как в реакторах на основе ферроцена, так и в реакторах с HWG. Общая концентрация аэрозоля При изменении параметров реактора от неактивных к активным условиям роста ОУНТ скорость роста падает примерно в два-три раза, а средний геометрический диаметр смещается в сторону больших значений. Этот метод, работающий в режиме реального времени, значительно облегчает проведение экспериментальных работ, особенно при настройке параметров для поиска подходящих условий роста ОУНТ. Следует отметить, что средние геометрические диаметры, соответствующие условиям роста УНТ в реакторах с ферроценом и HWG (100 и 35 нм соответственно), определяются геометрией продукта (обычно жгутов) и не дают прямой информации о длине и диаметре полученных ОУНТ.

Описание теоретического подхода к подвижности несферических частиц в электрическом поле представлено в [63]. Корреляция между величиной электрической подвижности, измеренной с помощью ДМА, и физическим размером объектов с высоким соотношением сторон, таких как многослойные УНТ и нанопроволоки, рассматривалась в [65].



В идеале даже одной ОУНТ с определенной хиральностью, размещенной в определенном месте, достаточно для многих приложений, таких как полевые транзисторы, устройства памяти, квантовые провода или схемы логических вентилях. Поэтому методы контролируемого синтеза отдельных УНТ крайне желательны. Однако это все еще сложная задача, поскольку УНТ имеют тенденцию к спонтанному объединению, и, как следствие, большинство методов синтеза УНТ производят связанные трубки. Для расслоения пучков требуются дополнительные этапы функционализации УНТ, ультразвуковой обработки и осаждения. Изолированные и отдельные УНТ могут быть синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы подложки. Тем не менее, требование использования высоких температур роста С) неизбежно (от 400 до 1000 ограничивает использование термочувствительных материалов подложки и простую интеграцию УНТ в нанoeлектронные устройства.

Разработан одностадийный процесс газозофазного CVD-синтеза, разделения *in situ* и осаждения отдельных ОУНТ на широкий спектр подложек при температуре окружающей среды. Этот подход основан на спонтанной зарядке УНТ во время их связывания в газовой фазе [66, 67]. Заряженные УНТ удалялись из газа путем пропускания их через электростатический фильтр (ЭСФ). Было обнаружено, что оставшаяся незаряженная фракция состоит из отдельных УНТ, в то время как отфильтрованная заряженная фракция УНТ была объединена в пучки. Сбор отдельных УНТ может быть реализован методом термофореза или с использованием коронного зарядного устройства (ЭСП). Это открывает новые возможности для прямой интеграции отдельных УНТ в молекулярную электронику на основе как традиционных окисленных кремниевых подложек, так и термочувствительных материалов, например, для гибкой электроники.

3.3.3

Контроль свойств УНТ и производство наночастиц

Первоначальные экспериментальные исследования выявили нестабильное производство УНТ в реакторах на основе HWG и ферроцена. Анализ экспериментальных данных показал, что трудности связаны с состоянием стенок реактора. Было установлено, что для обеспечения стабильного синтеза УНТ стенки должны быть насыщены материалом катализатора. Практически это можно было осуществить либо нанесением частиц катализатора на стенки реактора, либо просто используя реакторную трубку из материала катализатора. Дальнейшие исследования выявили необходимость присутствия небольших количеств травителей (паров CO₂ или H₂O) для успешного синтеза УНТ [61, 68].

Изменяя концентрацию паров H₂O или CO₂, вводимых в реактор с УНТ, были синтезированы ОУНТ, покрытые ковалентно связанными фуллеренами. Этот материал был назван «углеродными нанопочками», поскольку фуллерены на поверхности ОУНТ напоминали почки на ветке [69]. Введение H₂O и CO₂ в ферроценовый реактор показало, что оптимальный реагент

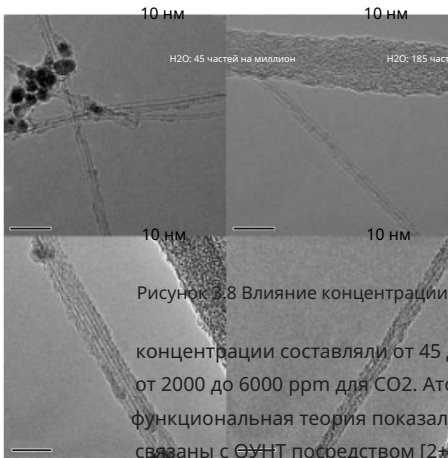
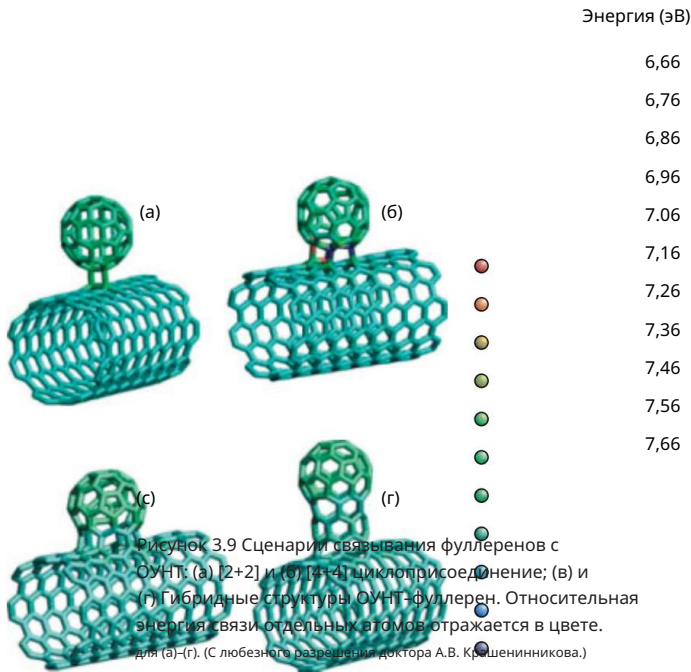


Рисунок 3.8 Влияние концентрации водяного пара в реакторе ферроцена при 1000 °C.

концентрации составляли от 45 до 245 ppm для H₂O (см. рисунок 3.8) и от 2000 до 6000 ppm для CO₂. Атомистические расчёты, основанные на плотности функциональная теория показала возможность существования фуллеренов ковалентно связаны с ОУНТ посредством [2+2] и [4+4] циклоприсоединения, а также образования гибридных структур одночастичных ОУНТ-фуллерен (рис. 3.9). Нанопочки обладают



изогнутые фуллерены и инертные, но тепло- и электропроводящие УНТ были. Было показано, что они демонстрируют улучшенные свойства полевой эмиссии холодных электронов [69]. Кроме того, более высокая реакционная способность из-за присутствия фуллеренов открывает новые возможности для функционализации одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT). Более того, прикрепленные молекулы фуллерена могут быть использованы в качестве молекулярных якорей для предотвращения проскальзывания одностенных углеродных нанотрубок в композитах. к переносу заряда между ОУНТ и функциональными фуллеренами, как Электрические и оптические свойства материала можно настраивать.

3.4

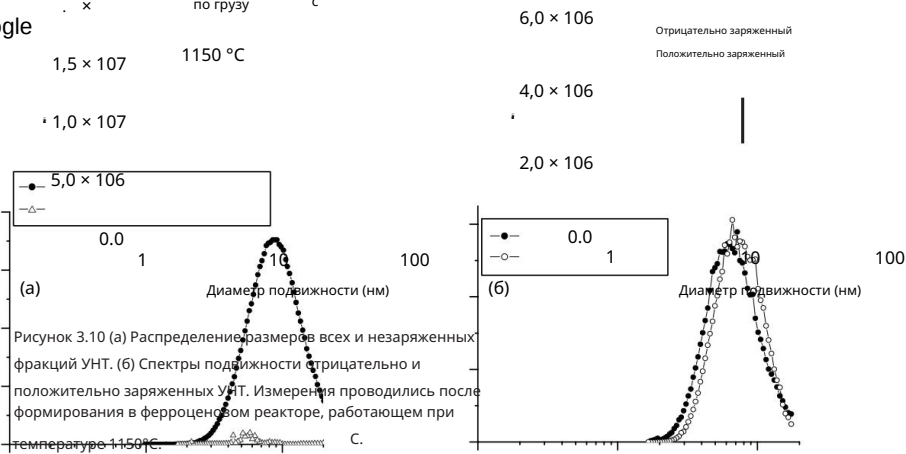
Механизмы объединения и роста углеродных нанотрубок

3.4.1

Пакетная зарядка

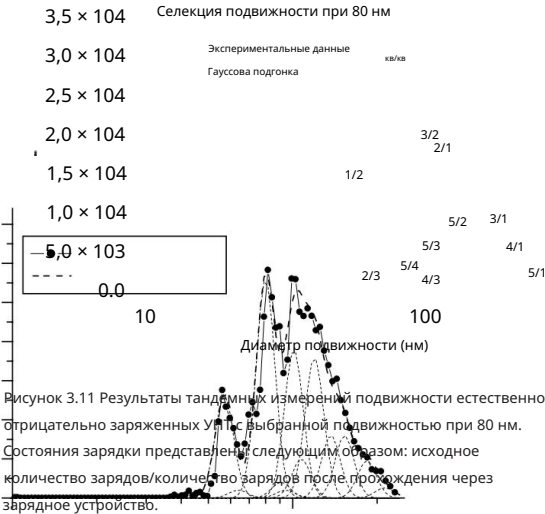
Обычно для измерений ДМА используется радиоактивное двухполюсное зарядное устройство. для искусственной зарядки аэрозольных частиц. Было обнаружено, что УНТ синтезированные в системах ферроцена и HWG, имели естественный заряд. Измерения размеров подвижности аэрозоля были представлены двумя различными способами: как Распределения размеров и подвижности измерялись путем пропускания потока, содержащего аэрозоль, через радиоактивный заряд, а затем через типичный Для расчета реальной концентрации аэрозоля была проведена процедура инверсии, предполагая равновесную зарядку в зарядном устройстве [70]. Спектры, в которых концентрация естественно заряженного аэрозоля не подвергалась процедуре инверсии. были получены без зарядного устройства. Диаметр подвижности, D , был рассчитан в предположении сферической формы и единичного заряда аэрозольных частиц на основе Уравнение Милликена [71].

Измерения распределения размеров аэрозолей заряженных и незаряженных УНТ показали, что в зависимости от концентрации УНТ в реакторе HWG, Определенная доля УНТ заряжена. Чем выше общая концентрация, тем выше доля заряженных УНТ [67]. Трубки, полученные в ферроцене Реакторы были практически полностью загружены из-за более высокой концентрации УНТ. Фракция заряженных УНТ определялась на основе измерений подвижности размера ДМА с использованием зарядного устройства 85Kv. Электрически нейтральный и все (нейтральные и заряженные) аэрозоли УНТ измерялись после ESF, где потенциал был или не был, соответственно, Концентрация заряженных УНТ составила 92% при 800 °C, 99% в 1000 °C, и 98% при 1150 °C. Пример НСД и спектров, полученных после реактор в 1150 °C показан на рисунке 3.10. Было обнаружено, что УНТ заряжены Как положительно, так и отрицательно. При температуре 800°C Концентрация отрицательно заряженных ионов было примерно в шесть раз больше, чем положительно заряженных УНТ. Повышение температуры реактора до 1000 °C привело к увеличению доли положительно заряженных УНТ: разница уменьшилась до 2 раз. При 1150 °C спектры как отрицательной, так и положительной полярности были очень похожи.



Для определения степени заряда естественно заряженных УНТ в экспериментах с аэрозолями использовались два различных ДМА [72]. Результаты подгонки гауссовой функции для УНТ с подвижностью 80 нм показали, что УНТ обладали от одного до пяти элементарных зарядов (рис. 3.11), что указывает на неравновесную зарядку УНТ.

Чтобы изучить природу ионов, которые испускаются из УНТ и, таким образом, отвечают за ионизацию УНТ, были проведены измерения времени пролета методом лазерной десорбционной ионизации (LDI-TOF) образцов УНТ. Было обнаружено, что углеродсодержащие ионы ($C_6OH_3^+$, $C_7O_2H_3^+$ и $C_9O_2H_9^+$) ответственны за отрицательный заряд УНТ. Положительный заряд возникает вследствие эмиссии электронов. Пучок может заряжаться за счёт эмиссии электронов.



к общему снижению энергии до 0,95 эВ/нм. Учитывая, что средняя длина наших пучков превышает 100 нм, ожидается, что их объединение приведёт к очень высокому выделению энергии.

3.4.2

Механизм роста

Механизм роста УНТ обычно исследуется *ex situ*, изучая продукты, полученные в различных экспериментальных условиях. Другой подход к изучению механизма образования ОУНТ, легко реализуемый в аэрозольной технике, заключается в отборе проб *in situ* из различных участков реактора [68, 73]. Это позволяет отслеживать изменения морфологии продукта, его состояния, химического состава частиц катализатора и длины УНТ [73].

Для отбора проб *in situ* в реактор быстро вводился стержень из нержавеющей стали с закрепленной сверху сеткой для просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) и удерживался в неподвижном положении в течение 30 с. Продукт собирался благодаря термофоретическим силам между горячей атмосферой реактора и холодным стержнем для отбора проб. Образцы аэрозольного продукта отбирались из различных точек внутри реактора. Многократные измерения, выполненные с использованием изображений, полученных с помощью ПЭМ, позволили определить среднюю длину одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в различных местах реактора. На основе длины УНТ, температуры и времени пребывания в реакторе была рассчитана средняя скорость роста ОУНТ. Расчеты показали, что скорость роста УНТ варьировалась от 0,67 до 2,7 мкм/с при изменении температуры от 804 до 915 °С. Энергия активации составила $E_a = 134$ кДж/моль, что близко к значениям, приведенным в литературе для многослойных УНТ, и может быть объяснена энергией активации диффузии атомов углерода в твердом железе с концентрацией углерода 0,1–1 масс.% [73].

Несмотря на то, что частицы катализатора очень малы, тот факт, что они находятся в твердом состоянии, состояние можно подтвердить расчетами на основе уравнения Кельвина:

$$T_m = T_0 \exp \left(\frac{2\sigma_{sl}V}{rH_{fus}} \right)$$

Здесь T_m – температура плавления для данной частицы радиусом r ; T_0 – температура плавления (1535 °С); H_{fus} – скрытая теплота плавления (13,8 кДж/моль); V – объём молекулы металла, который можно рассчитать по плотности ($7,87 \times 10^3$ кг/м³); σ_{sl} – поверхностное натяжение между жидкостью и твёрдым телом (0,86 Дж/м²). Как видно из рисунка 3.12, частицы катализатора размером около 4,5 нм в диапазоне температур 804–915 °С должны находиться в твёрдом состоянии [73].

Форма частицы катализатора определяет вероятность присутствия атомов углерода на поверхности. Форма частицы не всегда идеально сферическая и может содержать не только выпуклые, но и вогнутые области, где кривизна поверхности частицы отрицательна. В целом, система принимает конфигурацию, минимизирующую поверхностную энергию. Благодаря процессу диффузии система не

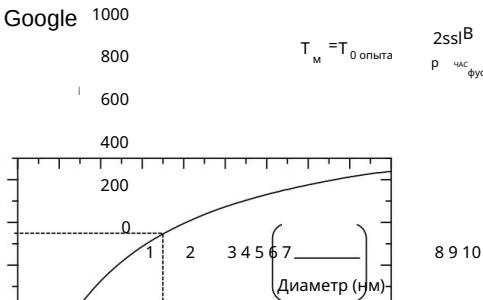


Рисунок 3.12 Влияние кривизны частиц на плавление температура и растворимость углерода в железе.

и имеет тенденцию занимать более низкий уровень потенциальной энергии. Следовательно, вероятность атомы углерода, находящиеся на поверхности с отрицательной кривизной, с тех пор становятся выше, чем углерод получит больше соседей, чем в выпуклых областях. Следовательно, избыток Углерод, растворенный в частице, может преимущественно сегрегировать в области с отрицательным зарядом. Кривизна. Наличие вогнутых областей в частицах и сегрегация Условия наблюдались во время наших исследований с помощью просвечивающего электронного микроскопа и их можно было легко увидеть во время исследований in situ с помощью просвечивающего электронного микроскопа роста УНТ [74, 75].

Результаты кинетических исследований, определившие лимитирующую стадию для УНТ (рост (диффузия углерода через твердую частицу катализатора), наблюдения в просвечивающем электронном микроскопе, и расчеты позволили нам предложить механизм зарождения УНТ и Рост (рис. 3.13). Считается, что зарождение УНТ происходит из твердого железа. Пересыщенность углеродом. Вогнутая область, где может происходить сегрегация углерода. В основном, он образуется в частице (рис. 3.13a). Углерод, выделяющийся на Поверхность образует графитовую шапку (рис. 3.13b), место зарождения УНТ. УНТ начинает формироваться расти, подавая углерод в вогнутые области, где атомы углерода находятся расходуется из-за включения в гексагональную сеть УНТ. Это приводит к созданию градиента концентрации углерода в частице, что обеспечивает непрерывный поток атомов углерода через частицы катализатора от поверхности к

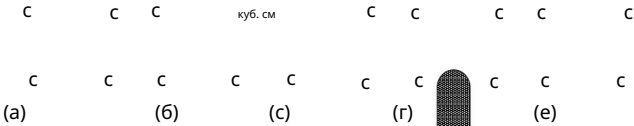
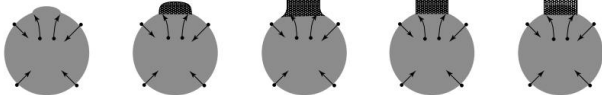


Рисунок 3.13 Схематическое изображение зародышеобразования УНТ и рост. (Предоставлено нном Анисимовым.)



Внедрённый в растущую УНТ на начальном этапе (рисунок 3.13в) ион вытягивается из неё за счёт поверхностного натяжения частицы катализатора (рисунок 3.13г). Рисунок 3.13д соответствует условиям стационарного роста УНТ. Стоит отметить, что предложенный механизм (рисунок 3.13) справедлив не только для однослойных УНТ, но и для роста многослойных УНТ, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы на подложке [74, 75].

3.5

Интеграция углеродных нанотрубок

Основным преимуществом рассматриваемых аэрозольных методов является возможность прямой интеграции УНТ в некоторые приложения без трудоёмкой очистки образца, диспергирования и последующего осаждения. Поскольку УНТ чистые, их можно использовать непосредственно в том виде, в котором они поступают из реактора. Поскольку УНТ собираются при комнатной температуре, их можно осаждать на любую подложку, включая термочувствительные полимеры. УНТ можно осаждать на нужную подложку непосредственно с помощью термофореза или электрофореза, или же их можно просто отфильтровать и затем перенести на вторичный носитель.

Сбор УНТ из газовой фазы также может осуществляться с помощью термофоретического осадителя. Термофорез – это физическое явление, при котором аэрозольные частицы под действием градиента температуры перемещаются из зон с высокой температурой в зоны с низкой [76]. Термофоретический осадитель использует электрически нагреваемую верхнюю пластину (120 °C) и охлаждаемую водой С) с нижней пластину (10 °C). Образец аэрозоля поступает через зазор между пластинами [77]. Подложки для сбора ОУНТ помещаются на холодную пластину. Сбор как нейтральных, так и электрически заряженных УНТ из газовой фазы на подложки может также осуществляться при температуре окружающей среды с использованием ЭФ «точка-пластина» (Intox Products, Нью-Мексико, США). В этом устройстве УНТ заряжаются в коронном разряде, который ионизирует газ и создает небольшой ток между двумя пластинами. Заряженные ОУНТ также могут быть собраны на подложке, к которой приложен определенный потенциал. Этот тип ЭФ представляет собой цилиндрическую камеру с внутренним горизонтально расположенным металлическим электродом, куда помещается подложка [78].

Осажденные отдельные УНТ были использованы для создания высокоэффективных полевых транзисторов. Известно, что транзисторы, изготовленные из углеродных нанотрубок, обладают очень высокой подвижностью, но обычно демонстрируют большой гистерезис [79]. Тем не менее, нежелательный гистерезис в полевых транзисторах может быть успешно использован в устройствах памяти. Ринкио и др. [80] продемонстрировали высокоэффективные элементы памяти с отношением времени включения/выключения до 10⁵, используя затворный диэлектрик нанометровой толщины, нанесенный методом атомно-слоевого осаждения.

Устройства, построенные на отдельных УНТ, позволяют изучать свойства трубок и имеют большое научное значение. Однако они

у, у.
Однако для многих приложений групповые свойства УНТ могут быть использованы.

Однородность свойств УНТ достигается путем статистического усреднения по ряду отдельных трубок, составляющих сеть. Это обеспечивает воспроизводимые электрические поведение в более крупных масштабах по сравнению с отдельными УНТ, чьи Различия в хиральности, положении и ориентации от трубки к трубке составляют основную Препятствие к изготовлению [83]. В последнее время был разработан метод изготовления высокопроизводительных Разработаны полевые транзисторы на основе одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT), осажденных из аэрозольного реактора [83]. Два Были изготовлены различные типы тонкопленочных транзисторных структур для оценки полевых транзисторов производительность пленок SWCNT: транзисторы с нижним затвором на подложках Si/SiO₂ и Транзисторы с верхним затвором на полимерных подложках. Устройства демонстрируют соотношение включенного и выключенного состояния до до 105 и полевые подвижности до 4 см²/В с.

Фильтрация, которая является самым простым способом сбора аэрозольных частиц из газовой фазы, Также может быть использован для некоторых целей. На рисунке 3.14 показаны собранные одностенные углеродные нанотрубки. из ферроценового реактора путем фильтрации ниже по потоку от реактора через 2,45 см Фильтры дисковые нитроцеллюлозные (или серебряные) диаметром (Millipore Corp., США). В зависимости от желаемой толщины пленки, время осаждения может варьироваться от нескольких секунд до нескольких часов. Простой метод термокомпрессии для интеграции одностенных углеродных нанотрубок пленки регулируемой толщины, прозрачности и проводимости в полимерные пленки были предложено в [79]. Полученные композитные пленки SWCNT-полиэтилен продемонстрировали Хорошая оптическая прозрачность и проводимость, а также высокая механическая гибкость. было обнаружено, что электропроводность пленок SWCNT может быть значительно улучшено за счет уплотнения этанолом. Тонкие пленки из одностенных углеродных нанотрубок и полиэтилена продемонстрировали превосходные свойства полевой эмиссии холодных электронов [79]. УНТ также могут быть перенесены на зеркало для синхронизации мод лазера [80] и на полиэтилентерефталат (ПЭТ) субстрат для электрохимических применений [84] или для прозрачных и гибких Электроды для замены оксида индия-олова (ITO) в плоских дисплеях. Другие материалы Устройства и компоненты на основе сетей CNT уже успешно применяются продемонстрировано, включая диоды, элементы логических схем, солнечные батареи, дисплеи и датчики.

500 100

85 35 24 6

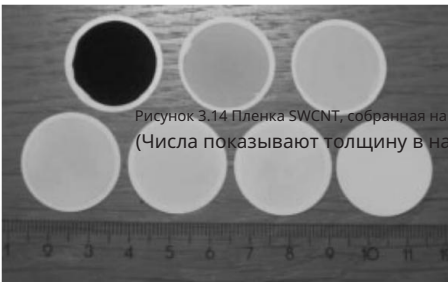


Рисунок 3.14 Пленка SWCNT, собранная на нитроцеллюлозных фильтрах.
(Числа показывают толщину в нанометрах.)

В этой главе кратко рассмотрены исследования в области углеродных нанотрубок, касающиеся их открытия, интересных свойств и применения. Представлено сравнение различных методов синтеза для лабораторного и промышленного производства. Особое внимание было уделено методу химического осаждения из газовой фазы без аэрозоля и его преимуществам в контролируемом производстве и интеграции УНТ. Были рассмотрены онлайн-мониторинг процесса производства УНТ с помощью измерений методом ДМА и разделение отдельных УНТ на основе спонтанной зарядки УНТ. Кратко обсуждена прямая интеграция УНТ, полученных аэрозольными методами, в различные приложения, особенно в высокопроизводительную гибкую электронику.

Благодарности

Мы выражаем благодарность профессору Э.И. Кауппинену, а также нынешним и бывшим членам Группы наноматериалов, а именно д-ру А. Моисале, А.С. Анисимову, д-ру Х. Цзяну, д-ру Д.П. Брауну, д-ру Д. Гонсалесу, д-ру П. Кейпо и М.Ю. Заводчиковой, которые внесли свой вклад в подготовку оригинальных статей, положенных в основу данного обзора. Мы также выражаем благодарность д-ру П. Пихице, д-ру А.В. Крашенинникову, д-ру Д. Ресаско и д-ру А.В. О. Толочко, д-р Д. Томанек, Ю. Тиан, Л. И. Насибулина и д-р И. В. Аношкин.

Работа выполнена при поддержке Академии наук Финляндии, Европейской комиссии через индивидуальную стипендию Марии Кюри (№ MIF1-CT-2005-022110) и частично Федерального агентства по науке и инновациям Российской Федерации.

Ссылки

1. Дрессельхаус, М.С., Дрессельхаус, Г. и Эклунд, П.К. (1996) Наука о фуллеренах и углеродных нанотрубках, Academic Press, Сан-Диего.
2. Райх, С., Томсен, К., и Маулш, Дж. (2004) Углеродные нанотрубки, Wiley-VCH Verlag GmbH, Вайнхайм.
3. Роткин, С.В. и Субрамони, С. (2005) Прикладная физика углеродных нанотрубок: основы теории, оптика и транспортные устройства, Springer, Берлин.
4. Ю, М.-Ф., Брэдли, С.Ф., Арепалли, С. и Руофф, Р.С. (2000) Растягивающая нагрузка канатов из однослойных углеродных нанотрубок и их механические свойства. Rev. Lett., 84, 5552–5555.
5. Лау, К.Т. и Хуэй, Д. (2002) Революционное создание новых передовых материалов – композитов на основе углеродных нанотрубок. Композиты В, 33 (4), 263–277.
6. Чаттерджи, Т., Митчелл, К.А., Хаджиев, В.Г. и Кришнамурти, Р. (2007) Иерархические композиты полимер-нанотрубка. Adv. Mater., 19, 3850–3853.
7. Макьюэн, П. Л. и Парл, Дж.-И. (2004) Электронный транспорт в однослойных углеродных нанотрубках. MRS Bull., 25, 272–275.
8. Цао, К., Ким, Х., Пимпаркар, Н., Кулкарни, Дж. П., Ван, К., Шим, М., Рой, К., Алам, М. А., и Роджерс, Дж. А. (2008) Среднемасштабные тонкопленочные интегральные схемы на основе углеродных нанотрубок на гибких пластиковых подложках. Nature, 454, 495–500.
9. Насибулин А.Г., Олликайнен А., Анисимов А.С., Браун Д.П., Пихица П.В., Холопайнен С., Пенттила Дж.С., Хелисто П., Руоколайнен Дж., Чой М. и Кауппинен Э.И. (2008) Интеграция одностенных углеродных нанотрубок в полимерные пленки путем термокомпрессии.

- Фонсека, А. и Наги, Дж. Б. (2001) в книге «Углеродные нити и нанотрубки: общее происхождение, различные области применения?» (ред. Л. П. Биро, К.А. Бернардо, Г.Г. Тиббетс и Ф. Ламбин), NATO Science Series E, Vol. 372, Kluwer Academic, Дордрехт, стр. 75–84.
11. Бербер, С., Квон, Й.-К. и Томанек, Д. (2000) Необычно высокая теплопроводность углеродных нанотрубок. *Phys. Rev. Lett.*, 84 (20), 4613–4616.
 12. Осава, Э. (ред.) (2001) Перспективы фуллереновой нанотехнологии, Kluwer Academic, Дордрехт.
 13. Тесс, А., Ли, Р., Николаев, П., Дай, Х.Дж., Пети, П., Роберт, Дж., Сюй, Ч., Ли, Ю.Х., Ким, С.Г., Ринзлер, А.Г., Кольбер, Д.Т., Скусерия, Дж.Е., Томанек, Д., Фишер, Дж.Э. и Смолли, Р.Е. (1996) Кристаллические канаты из металлических углеродных нанотрубок. *Наука*, 273, 483–487.
 14. Эббесен, Т.В., Лежец, Х.Ю., Хиура, Х., Беннетт, Дж. В., Гаеми, Х. Ф. и Тию, Т. (1996) Электропроводность отдельных углеродных нанотрубок. *Nature*, 382, 54–56.
 15. Вэй, Б.К., Вайтай, Р., и Аджаян, П.М. (2001) Надежность и токопроводящая способность углеродных нанотрубок. *Phys. Lett.*, 79, 1172–1174.
 16. Moulin, J., Woytasik, M., Grandchamp, J.-P., Dufour-Gergam, E., и Bosseboeuf, A. (2006) Высокие плотности тока в медных микрокапсулах: влияние подложки на режим отказа, в симпозиуме по проектированию, тестированию, интеграции и упаковке MEMS/MOEMS, TIMA Editions, Гренобль.
 17. Халл, Р. (ред.) (1999) Свойства кристаллов *talline Silicon*, INSPEC, Институт инженеров-электриков, Лондон, стр. 430–443. 18. (a) Тамеев, А.Р., Хименес, Л.Л., Перешивко, Л.Ю., Рыхвальский, Р.В. и Ванников, А.В. (2007) Подвижность носителей заряда в пленках композитов углерод-нанотрубка-полимер. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 61, 1152–1156; (b) Мартель, Р., Шмидт, Т., Ши, Х.Р., Хертель, Т., и Авоурис, П. (1998) 73, 2447–2449.
 19. Чой, Э.С., Брукс, Дж.С., Итон, Д.Л., Аль-Хайк, М.С., Хуссаини, М.Ю., Гарместани, Х., Ли, Д. и Даман, К. (2003) Улучшение тепловых и электрических свойств полимерных композитов с углеродными нанотрубками путем обработки магнитным полем. *J. Appl. Phys.*, 94 (9), 6034–6039.
 20. Штрамплер Р. и Глатц-Райхенбах Дж. (1999) Проводящие полимерные композиты. *Журнал электрокерамики*, 3 (4), 329–346.
 21. Бетьюн, Д.С., Кианг, СН, де Врис, М.С., Горман, Г., Савой, Р., Васкес, Дж. и Бейерс, Р. (1993) Рост углеродных нанотрубок со стенками из одного атомного слоя, катализируемый кобальтом. *Природа*, 363, 605–607.
 22. Го, Т., Николаев, П., Тесс, А., Колберт, Д.Т. и Смолли, Р.Э. (1995) Каталитический рост однослойных нанотрубок методом лазерного испарения. *Письма в журнале «Chem. Phys. Lett.»*, 243, 49–54.
 23. Ким, К. С., Кота-Санчес, Г., Кингстон, К. Т., Имрис, М., Симард, Б. и Суси, Г. (2007) Крупномасштабное производство однослойных углеродных нанотрубок с помощью индукционной термической плазмы. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, 2375–2387.
 24. Дай Х., Ринзлер А.Г., Николаев П., Тесс, А., Колберт, Д.Т. и Смолли, Р.Э. (1996) Однослойные нанотрубки, полученные с помощью металл-катализируемого диспропорционирования оксида углерода. *Письма в журнале «Chem. Phys. Lett.»*, 260, 471–475.
 25. Bachilo, SM, Balzano, L., Herrera, JE, Pompeo, F., Resasco, DE, и Weisman, RB (2003) Узкое (n,m)-распределение однослойных углеродных нанотрубок, выращенных с использованием твердого катализатора на носителе. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11186–11187.
 26. Мияучи Ю., Чиаша С., Мураками Ю., Хаяшида Ю. и Маруяма С. (2004) Флуоресцентная спектроскопия однослойных углеродных нанотрубок, синтезированных из спирта. *Письма в журнал химии и физики*, 387 (1–3), 198–203.
 27. Чжоу, З., Цы, Л., Чэнь, Х., Тан, Д., Янь, Х., Лю, Д., Лян, И., Юань, Х., Чжоу, В., Ван, Г. и Сье, С. (2003) Контролируемый рост

337–342.

28. Блад К., Фальк Л.К.Л. и Рохмунд Ф.

(2000) О росте однослойных углеродных нанотрубок и инкапсулированных металлических частиц в газовой фазе.

Прикладная физика, А, 70, 317–322.

29. Насибулин, А.Г., Мойсала, А., Браун, Д.П.,

Цзян, Х. и Кауппинен, Э.И. (2005)

Новый аэрозольный метод синтеза однослойных углеродных нанотрубок. Письма в журнале «Chem. Phys. Lett.», 402, 227–232.

30. Moisala, A., Nasibulin, AG, Brown, D., Jiang, H.,

Khriachtchev, L., and Kauppinen, EI

(2006) Синтез однослойных углеродных нанотрубок с использованием ферроцена и пентакарбонила железа в реакторе с ламинарным потоком. Chem. Eng. Sci., 61, 4393–4402.

31. Иидзима, С. (1991) Спиральные микротрубочки графитового углерода. Nature (Лондон), 354, 56.

32. Иидзама, С. и Ичихаши, Т. (1993)

Однослойные углеродные нанотрубки диаметром 1 нм. Nature, 363, 603–605.

33. Уотсон, Дж.Х.Л. и Кауфманн, К. (1946).

Исследование микрофизических свойств полимера купрена с помощью электронного микроскопа. J. Appl. Phys., 17, 996–1005.

34. Радушкевич, Л. В. и Лукьянович, В. М. (1952)

Углеродные наноструктуры для альтернативной энергетики // Журн. физ. Химия, 26 (1), 88–95.

35. Бэкон, Р. (1960) Рост, структура и свойства

графитовых нитевидных кристаллов. J. Appl. Физика, 31 (2), 283–290.

36. Бейкер, Р.Т.К. и Уэйт, Р.Дж. (1975)

Образование углеродистых отложений при разложении ацетилена, катализируемом платиной и железом. J. Catal., 37, 101–105.

37. Оберлин, А., Эндо, М., и Кояма, Т.

(1976) Наблюдения графитизированных углеродных волокон с помощью электронного микроскопа высокого разрешения. Углерод, 14, 133–135.

38. Оберлин, А., Эндо, М., и Кояма, Т.

(1976) Нитевидный рост углерода при разложении бензола. Дж. Рост кристаллов, 32, 335–349.

Каталитические частицы в нитевидном углероде:

случай простых конических частиц. J. Cryst. Рост, 55, 549–556.

40. Колесник Н.Ф., Нестеренко А.М.,

Ахматов Ю.С., Сухомлин В.И., Прилуцкий О.В. (1982) Фазовый состав и особенности строения продуктов взаимодействия NiO и Fe₂O₃ с оксидом углерода. Изв. Акад. Наук. СССР, Мет., 3, 12–17.

41. Тиббетс, Г.К. (1984) Почему углеродные нити имеют трубчатую форму? J. Cryst. Growth, 66, стр. 632–638.

42. Сакко, А., Такер, П., Чанг, Теннесси,

и Чан, А.Т.С. младший (1984) Иницирование и рост нитевидного углерода из α-железа в газовых смесях H₂, CH₄, H₂O, CO₂ и CO. J. Catal., 85, 224–236.

43. Эндо, М. (1988) Выращивание углеродных волокон в паровой фазе. ChemTech, 18, 568–576.

44. www.mercorp.com, www.sesres.com (последний доступ 31 марта 2010 г.).

45. Николаев, П.М., Брониковский, Я.,

Брэдли, Р.К., Ромунд, Ф., Колберт, Д.Т., Смит, К.А., и Смолли, Р.Э. (1999) Газофазный каталитический рост однослойных углеродных нанотрубок из оксида углерода. Письма в журнал химии и физики, 313, 91–97.

46. Китиянан, Б., Альварес, У. Э., Харвелл, Дж. Х. и

Ресаско, Д. Э. (2000) Контролируемое производство одностенных углеродных нанотрубок путем каталитического разложения СО на биметаллических катализаторах CoMo. Chem. Phys. Lett., 317, 497–503.

47. Хайт, М.Дж., Ховард, Дж.Б., Тестер, Дж.В., и Сэнд, Дж.Б.В. (2004) Пламенный синтез однослойных углеродных нанотрубок. Углерод, 42, 2295–2307.

48. Вандер Вал, Р.Л., Тичич, Т.М. и Кертис, В.Э.

(2000) Диффузионный пламенный синтез однослойных углеродных нанотрубок. Письма в журнале «Chem. Phys. Lett.», 323 (3–4), 217–223.

49. Вандер Вал, Р.Л., Холл, Л.Дж. и Бергер, Г.М. (2002)

Оптимизация пламенного синтеза углеродных нанотрубок с использованием нанесенного катализатора. J. Phys. Chem. B, 106 (51), 13122–13132.

- (2001) Нанотрубки из метанового пламени. Письма в журнале «Химическая физика», 340 (3–4), 237–241.
51. Ченг, Х., Ли, Ф., Су, Г., Пан, Х. и Дрессельхаус, М. (1998) Крупномасштабный и малозатратный синтез однослойных углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов. Письма прикладной физики, 72, с. 3282–3284.
52. Сатишкumar, Британская Колумбия, Говиндарадж, А., Сен, Р. и Рао, SNR (1998). Однослойные нанотрубки, полученные пиролизом ацетилен-металлорганических смесей. Письма в журнале «Химическая физика», 293, 47–52.
53. Сайто, Т., Сюй, В.-К., Ошима, С., Аго, Х., Юмура, М., и Иидзима, С. (2006) Супрамолекулярные катализаторы для газофазного синтеза однослойных углеродных нанотрубок. J. Phys. Chem. B, 110, 5849–5853.
54. Су, Л.Ф., Ван, Дж.Н., Ю, Ф., Шэн, З.М., Чанг, Х., и Пак, К. (2006). Непрерывное производство одностенных углеродных нанотрубок методом пиролиза распылением спирта с растворенным ферроценом. Хим. Phys. Lett., 420, 421–425.
55. Мотта, М., Мойсала, А., Кинлох, И.А., и Виндл, А.Х. (2007) Высокопроизводительные волокна из углеродных нанотрубок типа «собачья кость». Adv. Mater., 19, 3721–3726.
56. Сун, Л., Ци, Л., Льв, Л., Чжоу, З., Yan, X., Liu, D., Yuan, H., Gao, Y., Wang, J., Liu, L., Zhao, X., Zhang, Z., Dou, X., Zhou, W., Wang, G., Wang, C., и Xie, S. (2004) Прямой синтез макромасштабного однослойного углеродного нанотрубчатого нетканого материала. Adv. Mater., 16, 1529–1534.
57. Николаев, П. (2004) Газофазное производство однослойных углеродных нанотрубок из оксида углерода: обзор процесса HiPco. J. Nanosci. Nanotechnol., 4, 307–316.
58. Брониовски, М.Дж., Уиллис, П.А., Колберт, Д.Т., Смит, К.А., и Смолли, Р.Э. (2001) Газофазное производство углеродных однослойных нанотрубок из оксида углерода с помощью процесса HiPco: параметрическое исследование. J. Vac. Sci. Technol. A, 19 (4), 1800–1805.
- Бидерманн, К., Леонхарт, А., Гемминг, Т., Бухнер, Б., Бахтольд, А. и Пихлер, Т. (2006) Термическое разложение ферроцена как метод получения однослойных углеродных нанотрубок без дополнительных источников углерода. J. Phys. Chem. B, 110, 20973–20977.
60. Насибулин, А.Г., Мойсала, А., Цзян, Х. и Кауппинен, Э.И. (2006) Синтез углеродных нанотрубок из спиртов новым аэрозольным методом. J. Nanopart. Res., 8, 465–475.
61. Насибулин, А.Г., Браун, Д.П., Кейпо, П., Гонсалес, Д., Цзян, Х. и Кауппинен, Э.И. (2006) Важная роль CO₂ и H₂O в процессе синтеза однослойных УНТ из оксида углерода. Письма в журнале «Chem. Phys. Lett.», 417, 179–184.
62. Насибулин А.Г., Пихица П.В., Цзян Х. и Кауппинен Э.И. (2005) Корреляция между диаметрами частиц катализатора и однослойных углеродных нанотрубок. Углерод, 43 (11), 2251–2257.
63. Мойсала А., Насибулин А.Г., Шандаков С.Д., Цзян Х., Кауппинен Э.И. (2005) Он-лайн обнаружение образования однослойных углеродных нанотрубок в ходе методов синтеза аэрозолей. Углерод, 43, 2066–2074.
64. Кнутсон, Э. и Уитби, К. (1975) Классификация аэрозолей по электроподвижности: аппаратура, теория и применение. Журнал аэрозольных наук, 6, 443–451.
65. Ким, С.Х., Малхолланд, Г.В., и Захария, М.Р. (2007) Изучение подвижности ионов и транспортных свойств аэрозольных нанопроводов. J. Aerosol Sci., 38, стр. 823–842.
66. Гонсалес, Д., Насибулин, А.Г., Шандаков, С.Д., Цзян, Х., Кейпо, П. и Кауппинен, Э.И. (2006) Спонтанная зарядка однослойных углеродных нанотрубок в газовой фазе. Углерод, 44, 2099–2101.
67. Гонсалес Д., Насибулин А.Г., Шандаков С.Д., Цзян Х., Кейпо П., Анисимов А.С., Цунета Т. и Кауппинен Э.И. (2006) Спонтанное

- Осаждение субстрата отдельными трубками при температуре окружающей среды. Химия, 18, 5052–5057.
68. Насибулин, А.Г., Кейпо, П., Шандаков, С.Д., Браун, Д.П., Цзян, Х., Пихица, П.В., Толочко, О.В. и Кауппинен, Э.И. (2006) Исследования механизма формирования однослойных углеродных нанотрубок. Журнал нанотехнологий, 6, 1233–1246.
69. Насибулин А.Г., Пихица П.В., Цзян Х., Браун Д.П., Крашенинников А.В., Анисимов А.С., Кейпо П., Мойсала А., Гонсалес Д., Лиеншниг Г., Хассаниен А., Шандаков С.Д., Лолли Г., Резаско Д.Э., Чой М., Томанек Д., и Кауппинен, Э.И. (2007) Новый гибридный углеродный наноматериал. Нат. Нанотехнологии., 2, 156–161.
70. Виденсолер, А. (1988). Приближение биполярного распределения заряда для частиц в субмикронном диапазоне размеров. J. Aerosol Sci., 19, 387–389.
71. Фридлендер, С.К. (2000) Дым, пыль и туман. Основы динамики аэрозолей, Oxford University Press, Нью-Йорк.
72. Насибулин А.Г., Шандаков С.Д., Анисимов, А.С., Гонсалес, Д., Цзян, Х., Пудас, М., Кейпо, П. и Кауппинен, Э.И. (2008) Зарядка аэрозольных продуктов при разложении паров ферроцена в атмосферах N₂ и CO. J. Phys. Chem. C, 112 (15), 5762–5769.
73. Анисимов А.С., Насибулин А.Г., Цзян Х., Лонуа П., Камбедузу Ж., Шандаков С.Д., Кауппинен Э.И. (2010) Механистические исследования синтеза однослойных углеродных нанотрубок путем разложения паров ферроцена в оксиде углерода. Углерод, 48 (2), 380–388.
74. Ёсида Х., Такеда С., Утияма Т., Коно Х. и Хомма Ю. (2008). Наблюдение in situ в атомном масштабе за ростом углеродных нанотрубок из твердых наночастиц карбида железа. Nano Lett., 8, 2082–2086.
- Б.С., Роструп-Нильсен-младший, Абильт-Педерсен Ф. и Норсков Дж.К. (2004) Атомная визуализация роста углеродных нановолокон. Nature, 427, 426–429.
76. Кодас, Т. и Хэмпден-Смит, М. (1999) Аэрозольная обработка материалов, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
77. Гонсалес Д., Насибулин Г.А., Бакланов А.М., Шандаков С.Д., Браун Д.П., Кейпо П. и Кауппинен Э.И. (2005). Новый термофоретический осадитель для сбора аэрозольных частиц нанометрового размера. Aerosol Sci. Technol., 39, 1064–1071.
78. Кринк Т.Г., Депперт К., Магнуссон М.Х., Шмидт Ф. и Фиссан Х. (2002) Микроскопические аспекты осаждения наночастиц из газовой фазы. J. Aerosol Sci., 33, 1341–1359.
79. Насибулин А.Г., Олликайнен А., Анисимов А.С., Браун Д.П., Пихица П.В., Холопайнен С., Пенттила Дж.С., Хелисто П., Руоколайнен Дж., Чой М. и Кауппинен Е.И. (2008) Интеграция одностенных углеродных нанотрубок в полимерные пленки путем термокомпрессии. хим. англ. Дж., 136, 409–413.
80. Кивисто С., Хакулинен Т., Каскела А., Эйчисон Б., Браун Д., Насибулин А., Кауппинен Э., Харконен А. и Охотников О.Г. (2009) Пленки из углеродных нанотрубок для сверхбыстрых широкополосных технологий. Опция Экспресс, 17, 2358–2363.
81. Дюркот, Т., Гетти, СА, Кобас, Э. и Фюрер, М.С. (2004) Необычайная подвижность в полупроводниковых углеродных нанотрубках. Nano Lett., 4, 35–39.
82. Ринкио М., Йоханссон А., Заводчикова, М.Ю., Топпари, Дж., Насибулин, А.Г., Кауппинен, Э.И. и Торма, П. (2008) Высокий выход элементов памяти из полевых транзисторов на основе углеродных нанотрубок с атомно-слоевым осажденным затворным диэлектриком. New J. Phys., 10, 103019.
83. Заводчикова М.Ю., Кульмала Т., Насибулин А.Г., Ермолов В., Франсила С., Григорас К.,

Методы. Нанотехнологии, 20, 085201.
84. Херас А., Колия А., Лопес-Паласиос Х.,
Каскела А., Насибулин А.Г., Руис В.,

Электроды на основе нанотрубок для спектроскопии
поглощения в УФ-видимом диапазоне. Электрохимия.
Коммун., 11, 442-445.

|

4

Конденсация, испарение, зародышеобразование Алексей
Александрович Лушников

4.1

Введение

Аэрозоль – это совокупность частиц, взвешенных в газовой среде (далее – газ-носитель). Во многих случаях аэрозоль проявляет себя как совокупность частиц, но иногда это позволяет изучать индивидуальные характеристики частиц. Тогда коллективные свойства аэрозоля можно рассматривать как сумму индивидуальных свойств составляющих его частиц.

В этой главе рассматриваются важнейшие явления в жизни аэрозоля.
частицы: зародышеобразование, конденсация и испарение.

Нуклеация ответственна за образование мельчайших частиц в результате превращения газа в частицы. Конденсирующиеся пары не могут существовать в паровой фазе при определённых условиях, обычно при давлении пара, превышающем значение насыщения, которое, в свою очередь, зависит от температуры. Статистическая механика (см., например, [1–9]) предсказывает фазовый переход в этих случаях, но не даёт ответа на вопрос о том, как он происходит. Например, пар может конденсироваться на стенках сосуда с парогазовой смесью, на посторонних аэрозольных частицах, взвешенных в транспортирующем газе, или сам образовывать частицы без участия внешних факторов. Последний случай называется спонтанным зародышеобразованием [1]. Теоретическое описание процесса нуклеации сопряжено с рядом принципиальных трудностей. Я постараюсь объяснить природу этих трудностей и наметить пути их преодоления.

Хотя все видели, как кипит чайник, производя видимый пар, количественные измерения нуклеации весьма непросты. Дело в том, что различные теории нуклеации применимы для стационарных и очень чистых (без посторонних ядер конденсации) условий. Обеспечить такие условия непросто [3].

На первый взгляд, конденсация — более простой процесс. Молекула пара достигает поверхности частицы и прилипает к ней. Но даже в этом случае возникает необходимость решения кинетического уравнения Больцмана для описания переноса молекул к поверхности частицы [10]. Дополнительные проблемы возникают, если мы хотим учесть поверхностные процессы, связанные с выделением скрытой теплоты или

[11].

Испарение – процесс выхода молекулы из частицы – гораздо менее понятен, чем конденсация. Именно поэтому скорость испарения пытаются выразить через равновесное давление пара над поверхностью частицы и эффективность конденсации. Однако это не всегда корректно. Возможно, лучше попытаться подойти к проблеме «изнутри», то есть рассмотреть нагретую частицу и рассчитать поток молекул с её поверхности [4, 12].

4.2

Конденсация

Рассмотрим парогазовую смесь. Процесс

$$(r) + (1) \quad (r + 1) \quad (4.1)$$

называется конденсацией. G-мер просто присоединяет молекулы конденсируемого пара одну за другой. Пусть n — концентрация молекул пара вдали от частицы. Частица поглощает молекулы, и, таким образом, концентрация пара на поверхности частицы становится равной n_a . Разность концентраций $n - n_a$ создает поток пара к поверхности частицы. Частица начинает расти. Скорость изменения числа молекул пара в частице пропорциональна разности $n - n_a$, то есть

$$dg = \alpha(a)(n - n_a) dt \quad (4.2)$$

где радиус частицы $a = a_0(4\pi g/3)^{1/3}$, где a_0 — радиус молекулы конденсируемого вещества. Коэффициент $\alpha(a)$ называется эффективностью конденсации. Он имеет размерность $[L^3/T]$. Центральная задача теории конденсации — нахождение $\alpha(a)$.

— Простейшие размерные соображения позволяют нам установить общую форму эффективности конденсации. Кинетику конденсации определяют три параметра: радиус частицы a , тепловая скорость молекул конденсируемого газа $vT = 8kT/\pi m$ и их коэффициент диффузии D . Единицы измерения: a [см], vT [см/с] и D [см²/с]. Поскольку единица измерения $\alpha(a)$ — [см³/с], можно

$$\text{записать: } \alpha(a) = \pi a^2 vT f(avT/D). \quad (4.3)$$

Множитель π нормализует $f(0)$ до единицы и $f(0) = 1$ (см. уравнение (4.10) ниже). Функция $f(x)$ пока неизвестна. Чтобы найти её, необходимо решить кинетическое уравнение Больцмана, описывающее временную эволюцию распределения координат и скоростей конденсирующихся молекул, затем найти поток конденсирующихся молекул к частице и затем выделить $\alpha(a)$. В общем виде это сделать непросто. Однако предельные ситуации были проанализированы [10, 13–16].

Пусть растущая частица достаточно велика, чтобы уравнение диффузии было применимо для описания молекулярного переноса конденсирующегося газа к поверхности частицы. Тогда, если известна концентрация пара n вдали от частицы, решение уравнения стационарной диффузии имеет вид

$$n(r) = n_{\infty} - \frac{J}{4\pi D r} \quad (4.4)$$

Здесь вводится полный поток J конденсирующегося пара. Он не зависит от координат (конденсирующийся пар никуда не исчезает по пути из бесконечности к поверхности частицы). Таким образом, значение J можно определить из граничного условия, фиксирующего концентрацию на поверхности частицы $n(a) = n_a$. Это условие определяет выражение для полного потока:

$$J = 4\pi D a (n_{\infty} - n_a) \quad (4.5)$$

Видно, что уравнение (4.5) имеет вид, предсказанный уравнением (4.3). Функция $f(x)$ в этом случае равна

$$f(x) = \frac{4}{x} \quad (4.6)$$

Этот результат понятен: тепловая скорость v_T не должна входить в окончательное выражение в континуальном пределе, поскольку перенос пара определяется процессом диффузии молекул пара. В этом случае тепловое движение обеспечивает лишь очень малые скачки на расстояние порядка длины свободного пробега молекул.

Диффузионный поток возникает на больших расстояниях, в данном случае порядка размера частицы. Если исключить v_T из списка параметров, ответственных за молекулярный транспорт, то в конечный результат для α должны войти только два параметра, а именно D и a . Единственная комбинация с правильной размерностью — $\alpha = Da$.

4.2.2

Свободномолекулярный транспорт

Когда размер частицы намного меньше длины свободного пробега молекул пара, коэффициент диффузии не определяет перенос пара к частице. Диффузии нет. Свободные молекулы достигают поверхности частицы, двигаясь со скоростью v_T . Следовательно, коэффициент диффузии не входит в набор параметров, определяющих перенос частиц. В этом случае мы имеем только одну комбинацию правильной размерности, $\alpha \propto v_T$. Следовательно,

$$\alpha(a) = a^2 v_T \quad (4.7)$$

Коэффициент пропорциональности можно найти из простого кинетического рассмотрения. Поток свободных молекул равен произведению потока частиц $n v$ на дифференциал поверхности частиц dS . Интегрируя по всем молекулярным скоростям и элементам

$$J = \frac{n}{3} (v \cdot dS) e^{-E/kT} d^3 v \quad (4.8)$$

Здесь

$$Z = e^{-E/kT} d^3 v \quad (4.9)$$

– это статистическая сумма для одной молекулы пара, E – её кинетическая энергия, а dS – элемент поверхности частицы. Интегрирование тривиально, и его подробности можно найти в другом месте. Окончательный результат:

$$\alpha(a) = \pi a^2 v T \quad (4.10)$$

Тогда $f(x) = 1$.

4.3

Конденсация в переходном режиме

Первые простые теории использовали континуальные модели конденсации (радиус частицы a значительно превышает длину свободного пробега конденсирующейся молекулы l_v [17]). Такие модели не могли описывать очень малые частицы размером меньше l . Поэтому было вполне естественно попытаться решить эту проблему, начав с предела свободной молекулы, то есть рассмотрев бесстолкновительное движение конденсирующихся молекул. Были получены различные выражения для эффективности конденсации [10, 13, 15, 18–21]. Важный шаг, направленный на согласование этих двух предельных случаев, был сделан Фуксом [22], который разработал теорию согласования потоков.

Теории согласования потоков хорошо адаптированы для изучения поведения аэрозольных частиц в переходном режиме. Хотя эти теории в большинстве случаев не имели прочной теоретической базы, они успешно служили для систематизации многочисленных экспериментов по росту аэрозольных частиц. До настоящего времени эти теории остаются весьма эффективными и практичными инструментами для изучения кинетики аэрозольных частиц в переходном режиме (см. [9, 10, 13]). С другой стороны, эти теории всегда полумпиричны, то есть содержат параметр, который следует брать откуда-то ещё, а не из самой теории.

Мы знакомим читателя с идеологией теорий согласования потоков, рассматривая конденсацию нелетучего пара на поверхности аэрозольной частицы. Основная идея процедуры согласования потоков заключается в гибридизации диффузионного и свободномолекулярного подходов. Профиль концентрации конденсирующегося пара вдали от частицы описывается уравнением диффузии. Этот профиль совпадает с реальным вплоть до расстояний порядка длины свободного пробега молекулы пара. Затем вводится ограничивающая сфера, в которой свободномолекулярная кинетика управляет переносом пара. Равенство потоков в обеих зонах и непрерывность профиля концентрации на поверхности ограничивающей сферы определяют поток и концентрацию конденсирующегося пара у поверхности частицы. Третий параметр, радиус ограничивающей сферы, не может быть найден из такого рассмотрения.

уравнение диффузии. Внутри предельной сферы решается бесстолкновительное уравнение Больцмана.

уравнение при заданном граничном условии на поверхности частицы и ввести

дополнительное условие: концентрация пара на поверхности предельного

сфера совпадает с найденной из решения уравнения диффузии.

Даже при отсутствии какого-либо потенциала, создаваемого частицей, профиль пара

в зоне свободной молекулы зависит от радиальной координаты, поскольку частица

Поверхность адсорбирует все входящие молекулы. Таким образом, мы получаем возможность вызвать

непрерывность первых производных профиля по обе стороны предельной сферы.

Это дополнительное условие определяет радиус ограничивающей сферы.

4.3.1

Теория согласования потоков

Как упоминалось выше, стационарный молекулярный поток $J(a)$ на поверхность

частицу радиуса a всегда можно записать как

$$J(a) = \alpha(a)(n - n_a) \quad (4.11)$$

то есть поток пропорционален разнице плотности пара n вдали

от частицы и на поверхности частицы. Коэффициент пропорциональности $\alpha(a)$ равен

называемый эффективностью конденсации. Задача состоит в том, чтобы найти $\alpha(a)$.

Нижее мы адаптируем теорию согласования потоков из [23] (см. также главу 1 в этой книге)

[24]) к случаю конденсации нейтральных молекул на поверхности частицы.

С этой целью обобщим уравнение (4.11) следующим образом:

$$J(a, R, nR) = \alpha(a, R)(nR - n_a) \quad (4.12)$$

где nR — концентрация пара на расстоянии R от центра частицы.

Важно подчеркнуть, что nR (по-прежнему) является произвольным значением, введенным в качестве границы

условие на расстоянии R (также произвольном) к кинетическому уравнению, которое необходимо

решить для определения $\alpha(a, R)$.

Таким образом, поток, определяемый уравнением (4.11), равен

$$J(a) = J(a, \infty, n_\infty) \quad \text{и} \quad \alpha(a) = \alpha(a, \infty) \quad (4.13)$$

Значение $\alpha(a, R)$ не зависит от nR на из-за линейности

проблема.

Предполагая, что мы знаем точный профиль концентрации пара $n_{\text{exact}}(r)$, соответствующий

поток $J(a)$ из бесконечности (см. уравнения (4.11) и (4.12)), мы можем выразить

$J(a)$ в терминах точно следующим образом:

$$J(a) = J(a, R, n_{\text{exact}}(R)) = \alpha(a, R)(n_{\text{exact}}(R) - n_a) \quad (4.14)$$

Если мы выберем R достаточно большим, то диффузионное приближение воспроизводит

точный профиль концентрации паров,

$$n_{\text{exact}}(R) = n(J(a))(R) = \frac{D_J(a)}{4\pi DR} + n \quad (4.15)$$

given on the molecular axis.

Объединяя уравнения (4.14) и (4.15) с уравнением (4.13), получаем

$$J(a) = \alpha(a, R) n \quad \text{на} \quad 4\pi DR \quad \text{Дж}(a) \quad (4.16)$$

Решая это уравнение относительно $J(a)$, находим $\alpha(a)$ как

$$\alpha(a) = 1 \quad \alpha(a, R) \\ + [\alpha(a, R)/4\pi DR] \quad (4.17)$$

Уравнение (4.16) является точным, если $R \rightarrow \infty$. Чтобы найти $\alpha(a, R)$ и R , мы должны обратиться к приближениям.

4.3.2

Приближения

Все используемые в настоящее время приближения для α могут быть выведены из уравнения (4.17).

4.3.2.1 Приближение Фукса

Это приближение следует из уравнения (4.17), если положить $\alpha(a, R) = \alpha_{fm}(a) = \pi a^2 v T$

и $R = a + l$, где l — расстояние, где l — длина свободного пробега

конденсирующейся молекулы в газе-носителе. Фукс не уточняет значение l и предлагает использовать его в качестве подгоночного параметра. Были и другие предложения:

$$l = 0, \quad l = l, \quad l = 2D/vT.$$

4.3.2.2 Приближение Фукса–Сутугина

Эти авторы [19] использовали численное решение Сахни [25]

Уравнение Бхатнагара–Гросса–Крука (БГК) [26] для подгонки параметра в теории Фукса. Их окончательное выражение для эффективности конденсации

выглядит следующим образом:

$$\alpha = 4\pi D a \quad \frac{1 + K_n}{1 + 1,71 K_n + 1,33 K_n^2} \quad (4.18)$$

Здесь $K_n = l/a$ — число Кнудсена, а $l = 3D/vT$.

В настоящее время уравнение (4.18)

является наиболее популярным. Функция $f(x)$ в уравнении (4.3) тогда равна

$$f(x) = 4x^2 \quad x + 3 \\ + 5,13x + 12 \quad (4.19)$$

4.3.2.3 Приближение Лушниковой–Кулмалы

Эти авторы [23] предложили два приближения:

1) Свободномолекулярное выражение аппроксимирует $\alpha(a, R)$ как

$$\alpha(a, R) \approx \alpha_{fm}(a, R) \quad (4.20)$$

где

$$\alpha_{fm}(a, R) = 1 \quad 2\pi a^2 v T \\ + 1 \quad a^2/R^2 \quad (4.21)$$

Следовательно,

$$\frac{dr}{dr} n(r) \Big|_{r=R} = \frac{dr}{dr} n(a) \Big|_{r=R} \quad (4.22)$$

где

$$n(r) = \left(n_R \left(\frac{1}{na} + \frac{1}{na} \right) + \frac{a^2/r^2}{a^2/R^2} \right) \quad (4.23)$$

– профиль концентрации пара, найденный в зоне свободной молекулы при $a < r < R$. Расстояние R разделяет зоны свободной молекулы и зоны сплошной среды. Если $na > nR$, то

$$R = a \sqrt{2 + \frac{2D}{vT}} \quad (4.24)$$

Величина $2D/vT$ имеет порядок длины свободного пробега молекулы l .

Окончательный результат:

$$\alpha(a) = \frac{2a^2vT}{1 + (avT/2D)^2} \quad (4.25)$$

Функция $f(x)$ в этом случае выглядит следующим образом:

$$f(x) = \frac{1}{1 + 0,25x^2} \quad (4.26)$$

Приблизительные значения $f(x)$ представлены на рисунке 4.1 (добавлена кривая из Данеке [27]).

4.3.3

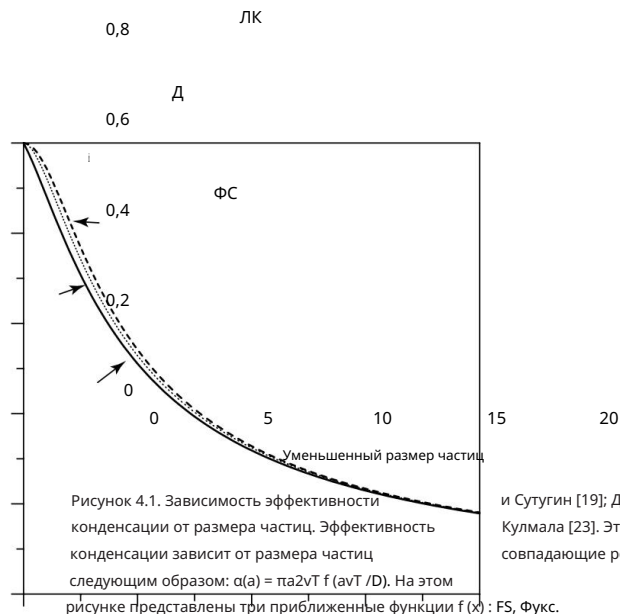
Более сложные подходы

Как уже упоминалось, анализ массопереноса конденсирующихся паров должен основываться на решении уравнения Больцмана, записанного для смеси паров и несущего газа. Значительные успехи в этом направлении были достигнуты в 1980-х годах Ситарским и Новаковским [28], а также Лойалкой и соавторами [10, 29–32]. Эти авторы разработали методы численного решения уравнения Больцмана и предложили ряд интерполяционных формул (см. [13]). Их результаты продемонстрировали хорошее согласие с измерениями Рэя и др. [11].

4.4

Испарение

Различие между процессами испарения и конденсации заключается в знаке разности $n - n_a$. В случае испарения эта разность отрицательна,



и поток направлен от поверхности частицы в бесконечность [20]. Если скорость испарения настолько мала, что концентрация пара над поверхностью частицы равна равновесному давлению пара, определяемому формулой Кельвина, то

$$n_a = n_s \exp\left(-\frac{2\sigma}{r_k p_a}\right) \quad (4.27)$$

где n_s — равновесная концентрация молекул пара над плоской поверхностью жидкости, σ — поверхностное натяжение, v_1 — молекулярный объем. В принципе, давление над поверхностью частицы всегда меньше и зависит от скорости процессов переноса.

Было предпринято несколько попыток решить проблему скорости испарения, исходя из первых принципов. Идея Шентера и др. [12] заключается в применении вариационной теории переходных состояний для формулировки выражения для скорости испарения. Скорость испарения определяется как число молекул, покидающих поверхность частицы в единицу времени, то есть:

$$\gamma_g = \frac{1}{3} \frac{1}{\Gamma} \frac{\Gamma}{\Gamma_{k=1}} \quad v_{k\mu} = \frac{H}{kT} \delta(R - r_k) \theta(v_{k\mu}) \quad (4.28)$$

где H — классический гамильтониан g молекул в зародыше, $\delta(x)$ — Дельта-функция Дирака, R — радиус ограничивающей сферы (расстояние от центра зародыша до точек, где потенциал, создаваемый зародышем, не влияет на вырвавшуюся молекулу), $v_k = rk/m$ — скорости молекул, $\mu = \cos \varphi$,

(Ступенчатая функция) запрещает интегрирование по скоростям, направленным к центру зародыша. Дельта-функция в правой части фиксирует положения молекул, движущихся наружу, на поверхности ограничивающей сферы. Нормировочный множитель $1/Z_g$ — это просто обратная статсумма для g молекул внутри сферы:

$$Z_g = \int_{k=1}^g e^{-H/kT} \int_{k=1}^g \theta(R - rk) d \quad (4.29)$$

Здесь ступенчатая функция Хевисайда $\theta(R - rk)$ ограничивает интегрирование по координатам частью координатного пространства, лежащей внутри ограничивающей сферы.

Наиболее привлекательной особенностью этой теории является то, что параметр R можно найти из условия минимума скорости испарения. Далее, можно выполнить интегрирование по скоростям в числителе и знаменателе и представить результат в виде

$$\beta = - \pi R^2 v T \ln Z_g / dV_R \quad (4.30)$$

Здесь V_R — объем ограничивающей сферы, а величина $d \ln Z_g / dV_R = P_{int} / kT$, где P_{int} — внутреннее давление на поверхности эмбриона.

Однако не всё так просто. Дело в том, что мы снова сталкиваемся с проблемой расчёта Z_g — статистической суммы для g молекул. И снова нам приходится решать задачу многих тел. Хотя методы молекулярной динамики позволяют проводить такие расчёты, делать это каждый раз при необходимости не очень удобно. Ещё одним недостатком такого подхода является отсутствие у нас знаний о межмолекулярных потенциалах, что также ограничивает точность молекулярно-динамических расчётов.

4.5

Поглощение

Химические процессы на поверхности частицы и в её объёме создают дополнительные сложности, связанные с необходимостью описания диффузионного переноса реагентов через границу раздела и в объёме частицы. Общеизвестно, что микропримеси газов активно реагируют с аэрозольной составляющей атмосферы Земли.

Существенные изменения атмосферных химических циклов, обусловленные присутствием в атмосфере аэрозольных частиц, заставляют более внимательно взглянуть на природу процессов, обусловленных деятельностью атмосферных аэрозолей (см. [13, 18, 33–36]).

Процесс взаимодействия газа с частицей обычно представляет собой химическую реакцию первого порядка, протекающую по маршруту



где X , AP и (APX) обозначают соответственно молекулу реагента, частицу аэрозоля и конечный продукт, полученный в результате реакции.

Эффективность аккомодации. Между результатами разных авторов до сих пор существуют расхождения из-за разного понимания значения коэффициента поглощения. В 2001 году целый номер журнала *Journal of Aerosol Science* (том 32, номер 7) был посвящён проблемам взаимодействия газа и аэрозоля в атмосфере.

Ниже я хотел бы изложить свою точку зрения. Пусть частица радиуса a , изначально состоящая из NB молекул вещества B , помещена в атмосферу, содержащую реагент A . Предполагается, что реагент A способен растворяться в материале частицы-хозяина и реагировать с B . Частица начнет поглощать A и будет делать это до тех пор, пока давление A над поверхностью частицы не станет достаточным для блокировки процесса диффузии. Наша задача — найти скорость расхода реагента A как функцию времени. Далее мы сосредоточимся на достаточно малых частицах, размер которых сравним или меньше длины свободного пробега молекул реагента в газе-носителе. Известно, что массоперенос к таким частицам сильно зависит от динамики взаимодействия падающих молекул с поверхностью частицы. В частности, предполагается, что значение вероятности β прилипания молекулы к поверхности частицы сильно влияет на кинетику поглощения. Вопрос «Как?» пока не нашел полного решения.

Ниже мы попытаемся ответить на этот вопрос, начав с простого анализа граничное условие к кинетическому уравнению для молекул A .

4.5.1

Начиная

Пусть аэрозольная частица помещена в атмосферу, содержащую реагирующую газовую смесь A . Предполагается, что молекулы A реагируют с гостевым реагентом B , растворенным в основном материале частицы (в принципе, сам B может быть основным материалом). Предполагается, что реагент A реагирует с реагентом B по следующему пути:



Частица, изначально не содержащая молекул A , начинает поглощать молекулы, пересекающие границу раздела частица-газ-носитель. Наша цель — исследовать кинетику этого процесса.

Наш основной интегральный принцип утверждает, что

$$\text{поток } A \text{ извне} = \text{общее потребление } A \text{ внутри} \quad (4.33)$$

Мы рассматриваем четыре стадии процесса

поглощения: • диффузия A к частице; •
пересечение границы раздела частица-воздух; • процесс диффузионной реакции внутри частицы;
и • накопление не прореагировавших молекул A в частице.

Уравновешивая потоки, получаем уравнение скорости поглощения.

В принципе, учёт поглощения требует решения задачи нестационарного переноса [37]. Здесь мы приводим некоторые оценки по порядку величины, позволяющие корректно сформулировать задачу в реальных условиях земной атмосферы. Наша идея состоит в том, чтобы по возможности избавиться от нестационарности. Далее мы используем обозначения D_X ($X = A, B$) и D для коэффициентов диффузии молекул реагентов внутри частицы и в газовой фазе соответственно.

Характерное время нестационарности в газовой фазе оценивается как $\tau_g \approx a^2/D$, где a — радиус частицы. Это время чрезвычайно мало. При $D = 0,1 \text{ см}^2/\text{с}$ и $a = 1 \text{ мкм}$ получаем $\tau_g \approx 10^{-7} \text{ с}$. Таким образом, перенос в газовой фазе можно рассматривать в стационарном пределе. Процесс диффузии в жидкой фазе происходит значительно медленнее. Его характерное время для частиц микрометрового размера составляет $\tau_l \approx a^2/D_X \approx 10^{-3} \text{ с}$ при $D_X = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Время химической реакции молекул A в жидкой фазе оценивается как $\tau_A \approx 1/k_p B$, где k — константа скорости бинарной реакции для реакции, заданной уравнением (4.32). Максимальное значение $k \approx D_X a m \approx 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ для радиуса молекулы $a_m \approx 10^{-8} \text{ см}$. В книге Сайнфельда и Пандиса [13] приводятся значения в интервале $k = 10^{-11} - 10^{-18} \text{ см}^3/\text{с}$. Оценка характерного времени τ_A зависит от значения pB . Если газообразный реагент реагирует с материалом-хозяином, характерные времена реакции очень малы ($\tau_{chem} \approx 10^{-9} \text{ с}$) для реакций, контролируемых диффузией, и значительно больше (до секунд или даже минут) для других типов химических процессов.

Характерные времена переноса следует сравнивать с характерными временами существенных химических изменений внутри частицы, ограниченных потоком A извне. Эти времена имеют порядок $\tau_{changes} \approx 1/j_A$, где j_A — полный поток молекул A , захваченных частицей. Это характерное время, необходимое для присоединения одной молекулы A к поверхности частицы. Фактически, это время зависит от вероятности прилипания β и может достигать десятков секунд.

Эти оценки показывают (см. также [13]), что все характерные времена переходных процессов внутри и снаружи частицы значительно короче характерного времени изменения химического состава частицы вследствие поглощения. Это означает, что квазистационарное приближение может быть использовано для описания очень медленно меняющихся параметров, таких как общее число молекул внутри частицы или её размер. Быстрые процессы переноса мгновенно устанавливают стационарные профили концентрации.

4.5.3

Диффузия в газовой фазе

Поток j_A молекулы A в газе-носителе следует найти из решения кинетического уравнения Больцмана, поскольку мы хотим рассмотреть все режимы переноса реагентов, $0 < Kn < \infty$, где число Кнудсена определяется как $Kn = l/a$, где $l = 3D/vT$ [13]. Здесь D — коэффициент диффузии молекулы A в воздухе, а vT — тепловая скорость молекулы A . Фактически, мы не решаем кинетическое уравнение. Вместо этого мы анализируем

для вывода правильной зависимости эффективности поглощения от вероятности прилипания. Как уже упоминалось, этот вопрос поднимался много раз – например, см. обсуждение в выпуске журнала «Journal of Aerosol Science» за 2001 год (том 32, выпуск 7) упоминалось выше, но единого мнения пока не существует.

Рассмотрим сначала конденсацию молекул А на сферической частице. жидкости А. В газовой фазе функция распределения f_A молекул А по координаты и скорости удовлетворяют граничному условию Максвелла [38]

$$\Phi_A = (1 - \beta) f_A^+ + n_A e^{-\beta} \quad (4.34)$$

где β — вероятность прилипания, f — функция распределения скоростей молекулы, летящие наружу от частицы, f^+ — одинакова для молекул, летящих к поверхности частицы, а $n_A e^{-\beta}$ — равновесная концентрация молекул А над поверхностью частицы. Первый член в правой части этого уравнения описывает зеркальное отражение молекул А от поверхности частицы. второй член дает плотность молекул А, которые сначала захвачены, а затем испущены из поверхности. Коэффициент $1/(2\pi)$ отражает тот факт, что молекулы летят только в наружу. При $f^+ = f = n_A e^{-\beta}/(2\pi)$ (полное термодинамическое равновесие), Уравнение (4.34) удовлетворяется автоматически.

Общий поток А выражается как

$$j_A = \alpha(a)(n_A - n_A e^{-\beta}) \quad (4.35)$$

Здесь n_A — концентрация А вдали от частицы.

Решение кинетического уравнения определяет конкретный вид зависимости эффективности конденсации $\alpha(a)$ от радиуса частицы и β . Форма второй множитель является универсальным и не связан каким-либо образом с каким-либо приближением.

Теперь вернёмся к поглощению. В данном случае внутренний поток внутри частицы делает концентрацию n_A^+ частиц, вылетающих наружу ниже, чем $n_A e^{-\beta}$. граничное условие в уравнении (4.6) заменяется на

$$\Phi_A = (1 - \beta) f_A^+ + \frac{1}{2\pi} n_A^+ \quad (4.36)$$

со значением концентрации реагента n_A^+ определяется из баланса потока. Это и есть основной пункт нашего дальнейшего рассмотрения.

Поскольку значение n_A^+/β заменяет $n_A e^{-\beta}$ в уравнениях (4.34) и (4.35), поток Реагент по отношению к частице можно записать как

$$j_A = \alpha(a) \frac{n_A^+}{\beta} \quad (4.37)$$

Вместо решения кинетического уравнения мы будем использовать полуэмпирическое Выражение Фукса-Сутугина для $\alpha(a)$, то есть

$$\alpha(a) = \frac{\alpha f m(a)}{1 + \beta S(Kn)} \quad (4.38)$$

эффективность конденсации в свободномолекулярном режиме и

$$S(x) = \frac{3}{2} \frac{1}{2x} \frac{0,311}{x+1} \quad (4.40)$$

4.5.4

Пересечение интерфейса

Пусть p_A — концентрация реагента в жидкой фазе, непосредственно ниже его концентрации поверхности и p_A^+ — непосредственно над поверхностью частицы. В и p_A^+ равновесие, концентрации p_A^+ и p_A связаны законом Генри как

$$p_A^+ = H p_A \quad (4.41)$$

где H — безразмерная константа Генри. Её можно выразить через общепринятую константу: $H = 0,8159 \times 10^{-7} \text{ THS}$.

(4.42)

где H_S — константа Генри (в единицах M/atm), определённая в книге Сайнфелда и Пандиса [13], а T — абсолютная температура (в градусах Кельвина). Наибольшее из приведённых значений $H_S = 2,1 \times 10^3$ относится к системе $\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, поэтому значение H порядка единицы (см. также [39]).

4.5.5

Транспорт и реакция в жидкой фазе

Внутри частицы процесс диффузии-реакции [40] устанавливает профиль концентрации $n_X(r)$, n_X

$$D \frac{dn_X}{dr} = k n_A n_B \quad (4.43)$$

Граничное условие для компонента В соответствует его нулевому потоку через границу раздела, то есть n_B

$$\left. \frac{dn_B}{dr} \right|_{r=a} = 0 \quad (4.44)$$

Вместо граничного условия для А мы используем интегральный принцип,

$$\frac{dN_K}{dt} = J_A - k n_A n_B \int_V f_A(r) f_B(r) d^3 r \quad (4.45)$$

где мы ввели обозначения $n_A(r, t) = n_A(t) f_A(r, t)$, $n_B(r, t) = n_B(t) f_B(r, t)$, $n_B(t) = n_B(0, t)$ и $N_X(t) = n_X(t) \int_V d^3 r$, где $Q_X(t) =$

$$\text{реагенты. } \chi(t) Q_X(t) \quad (4.46)$$

$\int_V f_X(r, t) d^3 r$. Значения $n_X(t)$ — максимальные концентрации

В этом случае компонент А растворяется и накапливается внутри частицы. Поскольку процесс диффузии в жидкой фазе происходит очень быстро, профиль концентрации А постоянен внутри частицы – это приближение реактора с хорошим перемешиванием (WSRA). Следовательно

$$\frac{dN_A}{dt} = \alpha(a) n_A \quad (4.47)$$

Вновь прибывшие молекулы А увеличивают объем частицы,

$$V(t) = V_0 + N_A v_a \quad (4.48)$$

Здесь V_0 — начальный объем частицы, а v_a — объем на одну добавленную молекулу А. Далее,

$$N_A = \frac{N_A}{H(N_A v_a + V_0)} \quad (4.49)$$

Наконец, мы находим уравнение для N_A как

$$\frac{dN_A}{dt} = \alpha(a) n_A \quad (4.50)$$

Связь между $a(t)$ и N_A упрощает уравнение (4.50) до

$$a^3 = V_0 + N_A v_a \quad (4.51)$$

Если мы введем веса

$$t_0 = \frac{\beta N_A v_0}{\alpha(a_0)} \quad (4.52)$$

и безразмерные функции и переменная

$$X = \frac{N_A}{N_A}, \quad Y = \frac{V}{V_0} \quad \text{и} \quad \tau = \frac{t}{t_0} \quad (4.53)$$

тогда система уравнений (4.50) и (4.51) принимает более наблюдаемый вид:

$$\frac{dX}{d\tau} = \alpha(a_0 Y^{1/3}) - 1 \quad (4.54)$$

$$Y = 1 + \zeta X \quad (4.55)$$

где $\zeta = \beta N_A v_0$.

Решаем уравнение (4.50) в предельном случае, когда рост объема частицы можно проигнорировать. Тогда уравнение (4.50) принимает вид

$$\frac{dN_A}{dt} = \alpha(a) n_A \quad (4.56)$$

Примечательно, что время релаксации не зависит от β при малых β .

максимальное количество захваченных молекул равно

$$NA(\infty) = n \beta nV_0 \quad (4.58)$$

что соответствует $n = n$, как и должно быть. На этом этапе мы игнорируем изменения объема частицы в процессе поглощения. Затем кинетика процесса поглощения определяется простым экспоненциальным законом

$$NA(t) = \beta nV_0 n (1 - e^{-t/t_0}) \quad (4.59)$$

где время процесса поглощения равно

$$t_0 = \frac{4Na[1 + \beta S(Kn)]}{3vT} \quad (4.60)$$

Следует подчеркнуть два замечательных факта: (i) t_0 остается конечным при $\beta = 0$; и

(ii) зависимость t_0 от β линейна. На рисунке 4.2 показана зависимость t_0 от

Размер частиц (фактически, от Kn). Кинетические кривые $NA(t)$ показаны для нескольких значений. Kn и β .

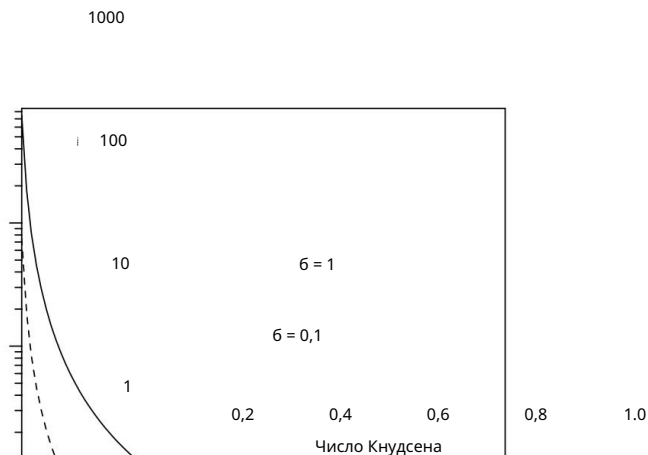


Рисунок 4.2 Время поглощения. Молекулы следов газа А достигают внутренней части частиц, тем самым увеличивая концентрацию А. Поглощение прекращается, как только концентрация А достигает

над поверхностью частицы становится равным Концентрация А вдали от частицы. Время насыщения в единицах $4Na/3vT$ отображается как функция Кнудсена число.

Применим WSRA к рассмотрению общего случая. Предположим, что оба реагента хорошо перемешаны (химическая реакция идет слишком медленно, поэтому диффузия У процесса есть время, чтобы сгладить профили реагентов). Пусть N_A и N_B будут общими число молекул реагентов, а N_C — число молекул продукта реакции. Мы также вводим v_a, v_b, v_c как молекулярный объем каждого Реагент. Тогда следующий набор уравнений управляет процессом:

$$\frac{dN_C}{dt} = \alpha(a) \frac{N_A}{N_B V} - \kappa \frac{N_C}{V} \quad (4.61)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = \kappa \frac{N_C}{V} - \alpha(a) \frac{N_A}{N_B V} \quad (4.62)$$

и

$$V(t) = v_a N_A + v_b N_B + v_c N_C \quad (4.63)$$

Чтобы ввести испарение C , мы должны добавить исходящий поток C в баланс потока,

$$\frac{dN_C}{dt} = \alpha(a) \frac{N_C}{N_C \beta_C V} + \kappa \frac{N_C}{V} - \text{испарение} \quad (4.64)$$

где N_C — константа Генри для продукта реакции C , а β_C — коэффициент прилипания. Вероятность наличия молекул C . Предполагается, что молекулы C отсутствуют вдали. из частиц.

Давайте представим веса

$$t_0 = \frac{\beta_C N_C V_0}{\alpha_0} \quad \text{и} \quad t_B = \frac{V_0}{\kappa N_A} \quad (4.59)$$

Тогда система уравнений (4.61) и (4.62) примет вид

$$\frac{dX}{dt} = \alpha(a) \frac{X}{V} - \xi \frac{XY}{V} \quad \text{и} \quad \frac{dY}{dt} = \eta \frac{XY}{V} - \alpha(a) \frac{X}{V} \quad (4.65)$$

где $\tau = t/t_0$, $\xi = t_0/t_A$ и $\eta = t_0/t_B$. Уравнение (4.59) также упрощается до

$$\frac{dZ}{dt} = \tau_0 \frac{Z}{t_C} + \frac{XY}{V} \quad (4.66)$$

где $t_C = N_C \beta_C V_0 / \alpha_0$ и $N_C, 0 = \kappa N_A$. Безразмерный объем определяется как

$$V = \frac{1}{V_0} (v_a N_A + v_b N_B + v_c N_C) \quad (4.67)$$

где $V_0 = v_b N_B / V_0$. Следовательно, безразмерный объем V удовлетворяет уравнению

$$V = Y + \mu X + \nu Y \quad (4.68)$$

где $\mu = N_A v_a / V_0$ и $\nu = N_C v_c / V_0$. На рисунке 4.3 показано решение множества уравнений (4.65), (4.66) и (4.68).



Мы рассмотрели поглощение газообразных реагентов аэрозольными частицами. Решающим моментом нашего рассмотрения является уравнение (4.35), связывающее поток реагента к частице с концентрацией молекул n_+ , испускаемых частицами. Значение n_+ фиксируется условием равенства внешнего потока расхода газа внутри частицы (например, за счёт химической реакции). Фактически это означает, что мы пренебрегли очень быстрыми переходными процессами, связанными с диффузией. Однако зависимость от времени более длительных процессов, изменяющих состав частицы, сохраняется. Основное внимание уделено зависимости кинетики поглощения от вероятности β прилипания молекулы реагента к поверхности частицы. Эта вероятность однозначно вводится граничным условием, накладываемым на функцию распределения молекул реагента.

Любой процесс поглощения продолжается конечное время до тех пор, пока либо концентрация реагентов внутри частицы не станет достаточной для остановки потока внутренней диффузии, либо химические реакции полностью не изменят состав частицы (см. рисунок 4.2). Мы нашли зависимость характерных времён от вероятности прилипания. Конечно, кинетика процесса была исследована.

Поскольку наша главная цель — изучение кинетики поглощения в зависимости от вероятности прилипания, мы рассматриваем только аэрозоли Кнудсена и свободномолекулярные аэрозоли (с достаточно большими числами Кнудсена), в противном случае поток реагентов к частице не зависит от вероятности прилипания. Тем не менее, зависимость от β может дать информацию о

4.7

Нуклеация

На протяжении многих десятилетий существует непримиримое противоречие между теоретическими предсказаниями и экспериментальными данными о спонтанном зародышеобразовании. Причина этого вполне ясна: сама проблема далека от простоты как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения. Это мнение общепризнанно и разделяется большинством исследователей нуклеации паров [1, 4, 8, 9, 41–43]. Разнообразие результатов измерений нуклеации навело меня на мысль о существовании ряда принципиально различных сценариев процесса нуклеации. Цель данного раздела — познакомить читателя с некоторыми из них.

Практически все современные теории образования новой фазы из пересыщенных паров основаны на модели, согласно которой пересыщенный пар состоит из мономерных молекул и кластеров (g -меров), взвешенных в газе-носителе. Кластеры либо растут при столкновениях, либо распадаются на фрагменты, образуя по пути новые кластеры меньшего размера:

$$(g_1) + (g_2) \rightleftharpoons (g_1 + g_2) \rightleftharpoons (g_1) + (g_2) + \dots + (g_k) \quad (4.69)$$

Предполагается сохранение массы:

$$g_1 + g_2 = \sum_{c=1}^k g_c \quad (4.70)$$

На первый взгляд такой подход выглядит вполне естественным. С другой стороны, определить, что это за кластер, непросто.

Действительно, расчёт свободных энергий кластера требует представления полной статистической суммы в виде произведения статистической суммы отдельных кластеров. Кластер является равновесной системой. Его статистическая сумма включает суммирование по состояниям, содержащим пространственно разделённые объекты. Например, статистическая сумма g -мера содержит суммирование по состояниям, где $g-1$ молекул связаны, а мономер находится вне зоны действия межмолекулярных сил. История этой проблемы уже имеет довольно почтенный возраст, превышающий полвека (см. работу Рейсса и др. [41] и приведённые там ссылки). Однако до сих пор она полностью не решена. Проще говоря, молчаливо пришли к общему мнению о правильности этой схемы и о допустимости рассмотрения равновесия отдельного g -мера, взвешенного в газоконденсируемой паровой смеси.

Теория зародышеобразования направлена на предсказание скорости образования новой фазы J , то есть скорости образования новых стабильных частиц в единице объёма в зависимости от температуры, пересыщения и некоторых других внешних параметров. Свободная энергия g -мера растёт при малых g , проходит через максимум и затем уменьшается с ростом размера частицы. Кластеры, размер которых соответствует максимальной свободной энергии, называются

4.7.1

Схема Силарда-Фаркаса

Современные кинетические подходы к проблеме зародышеобразования пересыщенных паров предполагают, что образование частиц происходит по более простой схеме, чем та, что дана уравнением (4.69) (схема Силарда-Фаркаса):

$$(g) + (1) \quad (g + 1) \quad (4.71)$$

При этом кинетические коэффициенты (скорости прямого αg и обратного βg) являются известными функциями g – числа конденсирующихся молекул пара (мономеров) – и параметров газа-носителя. Таким образом, данная схема предполагает, что g -меры взаимодействуют только с мономерами.

Пусть n_g — концентрация кластеров массой g , а C — концентрация пара.

Тогда стационарную скорость J рождения новых частиц можно записать следующим образом:

$$J = \alpha g - 1 C n_g - \beta g n_g \quad (4.72)$$

Правая часть этого уравнения — это просто число g -меров, пересекающих точку g вдоль оси масс. В стационарном состоянии это число не зависит от g и, следовательно, равно продуктивности сверхкритических зародышей J . Уравнение (4.72) представляет собой просто набор неоднородных линейных алгебраических уравнений относительно n_g . Решение этого уравнения легко найти. Вводим вспомогательные концентрации n_0 , которые являются решениями однородного уравнения: $0 = \alpha g - 1 C n_0$

$$g - 1 \beta g n_0 \quad (4.73)$$

Многие авторы рассматривают уравнение (4.73) как формулировку принципа детального равновесия, выражающего n_0 через равновесные характеристики эмбрионов.

Лушников и Сутугин [44] давно подчёркивали, что уравнение (4.73) не имеет отношения к равновесию. Уравнение (4.73) — это лишь формальный приём, решающий неоднородное линейное уравнение (4.72).

Из уравнения (4.72) находим

$$n_g = \frac{\alpha g - 1 C n_0}{\beta g} \quad (4.74)$$

и ищем решение уравнения (4.72) в виде $n_g = A g n_0$. Можно распознать метод переменных констант в этом трюке. Если мы положим граничное условие $n_G = 0$ при некотором очень большом G , то получим следующее:

- 1) Скорость зародышеобразования с точки зрения коэффициентов конденсации и испарения, а также концентрации мономера (см. [1] для обзора и обсуждения различных подходов) выглядит следующим образом:

$$J_2 = \frac{D_{жГ}}{1 + x_2 + x_2 x_3 + \dots + x_2 x_3 \dots x_G - 1} \quad (4.75)$$

$$\frac{\beta g}{ag} = \frac{C}{C} \quad (4.76)$$

$\beta g/ag$

2) Массовый спектр в интервале масс зародыша $1 < g < G$ имеет вид

$$cg = \frac{\alpha^1}{2ag} C^{1+xg+1+xg+1xg+2+\dots+xg+1xg+2\dots xG} \quad (4.77)$$

4.7.2

Скорости конденсации и испарения

Скорости βg и $u g$ можно найти из очень простых, но не всегда верных соображений.

Например, скорость конденсации просто заменяется произведением геометрического сечения на тепловую скорость молекул пара.

В этом случае,

$$\beta g = \pi(a_1 + ag)^2 vT \quad (4.78)$$

где ag — радиус g -мера, vT — относительная тепловая скорость мономера- g -мера,

$$vT = \frac{\pi kT}{8m_1, g} \quad \mu_{1, g} = \frac{m_1 m g}{m_1 + m g} \quad (4.79)$$

где $m g$ — масса g -мера.

Скорость испарения выражается через равновесное распределение паровых кластеров при насыщении, используя детальный балансировый анализ. Далее это распределение либо рассчитывается на основе принципов статистической механики, либо выражается через физико-химические константы объёмных жидкостей: поверхностное натяжение, насыпную плотность и т. д. [1, 4, 8, 9, 43].

Последний подход, хотя и является наиболее распространённым, существенно ограничен описанием свойств мельчайших кластеров, где макроскопические понятия, такие как поверхностное натяжение или плотность жидкого состояния, не работают. При этом начальные стадии процесса зародышеобразования либо существенно влияют на скорость зародышеобразования, либо даже полностью определяют её, как, например, в случае малых «магических» зародышей, способность к распаду которых подавляется их очень высокой энергией связи [45]. Существуют и другие ситуации, когда начальные стадии образования новой фазы имеют первостепенное значение: при очень высоких пересыщениях масса критического зародыша мала, и процесс образования регулируется только стадией димера.

Уравнение (4.75) наглядно демонстрирует роль начальных стадий зародышеобразования процесс следующим образом:

1) Скорость нуклеации пропорциональна α^1 – скорости образования димеров. Это не такой уж простой процесс, поскольку стабильные димеры не могут образоваться без третьего

2) В зародышеобразующем паре должны существовать смешанные димеры, состоящие из молекулы конденсирующегося пара и молекулы газа-носителя. Образование димеров из двух молекул пара легче происходит по реакции обмена, когда набегающая молекула пара замещает молекулу газа-носителя.

- 3) Каждый член в знаменателе правой части уравнения (4.75) (кроме 1, которым обычно пренебрегают) начинается с множителей $x_2, x_3, \dots$, содержащих скорости конденсации и испарения наименьших кластеров. В частности, если при $g = g_a$ имеются аномально устойчивые малые кластеры, скорость испарения которых пренебрежимо мала, суммы в знаменателях уравнений (4.75) и (4.77) обрезаются при $g = g_a$. Величина g_a никак не связана со степенью пересыщения и может быть сколь угодно меньше массы критического зародыша. В этом случае критические зародыши не играют решающей роли в процессе зародышеобразования.

Приведенный выше перечень наглядно демонстрирует, что при обработке данных по спонтанному зародышеобразованию порой не обойтись без детального знания кинетики образования мельчайших кластеров.

4.7.3

Термодинамически контролируемое зародышеобразование

Первые попытки описания процесса нуклеации основывались на термодинамической теории флуктуаций. Идея была (и остаётся) совершенно ясной и прозрачной: молекулы конденсирующегося пара должны находиться в объёме, где межмолекулярное взаимодействие достаточно сильно, чтобы удерживать их вместе. Чтобы найти вероятность образования такого кластера (критического или сверхкритического зародыша), необходимо найти свободную энергию кластера и возвести её в степень. Проблема заключается лишь в том, как найти эту свободную энергию. Вполне естественно было предположить, что эта свободная энергия тождественна свободной энергии жидкой (твёрдой) капли конденсирующегося вещества. Это предположение не так уж плохо для крупных капель; но если зародыш мал, могут возникнуть сомнения в обоснованности такого подхода. Конечно, можно попытаться найти свободную энергию, исходя из микропринципов, то есть вычислить свободную энергию кластера, решив соответствующую классическую или квантово-механическую задачу. В настоящее время наиболее распространённое выражение для скорости нуклеации: [13] $\frac{1}{2} v_1 N_2 S$

$$J = \frac{2\sigma}{\pi m_1} \frac{1}{\text{опыт}} \frac{1\sigma^3}{3} \frac{v_2}{16\pi (kT)^3 (\ln S)^2} \quad (4.80)$$

4.7.4

Кинетически контролируемое зародышеобразование

Крайне сложно представить, что в атмосфере может быть реализован сценарий очень медленного термодинамически контролируемого зародышеобразования. Более вероятен другой (кинетически контролируемый) сценарий, предполагающий образование критического зародыша после одного успешного столкновения с другой молекулой пара. В данном случае димер

отвод избыточной энергии, возникающей после образования связанного состояния двух молекул. Скорость зародышеобразования в этом случае пропорциональна второй степени концентрации пара.

Этот сценарий был подробно исследован в [24]. Показано, что в процесс роста вносят вклад только связанные состояния димера, что означает, что термодинамическое равновесие в этом случае никогда не достигается. Состояния в непрерывном спектре являются короткоживущими и, следовательно, должны игнорироваться при кинетическом рассмотрении процесса. Кинетический подход позволяет предположить, что сверхкритический зародыш может формироваться путём образования смешанных кластеров, состоящих из молекул конденсирующегося пара и молекул газа-носителя. Когда такой кластер растёт и достигает термодинамически контролируемого размера, молекулы газа-носителя улетают (они испаряются обратно из капли). Смешанные состояния растущего зародыша, по-видимому, неравновесны и, следовательно, не могут быть предсказаны в рамках термодинамически контролируемого сценария. Насколько мне известно, никто до сих пор не пытался рассмотреть такой тип зародышеобразования.

Между тем, существующие эксперименты иногда демонстрируют зависимость скорости нуклеации от давления несущего газа [43]. Кинетика процесса образования-роста частиц описывается схемой Силарда–Фаркаса, которая предполагает, что молекулы пара могут присоединяться (или выходить) одна за другой, пока растущая частица не достигнет критической массы. Этот кинетический сценарий приводит к известной цепочке уравнений для концентраций растущих частиц. Эта система уравнений может быть решена в стационарном пределе и даёт выражение для скорости нуклеации через эффективности испарения и конденсации. Если предположить справедливость принципа детального баланса, то эффективности испарения можно выразить через равновесные концентрации и эффективности конденсации. Тогда схема Силарда–Фаркаса приводит к известному выражению для скорости нуклеации. Кинетический подход отрицает этот этап. В настоящее время стало очевидно, что вторичные атмосферные аэрозоли в большинстве случаев образуются в соответствии с кинетическим сценарием.

Рассмотрим стадию зародышеобразования димера и сосредоточимся на кинетике его образования. Это означает, что сумма в знаменателе уравнения (4.75) ограничена первыми двумя членами. Это приближение справедливо при достаточно высоких пересыщениях.

С другой стороны, димеры дают нам очень хорошую возможность провести явный анализ, то есть точно рассчитать некоторые интересующие нас величины и увидеть, какие приближения лежат в основе вывода выражений для скоростей конденсации-испарения.

Начнём с определения димера. Наиболее естественный способ сделать это — рассматривать связанные состояния двух частиц как димеры [46]. Именно это определение принято во всех *ab initio* расчётах.

Но даже в случае димеров непросто ответить на вопрос: что означает «связанное состояние»? Считаем ли мы димерами квазистационарные состояния с положительными энергиями, принадлежащие непрерывному спектру (состояния ниже

скорости распада сравнимы или ниже скоростей прямых процессов разрушения димеров набегающими молекулами газа-носителя. К счастью, как показывают наши оценки, роль этих состояний пренебрежимо мала при достаточно гладких межмолекулярных потенциалах.

Димеры образуются в результате трёхчастичных процессов (двух конденсирующихся молекул и молекулы газа-носителя). Наше рассмотрение не выходит далеко за рамки традиционных подходов, заменяющих действительные сечения геометрическими. Тем не менее, краткий пересмотр этого пункта сделан для уточнения величин, входящих в выражение для коэффициента конденсации. Скорость распада димеров может быть найдена из детального балансового рассмотрения. Классический подход и правило полуклассического квантования применяются для расчёта плотности энергии связанных (и квазисвязанных) состояний двух молекул, а затем вероятности существования димера. После этого находится равновесная концентрация димеров, и детальное балансовое рассмотрение даёт скорость испарения димера. Здесь же приводится выражение для равновесной концентрации смешанных димеров (молекула пара плюс молекула газа-носителя). Хотя эта концентрация мала (несколько процентов), роль смешанных димеров не следует недооценивать.

Кинетика нуклеации через стадию димера рассмотрена в [46]. Сформулирована и решена система дифференциальных уравнений, описывающая временную эволюцию зародышеобразующей системы. Особое внимание уделено временной зависимости концентрации пара, которая практически определяет все остальное: спектры размеров частиц, а также количественную и массовую концентрации дисперсной фазы. Наиболее существенный вывод, вытекающий из этого рассмотрения, состоит в том, что в широком диапазоне внешних условий кинетические коэффициенты перемасштабируют плоскость время-концентрация, оставляя безразмерную форму кинетической кривой неизменной.

4.7.5

Нуклеация, контролируемая флуктуациями

Даже очень сильно пересыщенные пары состоят из независимых (невзаимодействующих) молекул (время взаимодействия значительно меньше времени свободного пролёта). Однако в таких парах скорость нуклеации чрезвычайно велика. Умеренно пересыщенный пар, в принципе, всегда содержит области очень сильного пересыщения, образующиеся за счёт флуктуаций плотности. Процесс нуклеации внутри этих областей протекает очень быстро, поэтому скорость нуклеации лимитируется скоростью образования таких флуктуационных областей. Поэтому детали процесса зародышеобразования внутри этих сильно пересыщенных областей не важны — он происходит мгновенно.

Здесь я возвращаюсь к старой идее о роли флуктуаций в процессе зародышеобразования. Но, в отличие от классического термодинамического подхода, я рассматриваю области флуктуаций, где молекулы (пока) не взаимодействуют. Плотность пара достаточна для создания высокого пересыщения, но он состоит из невзаимодействующих молекул. Очевидно, что такой сценарий можно описать схемой: $1 + 1 + 1 + \dots + 1 \rightarrow G$. Скорость процесса пропорциональна концентрации пара в мощности

можно наблюдать непосредственно. Дело в том, что процесс зародышеобразования сопровождается коагуляцией, которая также протекает очень быстро. Таким образом, только что образовавшиеся (в результате зародышеобразования) частицы коагулируют, и мы наблюдаем лишь конечный результат этого процесса. Это означает, что наблюдаемая скорость зародышеобразования ниже, чем предсказывает одна лишь теория зародышеобразования.

Скорость зародышеобразования при флуктуационно-контролируемом зародышеобразовании составляет

$$J = ACG \quad (4.81)$$

Именно это выражение использовалось в работах [46–50] для изучения процессов образования–роста частиц, контролируемых зародышеобразованием (см. следующие разделы).

4.8

Процессы, контролируемые нуклеацией

В этом разделе мы рассмотрим процессы образования и роста частиц, контролируемые нуклеацией [48–52]. В результате нуклеации образуются частицы, способные поглощать пар и устранять пересыщение. После этого процесс нуклеации прекращается, но уже образовавшиеся частицы продолжают расти за счёт конденсации и коагуляции. Этот эффект называется нуклеационным взрывом.

4.8.1

Взрывы зародышеобразования

Здесь мы рассмотрим развитие аэрозольного состояния, сделав следующие предположения:

- 1) В начальный момент времени включается источник конденсирующегося пара. Производительность источника (число частиц, образующихся в единице объёма за единицу времени) равна $I(t) = I_0 i(t)$, где I_0 — носитель размерности, а безразмерная функция $i(t)$ описывает зависимость производительности от времени (t) .
- 2) При $t = 0$ существует посторонний аэрозоль с известным распределением размеров, распределенным по массам частиц g как $N(g, 0) = N_0 n(g, 0)$, где $N_0 = N(g, 0)$ — числовая концентрация частиц, а масса частиц g измеряется в единицах масс конденсирующихся молекул.

Качественная картина развития ситуации выглядит следующим образом (рис. 4.4). В начальный период концентрация линейно растёт со временем (для простоты считаем $i = 1$), а затем начинает искривляться, поскольку часть пара конденсируется на посторонних частицах. При $t = t^*$, когда концентрация пара достигает достаточно высокого уровня для начала процесса спонтанного зародышеобразования, появляются вновь рождённые частицы, которые также начинают поглощать пар. При этом концентрация пара проходит через максимум, значение которого определяется либ

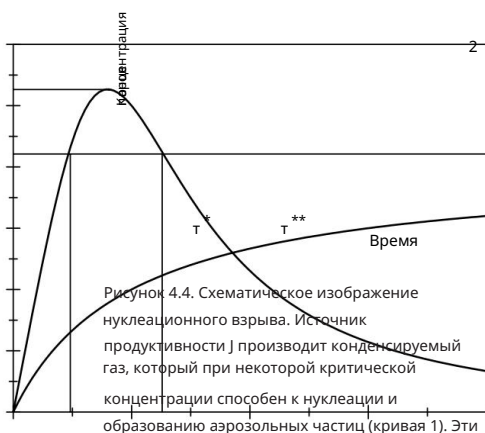


Рисунок 4.4. Схематическое изображение нуклеационного взрыва. Источник продуктивности J производит конденсируемый газ, который при некоторой критической концентрации способен к нуклеации и образованию аэрозольных частиц (кривая 1). Эти аэрозольные частицы, в свою очередь, служат стоком для конденсируемых молекул. Таким образом, частицы устраняют пересыщение и снижают концентрацию газа ниже порогового значения.

Нуклеация. Процесс зародышеобразования прекращается, но вновь образующиеся частицы продолжают расти, поглощая конденсирующиеся молекулы. Этот очень короткий процесс зародышеобразования называется нуклеационным взрывом. Посторонний аэрозоль, присутствующий в газе-носителе, способен предотвратить нуклеационный взрыв, поглощая избыток конденсирующегося пара.

Скоростью зародышеобразования или скоростью потери пара при конденсации на посторонних частицах. Процесс зародышеобразования прекращается при $t = t^*$, когда концентрация пара падает ниже критического значения c^* , что приводит к образованию мелкодисперсных частиц. Числовая концентрация последних зависит от характеристик посторонних частиц: их численной концентрации и некоторых геометрических характеристик (более сложных, чем просто средний радиус или средняя поверхность частиц [49]). На стадии постнуклеации эволюция продолжается, главным образом, за счёт роста посторонних частиц путём одновременного присоединения молекул пара и более мелких частиц к более крупным.

4.8.2

Конденсация, контролируемая нуклеацией

Образование новой фазы при фазовых переходах первого рода часто происходит через дисперсное фазовое состояние, то есть новая фаза представляет собой дисперсные частицы, взвешенные в несущей среде. Процессы, ответственные за образование дисперсных частиц,

включают:

- образование устойчивых зародышей путем нуклеации,
- их рост путем конденсации и
- коагуляционное старение образовавшейся дисперсной системы.

Кинетика зародышеобразования и конденсационного роста
Дисперсные частицы рассматриваются при следующих двух предположениях:

2) Эффективность конденсации является степенной функцией массы частицы.

Нетривиальная теория возмущений относительно параметра малости

$$\mu = (\text{масса зародышеобразующего вещества})/(\text{общая масса конденсируемого вещества})$$

Разработана теория, позволяющая описывать процессы конденсации, усиленные источником и свободные (без источника), в терминах двух универсальных функций: спектра масс частиц и концентрации конденсируемого вещества. Теория основана на преобразовании ренормгруппы, которое либо полностью исключает параметр малости из уравнений эволюции (если скорость нуклеации является алгебраической функцией концентрации конденсируемого вещества), либо оставляет его в выражении для скорости нуклеации, где этот параметр определяет только концентрационный масштаб процесса нуклеации (для скоростей нуклеации общего вида). Теория иллюстрируется точными аналитическими решениями кинетических уравнений нуклеации–конденсации для трёх практически важных случаев:

- преобразование газа в частицы в свободномолекулярном режиме,
- образование и контролируемый диффузией конденсационный рост островков на поверхностях, и
- образование и диффузионно-контролируемый рост дисперсных частиц в континууме режим.

Найдены аналитические выражения для масс-спектров растущих частиц в случае свободно конденсирующихся частиц. Конечные масс-спектры в свободно конденсирующихся системах демонстрируют весьма необычное поведение: они либо сингулярны при малых массах частиц, либо нет, в зависимости от значения показателя степени в зависимости скорости конденсации от массы.

Здесь мы возвращаемся к простой модели образования-роста частиц, уже изученной в [46]. Модель рассматривает образование частиц путем нуклеации и их последующий конденсационный рост в пространственно однородной газопаровой смеси.

Предполагается простая степенная зависимость эффективности конденсации $\alpha(g)$ от $= \alpha g^\gamma$. В [46] массы частицы, где g — число молекул в частице, а α и γ — константы $\alpha(g)$ показано, что при $\gamma = n/(n+1)$, где n — целое число, стадия конденсации может быть описана в терминах $n+1$ моментов распределения масс частиц, а все кинетические кривые являются универсальными функциями специально определенной универсальной переменной, играющей роль времени. Сразу возникает вопрос: сохраняется ли эта универсальность для других γ ? Здесь мы даем положительный ответ на этот вопрос и предлагаем процедуру перенормировки, справедливую в общем случае.

Масштабирование концентрации пара $C(t) = C_0 c(\theta)$, время $t = t_0 \theta$, частица масса $g = g_0 u$ и спектр масс частиц $N(g, t) = N_0 n(u, \theta)$, причем

$$C_0 = t_0 = \mu^{-1/(1-\gamma)/(4-2\gamma)} \quad g_0 = \mu^{-1/(2-\gamma)} \quad N_0 = \mu^{(3+\gamma)/(4-2\gamma)} \quad (4.82)$$

для конденсации, усиленной источником, или

$$t_0 = \mu^{-1/(1-\gamma)/(2-\gamma)} \quad g_0 = \mu^{-1/(2-\gamma)} \quad N_0 = \mu^{2/(2-\gamma)} \quad (4.83)$$

для приведения концентрации пара и спектра масс частиц к универсальной форме.

Окончательное выражение для спектра масс частиц находится в виде: $j(x) n(y, \tau) =$

$$y \tau^{1-\gamma} \frac{c(x)}{c(1)}, \quad \text{где } x = \frac{c(x)}{c(1)} \quad (4.84)$$

$\gamma = 1 - \gamma$, $j(x) = j(c(x)/c)$ — безразмерная скорость зародышеобразования, c/c — пересыщение, $\tau = c(t) dt$ и (x) — ступенчатая функция Хевисайда.

Безразмерная концентрация удовлетворяет уравнению

$$\frac{dc}{c} \frac{1}{\tau} = \text{знак равно } \frac{1}{(1-\gamma) c c} \frac{d\tau}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{j(\zeta)}{c(\zeta)} d\zeta \quad (4.85)$$

Это уравнение легко решить численно или даже аналитически. В частности, для свободного роста частиц в свободномолекулярном режиме и безбарьерного зародышеобразования окончательный спектр масс можно найти в виде

$$n(y) = y^{-2/3} \cosh(2\pi^{1/3} p_0 y^{1/3}) \sin(3\pi^{1/3} y^{1/3}) \chi(2\pi^{1/3} p_0 y^{1/3}), \quad \text{где } p_0 \quad (4.86)$$

= (18)^{1/4}. Таким образом, спектр растягивается от $y = 0$ до $y = y_{\max} = (\pi/6p_0)^3$.

Спектр масс частиц характеризуется только одним массовым параметром $\mu^{-3/4}$ и не может быть описан узкой кривой. Характерный размерный масштаб равен $a_0 \mu^{-1/4}$, где a_0 — размер молекулы (порядка 0,1 нм). Таким образом, значение максимального радиуса частицы составляет порядка 10 нм при $\mu = 10^{-8}$.

Наиболее существенным шагом, сделанным здесь и в более ранних работах [47–49], является эффективное использование относительной малости массы пара, затраченного на нуклеацию, по сравнению с общей массой пара. Считается, что этот параметр практически всегда мал: вся масса аэрозоля формируется за счёт конденсации пара на образующихся при нуклеации частицах. Это обстоятельство существенно упрощает рассмотрение кинетики процессов нуклеации–конденсации.

4.8.3

Рост, контролируемый зародышеобразованием путем коагуляции

Здесь мы представляем простую модель процесса образования-роста частиц, учитывающую зародышеобразование, конденсационный рост и коагуляцию [48, 49, 53–55]. Предполагается, что частицы образуются в свободномолекулярном режиме. Мы рассматриваем свободномолекулярный режим не только из-за его практической важности, но и потому, что простая и конкретная зависимость эффективности конденсации от массы частицы, $\alpha(g) = \alpha g^{2/3}$ (g — число молекул в частице), позволяет ограничить все рассмотрение тремя моментами распределения масс частиц. Эти моменты удовлетворяют системе из четырех дифференциальных уравнений первого порядка вместе с концентрацией пара. Некоторые сложности возникают, если процесс включает другие моменты. В этом случае предположение о логнормальной форме функции распределения масс частиц сохраняет простоту схемы.

Зародышеобразование. После взрыва зародыша вновь рождённые частицы растут, конденсируя нелетучий пар на своей поверхности и изменяя свою общую концентрацию посредством коагуляции.

Хотя здесь рассматривается безбарьерное зародышеобразование (скорость зародышеобразования J пропорциональна квадрату концентрации пара C), результаты легко обобщаются на произвольную зависимость скорости зародышеобразования от пересыщения. Это совершенно очевидно, поскольку время вспышки зародышеобразования значительно короче других характерных временных масштабов. С другой стороны, безбарьерное зародышеобразование очень часто встречается в процессах формирования наноматериалов и функционально довольно просто в работе. Поэтому мы принимаем $J = AC^2$.

В нашей модели используется метод моментов, который очень хорошо подходит для рассмотрения процесса образования и роста частиц в свободномолекулярном режиме. Лушников и Кулмала [46–50] обсудили применение этого метода к процессам роста в свободномолекулярном режиме и обнаружили, что три момента распределения размеров частиц и концентрации конденсирующегося пара могут быть описаны в терминах универсальных функций, при этом все детали процесса скрыты в масштабах осей времени и концентрации.

Данный подход может быть расширен путем включения в рассмотрение процесса коагуляции. Мы показываем, что существуют два различных масштаба времени, более короткий из которых определяет динамику стадии нуклеации-конденсации, а более длинный масштабирует коагуляционное старение. Установлено, что каждая стадия описывается набором из четырех универсальных функций, которые удовлетворяют четырем (своим для каждой стадии) дифференциальным уравнениям первого порядка, правые части которых содержат интегралы коагуляции. Эти интегралы вычисляются и выражаются через параметры логнормального распределения масс частиц. В отличие от общепринятых подходов, эти параметры включают в себя концентрацию числа частиц и два момента порядка $1/3$ и $2/3$. Этот шаг позволяет сформулировать близкий набор уравнений для этих трех величин и концентрации пара.

Этот набор содержит параметр малости $\mu = A/\alpha$, который не может быть рассмотрен прямым применением теории возмущений. Однако два весьма нетривиальных перемасштабирования позволяют разделить стадии зародышеобразования-конденсации и коагуляции-конденсации в процессе формирования-роста частиц и сформулировать два замкнутых набора уравнений, не содержащих параметр малости вообще.

Показано, что время стадии конденсации-зародышеобразования в $\mu^{-1/8}$ раз превышает характерное время конденсации $1/\alpha$. Концентрация частиц содержит параметр малости в степени $5/8$: $\varphi_0 \propto \mu^{5/8} \alpha$.

Стадия коагуляции длиннее стадии конденсации на $\mu^{-3/16}$. Асимптотический анализ показывает, что моменты и концентрация частиц являются алгебраическими функциями времени: $\varphi_{1/3} \propto t^{-3/5}$, $\varphi_{2/3} \propto t^{-1/5}$ и $\varphi_0 \propto t^{-7/5}$. Эти значения показателей степеней соответствуют предсказаниям теории самосохранения для коагуляции, усиленной источником, в свободномолекулярном режиме. Численный анализ подтверждает эти степенные законы и даёт значения констант перед степенями.

4.8.4

Вспышки зародышей в атмосфере

Регулярное появление в атмосфере нелетучих веществ антропогенного или естественного происхождения в конечном итоге приводит к их зародышеобразованию, образованию мельчайших аэрозольных частиц и их последующему росту. Образующийся аэрозоль способен ингибировать процесс зародышеобразования за счёт конденсации нелетучих веществ на поверхности вновь образующихся частиц. Этот процесс называется нуклеационным взрывом [9, 56].

Динамика атмосферных нуклеационных всплесков имеет свою специфику – в частности, рождение и рост частиц подавляются преимущественно уже существующими аэрозолями, а не свежее образованными частицами нуклеационной моды [21, 48, 49, 57, 58]. Во многих случаях нуклеационные всплески имеют гетерогенную природу. Наименьшие (необнаружимые) частицы, накопленные ночью, начинают расти днём благодаря фотохимическим циклам, активируемым солнечным светом, в результате которых образуются малолетучие (но не зародышеобразующие) вещества, способные активировать аэрозольные частицы [59]. Стабильные сульфатные кластеры [60–62] могут служить гетерогенными зародышами, провоцирующими вспышки зародышеобразования.

Всплески зародышеобразования регулярно наблюдались в атмосферных условиях и показано, что они служат важным источником ядер конденсации облаков [61, 63].

В настоящее время становится всё более очевидным, что нуклеационные взрывы в атмосфере могут вносить существенный вклад в образование облачных ядер конденсации [64] и, таким образом, влиять на климат и погодные условия на нашей планете (см., например, [65, 66] и ссылки в них). Современные взгляды связывают нуклеационные взрывы с дополнительным образованием нелетучих веществ, которые затем могут нуклеировать, образуя новые аэрозольные частицы, и/или конденсироваться на поверхности вновь рождающихся частиц, посторонних аэрозолей или атмосферных ионов. Производство нелетучих веществ, в свою очередь, требует наложения некоторых специальных условий на (i) скорости эмиссии летучих органических соединений из растительности, (ii) текущий химический состав атмосферы, (iii) скорости перемешивания и обменных процессов между нижней и верхней атмосферой, (iv) присутствие посторонних аэрозолей, служащих конденсационными поглотителями для газовых примесей (режим накопления) и коагуляционными поглотителями для частиц (режим нуклеации), и (v) взаимодействие с воздушными массами из загрязнённых или чистых регионов [58, 61–63, 67–72]. Такое множество самых разнообразных факторов, большинство из которых имеют стохастическую природу, препятствует прямым атакам на этот эффект. За последнее десятилетие появилось огромное количество полевых измерений динамики всплесков нуклеации [58, 61, 63, 67, 69–81].

Попытки моделирования этого важного и до сих пор загадочного процесса также предпринимались довольно давно. Здесь мы избегаем долгой истории этой проблемы и цитируем только недавние модели, появившиеся в XXI веке [65, 81–92]. В этих работах можно найти обширный список более ранних ссылок. Все модели (без исключения) исходят из общепринятой точки зрения, согласно которой химические реакции следовых количеств

Частицы рассматриваются как активные участники химических циклов в атмосфере, приводящих к образованию частиц [76, 93–95]. Следовательно, любая модель нуклеационных всплесков включала (и включает) связанные химические и аэрозольные блоки. Эта связь приводит к сильным нелинейностям, а это означает, что все внутриатмосферные химические процессы (не все из которых, к тому же, достоверно установлены) описываются системой нелинейных уравнений, и нет никакой гарантии, что мы знаем всех участников химических циклов, приводящих к образованию малолетучих газовых компонентов, которые затем преобразуются в мельчайшие аэрозольные частицы. Результаты моделирования нуклеационных всплесков в атмосфере представлены на рисунке 4.5.

Особое значение атмосферной серной кислоты подчеркивалось в [96]. Хотя ее общая концентрация недостаточна для обеспечения наблюдаемого роста частиц, в ряде работ доказана первостепенная роль H_2SO_4 в процессах атмосферной нуклеации.

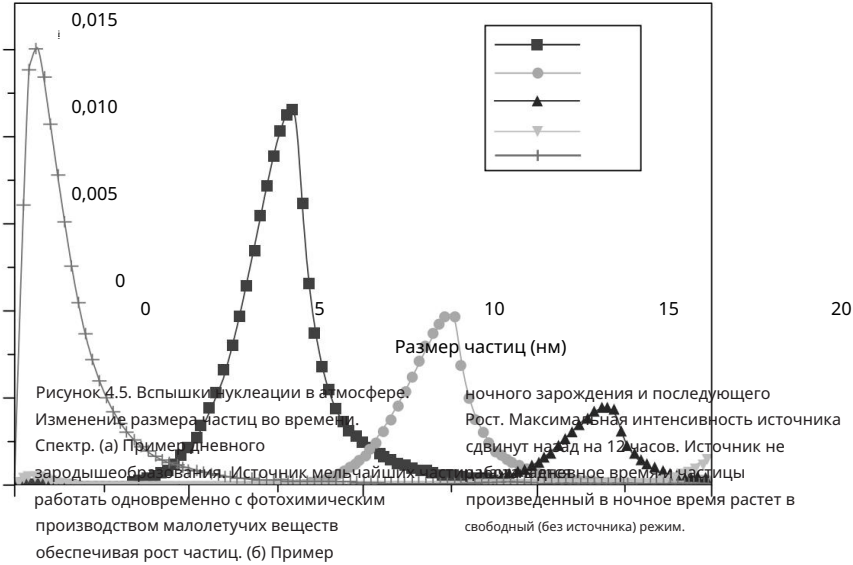
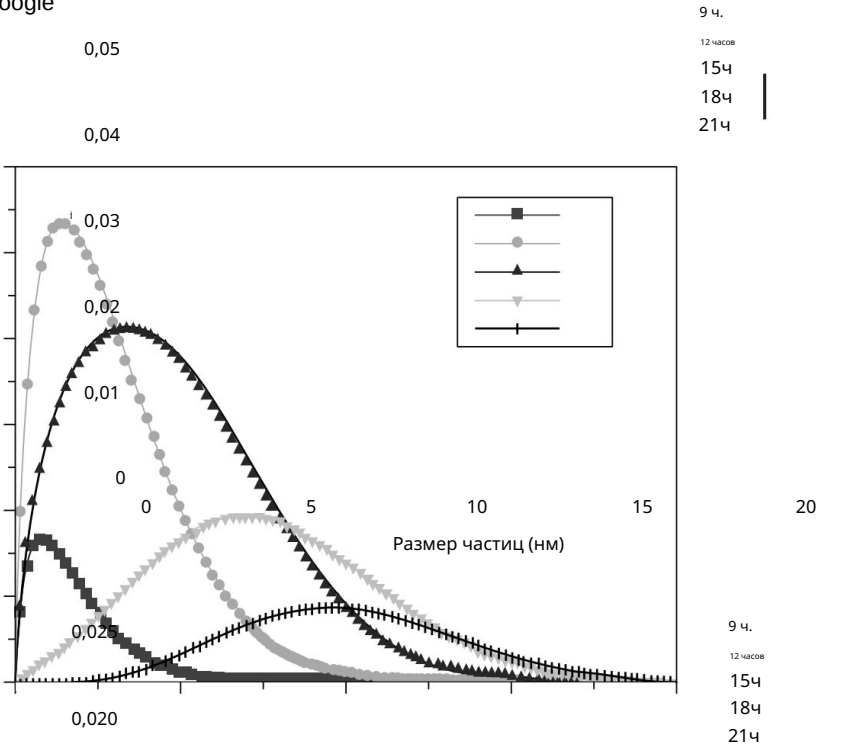
4.9

Заключение

В этой главе мы рассмотрели конденсацию, испарение и зародышеобразование. Эти три процесса вместе с коагуляцией ответственны за процессы образования и роста частиц. Мы подчеркивали, что аэрозоли не являются статическими объектами. В принципе, они не могут существовать в равновесном состоянии. Они всегда изменяются (иногда очень медленно). Испарение уменьшает размер частиц из-за потери молекул с поверхности частиц. Напротив, конденсация увеличивает массу и размер частиц за счет присоединения молекул конденсирующихся паров из несущего газа. Эти два эффекта можно описать в рамках одночастичной модели, то есть сбор аэрозольных частиц не влияет на эти процессы. Коагуляция аэрозолей принципиально отличается в этом отношении. Аэрозольные частицы способны объединяться при столкновении, образуя более крупные дочерние частицы. Роль сбора частиц в этом случае имеет принципиальное значение.

Конденсация рассматривалась как рост частиц вследствие столкновений между частицами и конденсируемыми молекулами. Молекула, ударяющаяся о поверхность частицы, захватывается ею. Скорость этого процесса пропорциональна разнице концентраций конденсируемых молекул вдали от частицы и на её поверхности. Коэффициент пропорциональности (называемый эффективностью конденсации) был найден для трёх режимов движения конденсируемых молекул к поверхности частицы. Я повторил вывод выражений для эффективности конденсации для свободномолекулярного и континуального режимов (малые и большие частицы по сравнению со средней длиной свободного пробега конденсируемых молекул). Затем был подробно обсужден переходный режим конденсации. Основным результатом этого раздела является вывод

Формальное выражение для $\alpha(a)$ проливает новый свет на природу известных и широко используемых в настоящее время приближений.



Испарение — это процесс выхода молекул из частицы. Этот процесс всегда возможен из-за тепловых флуктуаций энергии отдельных молекул. Когда энергия молекулы превышает потенциальный барьер, создаваемый другими молекулами в частице, соответствующая молекула может покинуть частицу. Скорость испарения можно выразить через равновесное давление пара и скорость конденсации. Существуют и другие подходы, рассматривающие выход молекул из частиц, исходя из первых принципов.

Химический состав аэрозольных частиц важен для эволюции аэрозоля. Он влияет на скорости физико-химических процессов и играет важную роль в установлении химического состояния окружающей среды. Я классифицировал все (известные мне) химические процессы, которые могут влиять на судьбу аэрозольных частиц. В частности, химический состав частиц определяет равновесное давление над поверхностью частицы и, следовательно, скорость конденсационного роста. В этом разделе я исследовал роль эффективности аккомодации массы в процессах роста и испарения частиц. Рассмотрение этого раздела позволяет лучше понять процессы, сопровождающие конденсацию и испарение. Стало ясно, что испарение представляет собой диффузию чужеродных молекул в потенциальной яме, созданной молекулами основного материала, и последующую диффузию в газовой фазе (при пересечении потенциального барьера на поверхности частицы). Давление испаряющихся молекул ограничивается процессами переноса внутри и снаружи частицы.

После краткого обсуждения значения термина «зародышеобразование» я рассмотрел три сценария зародышеобразования: (i) термодинамически контролируемое зародышеобразование, (ii) кинетически контролируемое зародышеобразование и (iii) зародышеобразование, контролируемое флуктуациями. Основной задачей настоящего рассмотрения был вывод и обсуждение выражения для скорости зародышеобразования. Проблема зародышеобразования до сих пор не решена.

Ссылки

1. Абрахам, Ф.Ф. (1974) Теория гомогенного зародышеобразования, Academic Press, Нью-Йорк.
2. Ландау, Л.Д. и Лифшиц, Е.М. (1998) Статистическая физика, Наука, Москва.
3. Анисимов, М.А. (2003) Нуклеация: теория и эксперимент. Известия АН СССР. Химия. 2003. Т. 72. № 5. С. 591.
4. Форд, И. Дж. и Харрис, С. А. (2004) Распад молекулярного кластера, рассматриваемый как выход из-под потенциала средней силы. Журнал химической физики, 120, 4428.
5. Фукс, Н.А. (2002) Механика аэрозолей, Пергамон, Нью-Йорк.
6. Гросс, ДХЭ (2001) Микростатистическая термодинамика, World Scientific, Сингапур.
7. Хилл, Т. (1956) Статистическая механика, принципы и избранные приложения, McGraw-Hill, Нью-Йорк.
8. Кашиев, Д. (2000) Нуклеация: Основы Принципы и применение, Баттерворт, Хайнеманн, Оксфорд.
9. Фридлендер, С.К. (2000) Дым, дымка, туман, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
10. Уильямс, ММР и Лоялка, СК (1991) Аэрозольная наука, теория и практика, Пергамон, Оксфорд.

- Скорость распределения отдельных капель при больших числах Кнудсена. Ленгмюр, 4, 631.
12. Шентер Г.К., Кацманн С.М., и Гарретт, Б.К. (1999) Динамическая теория зародышеобразования: новый молекулярный подход. Phys. Rev. Lett., 82, 3484.
13. Сайнфелд, Дж. Х. и Пандис, С. Н. (1998) Атмосферная химия и физика, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
14. Фридлендер 2001 г. на подходе.
15. Рейст, П.К. (1984) Введение в науку об аэрозолях, Macmillan, Нью-Йорк.
16. Хайди, Дж. М. и Брок, Дж. Р. Динамика аэроколлоидных систем, Пергам, Оксфорд.
17. Фукс, Н.А. (1959) Испарение и рост капель в газообразных средах, Pergamon, Лондон.
18. Дэвис, Э.Дж. (1983) Феномен переноса. ена с одной аэрозольной частицей. Aerosol Sci. Technol., 2, 121.
19. Фукс Н.А., Сутугин А.Г. (1971). Высокоскоростные аэрозоли, в сборнике «Темы современных исследований аэрозолей», под ред. ГМ Хайди и Дж. Р. Брок, Pergamon, Oxford, т. 2, стр. 1–60.
20. Ли, У. и Дэвис, Э.Дж. (1995) Испарение аэрозоля в переходном режиме. Аэрозольные Научные Технологии, 25, 11.
21. Макгроу, Р. и Марлоу, У. Х. (1983) Многостадийная кинетика зародышеобразования в присутствии аэрозоля. Журнал химической Физики, 78, 2542.
22. Фукс 1964 г. на подходе.
23. Лушников А.А., Кулмала М. (2004) Теория согласования потоков для зарядки частиц. Phys. Rev. E, 70, 046413.
24. Лушников, А.А. (2010) Введение в аэрозоли, в книге «Аэрозольная наука – всеобъемлющее руководство», под ред. И.Е. Аграновского, Wiley-VCH, Weinheim, Глава 1 (эта книга).
25. Сахни, Д.К. (1966) Влияние чёрной сферы на распределение потока бесконечного замедлителя. J. Nucl. Energy, 20, 915–920.
26. Бхатнагар, ПЛ, Гросс, ЕП, и Крук, М. (1954) Модель процессов столкновений в газах. I. Малоамплитудные процессы в заряженных и нейтральных однокомпонентных системах. Phys. Rev., 94, 511–525.
- и аэрозоли, в Теории дисперсных многофазных потоков, под ред. RE Meyer, Academic Press, Нью-Йорк, стр. 97–133.
28. Ситарски М. и Новаковски Б. (1979). Скорость конденсации следов паров на аэрозоле Кнудсена из решения уравнения Больцмана. J. Colloid Interface Sci., 72, 113–122.
29. Лоялка, С.К. (1986) Проблемы динамики разреженного газа в науках об окружающей среде, в книге «Динамика разреженного газа XV», т. 1, под ред. В. Боффи и К. Черчиньяни, Б.Г. Тюбнера, Штутгарт.
30. Лоялка, С.К. и Парк, Дж.В. (1988) Рост аэрозоля путем конденсации: обобщение формулы Мейсона. Дж. Наука о коллоидном интерфейсе, 125, 712.
31. Лоялка, СК, Хамуди, С.А., и Томпсон, Р. В. (1989) Изотермическая конденсация на сферической частице. Жидкости А, 1, 358.
32. Томпсон, Р.В. и Лоялка, СК (1986). Конденсационный рост сферической капли: предел свободной молекулы. J. Aerosol Sci., 17, 723.
33. Чарлсон, Р. Дж. и Хайтценберг, Р. Л. (1995) Аэрозольное воздействие на климат, John Wiley & Sons, Ltd, Чичестер.
34. Чарлсон, Р. Дж., Шварц, С. Э., Хейлс, Дж. М., Сесс, Р. Д., Кокли, Дж. А. младший, Хансен, Дж. Э. и Хофманн, Д. Дж. (1992) Влияние антропогенных аэрозолей на климат. Наука, 255, 423.
35. Давидовиц, П., Ху, Дж. Х., Уорсноп, DR, Zahnister, MS, и Kolb, CE (1995) Проникновение молекул газа в жидкости. Faraday Discuss., 100, 65.
36. Клемент, К.Ф., Кулмала, М., и Весала, Т. (1996) Теоретическое рассмотрение вероятностей прилипания. Дж. Аэрозольная наука, 27, 869–882.
37. Макмерри, П. Х. и Уилсон, Дж. К. (1982) Законы роста образования вторичных атмосферных аэрозолей: значение для механизмов химического преобразования. Атмосфера и окружающая среда, 16, 121.
38. Черчиньяни 1993 г. впереди.
39. Натансон Г.М., Давидовиц П., Уорсноп Д.Р. и Колб К.Э. (1996) Динамика и кинетика на границе раздела газ-жидкость. Журнал физики и химии, 100, 13007.

- реакции газов в каплях жидкости.
Атмосфера. Окружающая среда., 25A, 2371.
41. Рейсс, Х., Табахзаде, А., и Талбот, Дж.
(1990) Молекулярная теория зародышеобразования
в паровой фазе: физически согласованный
кластер. Журнал химической физики, 92, 1266.
 42. Лааксонен А., Таланкер В. и
Окстоби, Д. В. (1995) Нуклеация: измерения,
теория и атмосферные приложения. Англ.
Rev. Phys. Chem., 46, 189.
 43. Анисимов 2004 год впереди.
 44. Лушников и Сутугин 1976 г. (далее) 45. Смирнов,
Б.М. (2000) Кластеры и малые частицы в газах
и плазме, Springer, Нью-Йорк.
 46. Лушников А.А., Кулмала М.
(1998) Димер в зародышеобразующем паре. Phys.
Преподобный Е, 58, 3157.
 47. Лушников А.А., Кулмала М.
(1998) Зародышеобразование и рост дисперсных
частиц, контролируемые зародышеобразованием .
Rev. Lett., 81, 5165.
 48. Лушников А.А., Кулмала М.
(2000) Посторонние аэрозоли в
зародышеобразующем паре. J. Aerosol Sci., 31, 651.
 49. Лушников А.А., Кулмала М.
(2000) Взрыв зародыша в коагулирующей
системе. Phys. Rev. E, 62, 4932.
 50. Лушников А.А., Кулмала М.
(2001) Кинетика зародышеобразования и
конденсационного роста дисперсных частиц.
Phys. Rev. E, 63,
061109.
 51. Лушников А.А., Кулмала М.
(1995) Источник усиленной конденсации в
монокомпонентных дисперсных системах.
Phys. Rev. E, 52, 1658.
 52. Лушников А.А., Кулмала М., Арстила,
Х., и Западский, Э.Л. (1996) Ускоренная
конденсация однокомпонентного пара в
переходном режиме. J. Aerosol Sci., 27, 853.
 53. Уоррен, Д.Р. и Сайнфелд, Дж.Х. (1985)
Моделирование эволюции распределения
размеров аэрозолей в системах с
одновременным зародышеобразованием,
конденсацией и коагуляцией. Aerosol Sci. Technol., 4, 31.
 54. Працинис, С.Е., Фридлендер, С.К. и Перлстайн,
А.Дж. (1986) Теория аэрозольного реактора:
устойчивость и динамика
 55. Працинис, С.Э. (1988) Одновременная нуклеация,
конденсация и коагуляция в аэрозольных
реакторах. J. Colloid Interface Sci., 124, 416–427.
 56. Фридлендер, С.К. (1983) Динамика
образования аэрозолей при химических
реакциях. Ann. NY Acad. Sci., 354, 1.
 57. Керминен, В.-М., Пирьола, Л. и Кулмала,
М. (2001) Насколько значительно
коагуляционное удаление ограничивает
образование атмосферных частиц? J.
Geophys. Res. 106, (D20),
24119–24125.
 58. Дал Масо, М., Кулмала, М., Лехтинен, К.Е.Й.,
Макела, Дж.М., Аалто, П. и О'Дауд, К.Д.
(2002) Конденсационные и коагуляционные
стоки и образование частиц в режиме
нуклеации в прибрежных и бореальных
пограничных слоях. J. Geophys.
Рез., 107, (D19), 8097.
 59. Кулмала М., Лехтинен К.Е.Й. и
Лааксонен, А. (2006) Теория активации
кластеров как объяснение линейной
зависимости между скоростью образования
частиц размером 3 нм и концентрацией
серной кислоты. Atmos. Chem. Phys., 6, 787–
793.
 60. Кулмала М., Пирьола Л. и Макел " а,
JM (2000) Стабильные сульфатные кластеры
как источник новых атмосферных частиц.
Природа, 404, 66–69.
 61. Кулмала М., Вехкамаки Х., Пет ай " а,
Т., Дал Масо, М., Лаури, А., Керминен, В.М.,
Бирмили, В., и Макмерри, П.Х.
(2004) Образование и скорости роста
ультрадисперсных атмосферных частиц:
обзор наблюдений. J. Aerosol Sci., 35, 143–176.
 62. Кулмала, М., Хари, П., Лааксонен, А. и Виисанен,
Й. (2005) Исследовательское подразделение
физики, химии и биологии состава атмосферы
и изменения климата: обзор последних
результатов.
Бореальная окружающая среда. Res., 10, 459–478.
 63. Кулмала, М. (2003) Как частицы зарождаются
и растут. Наука, 302, 1000–1001.
 64. Пруппахер, Х.Р. и Клетт, Дж.Д. (1980).
Микрофизика облаков и осадков, Рейдель,
Дордрехт.
 65. Спраклен Д.В., Карслав К.С., Кулмала
М., Керминен В.М.,

- События нуклеации в общей концентрации частиц в региональном и глобальном масштабах. Атмосфера. Химия. Физика, 6, 5631–5648.
66. Тейлор, Ф. В. (2002) Пересмотр парникового эффекта и изменения климата. Респ. Прог. Физика, 65, 1.
67. Керминен, В.-М., Вирккула, А., Хилламо, Р., Векслер, А.С. и Кулмала, М. (2000) Вторичные органические вещества и образование ядер конденсации в атмосферных облаках. Журнал геофизических исследований, 105, с. 9255–9264.
68. Адамс, П. Дж. и Сайнфелд, Дж. Х. (2002) Прогнозирование глобального распределения размеров аэрозолей в моделях общей циркуляции. Дж. Геофиз. исследования, 107, (D19), 4370.
69. Бой, М. и Кулмала, М. (2002) События нуклеации в континентальном пограничном слое: влияние физических и метеорологических параметров. Атмосфера. Химическая физика, 2, 1–16.
70. Кулмала М., Керминен В.-М., Анттила Т., Лааксонен А. и О'Дауд К.Д. (2004) Образование органических аэрозолей посредством активации сульфатных кластеров. J. Geophys. Res., 109, (D4), 4205.
71. Кулмала М., Лааксо Л., Лехтинен КЕЙ, Риипинен И., Дал Масо М., Анттила Т., Керминен В.-М. и Хоррак У. (2004) Начальные этапы роста аэрозоля. Атмосфера. хим. Физ., 4, 2553–2560.
72. Керминен В.-М., Анттила Т., Лехтинен КЕЙ и Кулмала М. (2004). Параметризация образования новых частиц в атмосфере: применение к системе, включающей серную кислоту и конденсируемые водорастворимые органические пары. Aerosol Sci Technol., 38, 1001–1008.
73. Кавоурас, И.Г., Михалопулос, Н., и Стефану, Э.Г. (1998) Образование атмосферных частиц из органических кислот, производимых лесами. Nature, 395, 683–686.
74. Кулмала, М., Дал Масо, М., Макела, Дж. М., Пирьола, Л., Вакева, М., Аалто, П., Мииккулайнен, П., Хамери, К. и О'Дауд, К. (2001) О формировании, росте и составе частиц в режиме зародышеобразования. Tellus B, 53, 479–490.
- Хоэлл, К., О'Дауд, С.Д., Карлссон, Х., Ханссон, Х.-К., Вакева, М., Копонен, И.К., Бузориус, Г., и Кулмала, М. (2001) Физическая характеристика аэрозольных частиц во время нуклеации. Tellus B, 53, 344–358.
76. Янсон, Р., Розман, К., Карлссон, А. и Ханссон, Х.-К. (2001) Биогенная эмиссия и газообразный предшественник лесных аэрозолей. Tellus B, 53, 423–440.
77. О'Дауд, К.Д., Аалто, П., Хамери, К., Кулмала М. и Хоффманн Т. (2002) Образование аэрозолей: атмосферные частицы из органических паров. Природа, 416, 497–498.
78. Бой М., Ранник У., Лехтинен, КЕ, Tarvainen, V., Nakola, H. и Kulmala, M. (2003) События нуклеации в континентальном пограничном слое: долгосрочный статистический анализ характеристик, связанных с аэрозолями. J. Geophys. Res., 108, (D21), 4667–4675.
79. Любовева Ю.С., Согачева Л., Дал Масо, М., Бонн, Б., Керонен, П. и Кулмала, М. (2005) Сезонные изменения микропримесей газов, метеорологических параметров и образование аэрозолей в бореальных лесах. Boreal Environ. Res., 10, 493–510.
80. Керминен В.-М., Лехтинен К., Анттила Т. и Кулмала М. (2004) Динамика атмосферных частиц режима нуклеации: временной анализ. Теллус Б, 56 лет, 135–146.
81. Штольценбург, М.Р., Макмерри, П.Х., Сакурай, Х., Смит, Дж. Н., Молдин, Р. Л., Эйзеле, Ф. Л., и Клемент, К. Ф. (2005) Темпы роста количества свежезародившихся атмосферных частиц в Атланте. J. Geophys. Res., 110, (D22), D22C05.
82. Барретт, Дж. К. и Клемент, К. Ф. (1991) Концентрации аэрозоля в результате взрыва зародышей. J. Aerosol Sci., 22, 327–335.
83. Клемент, К.Ф. и Форд, И.Дж. (1999) Превращение газа в частицы в атмосфере: II. Аналитические модели нуклеационных всплесков. Атмосфера и окружающая среда, 33, 489–499.
84. Клемент, К.Ф., Пирджола, Л., Туохи, К.Х., Форд, И.Дж. и Кулмала, М. (2006) Аналитические и численные расчеты образования аэрозоля серной кислоты в

85. Adams et al 2002 (ожидается).

86. Корхонен, Х., Лехтинен, К.Е.Й., Пирьола, Л., Напари, И., Вехмаки, Х., Ноппель, М. и Кулмала, М. (2003) Моделирование режима атмосферной нуклеации: сравнение моделей нуклеации и представлений распределения размеров. *Ж. Геофиз. исследования*, 108, (D15), 4471.

87. Лехтинен К.И. и Кулмала М. (2003) Модель образования и роста частиц в атмосфере с молекулярным разрешением по размеру. *Атмосфера*. Химическая физика, 3, 251–257.

88. Пасха Р.Ц., Ган С.Дж., Жан Ю., Сейлор, Р.Д., Чепмен, Э.Г., Лаулайнен, Л.С., Абдул-Раззак, Х., Люнг, ЛР, Блан, Х. и Завери, Р.А. (2004) MIRAGE: описание модели и оценка аэрозолей и микропримесей газов. *Журнал геофизических исследований*, 109, D20210.

89. Анттила Т., Керминен В.-М., Кулмала М., Лааксонен А. и О'Дауд К.Д. (2004) Моделирование образования органических частиц в атмосфере. *Химическая физика атмосферы*, 4, 1071–1083.

90. Корхонен Х., Лехтинен К.Е.Й. и Кулмала М. (2004) Многокомпонентная аэрозольная динамическая модель UNMA: разработка и проверка модели. *Атмосфера*. Химическая физика, 4, 471–506.

91. Джейкобсон М.З. и Турко Р.П. (1995). Моделирование конденсационного роста, испарения и коагуляции аэрозолей с использованием комбинированной подвижной и стационарной размерной сетки. *Aerosol Sci. Technol.*, 22, 73.

92. Грини А., Корхонен Х., Лехтинен К., Исаксен И. и Кулмала М. (2005). Комбинированная модель фотохимии и динамики аэрозолей: разработка модели и исследование образования новых частиц. *Бореальная окружающая среда*. *Res.*, 10, 525–541.

и Сайнфельд, Дж. (1997) Образование органических аэрозолей при окислении биогенных углеводородов. *J. Atmos. Химия*, 26, 189.

94. Гриффин, Р., Кокер, Д.Р., Флаган, Р. и Сайнфельд, Дж. Х. (1999) Образование органических аэрозолей при окислении биогенных углеводородов. *J. Geophys. Res.*, 104, 3555.

95. Гриффин, Р., Дабдуб, Д. и Сайнфельд, Дж. Х. (2002) Вторичный органический аэрозоль: I. Атмосферный химический механизм образования молекулярных компонентов. *J. Geophys. Res.*, 107, (D17), 4332.

96. Кулмала, М., Керминен, В.-М., и Лааксонен, А. (1995) Моделирование влияния образования серной кислоты на концентрацию атмосферных аэрозолей. *Атмосфера и окружающая среда*, 29, 377–382.

Дополнительное чтение

Адамс, П. Дж. и Сайнфельд, Дж. Х. (2003) Непропорциональное влияние выбросов твердых частиц на глобальную концентрацию ядер конденсации облаков. *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1239.

Черчиньяни, К. (1975) Теория и применение уравнения Больцмана, *Scottish Academic Press*, Эдинбург.

Даль Масо М., Кулмала М., Рииппинен И., Хуссейн, Т., Вагнер, Р., Аалто, П.П. и Лехтинен, К.Э.Дж. (2005) Образование и рост свежих атмосферных аэрозолей: восемь лет данных о распределении размеров аэрозолей из SMEAR II, Hyttiala, Финляндия. *Boreal Environ. Res.*, 10, 323–336.

Эйзель, Флорида и Хэнсон, ДР (2000) Первый Измерения предзародышеобразующих молекулярных кластеров. *Журнал физики и химии*, 104, 830–836.

Углеродсодержащие аэрозоли (сажа) в атмосфере, образующиеся при сжигании топлива: взаимодействие с водой и влияние на климат

Ольга Борисовна Поповичева

5.1

Аэрозоли черного углерода в атмосфере: выбросы и влияние на климат

В последние годы значительные антропогенные изменения климата становятся всё более очевидными. Антропогенные аэрозоли, образующиеся в результате горения, значительно увеличили глобальную аэрозольную нагрузку по сравнению с доиндустриальной эпохой. Оценки глобальных выбросов субмикронных углеродсодержащих аэрозолей достигают 8–17 Тг/год в зависимости от различных рассматриваемых источников горения, коэффициентов выбросов и использования топлива [1, 2]. Выбросы от сжигания мазута (промышленного и бытового), транспорта (автомобильного, авиационного и судоходного) и сжигания биомассы (лесные пожары и сжигание древесины в жилых домах) составляют приблизительно 25% всех антропогенных выбросов мелких аэрозолей. Аэрозоль черного углерода (ЧУ) является повсеместно распространенным веществом, которое образуется при неполном сгорании углеводородного топлива. Он может быть обнаружен в атмосфере, почве и отложениях в качестве долгосрочного геохимического поглотителя углерода и является индикатором антропогенной деятельности в городских регионах. Вклад ископаемого топлива оценивается в 38% глобального запаса выбросов аэрозолей горения [2].

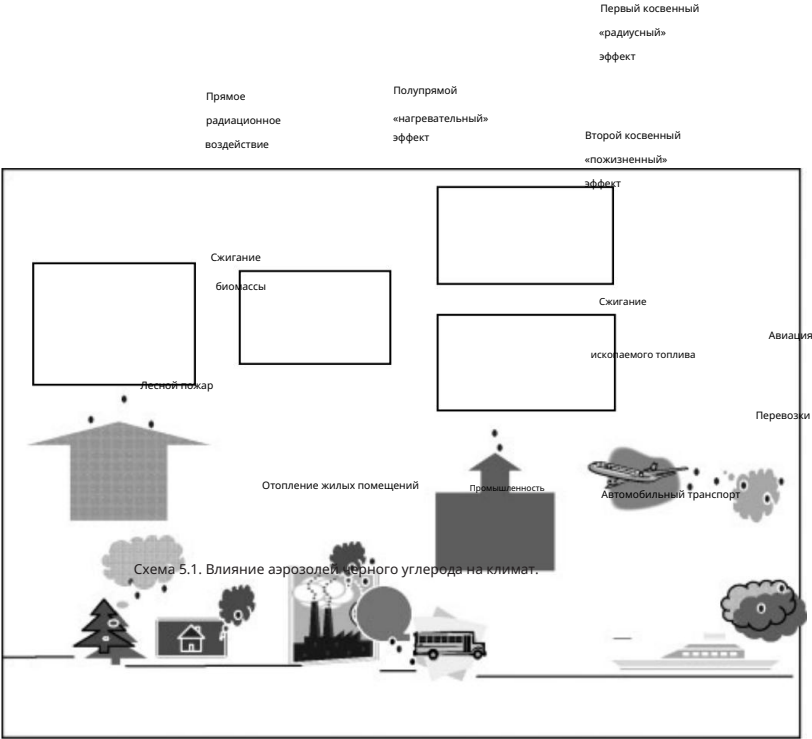
В последние годы аэрозоли, образующиеся при горении, постепенно привлекают всё большее внимание в связи с их воздействием на окружающую среду и климат в глобальном масштабе, а также рисками для здоровья на местном уровне. Физические, химические и токсикологические характеристики частиц черного углерода могут значительно различаться в городских и сельских районах, а также в континентальной и морской среде. В городских районах аэрозоль, выбрасываемый дизельными двигателями, считается опасным загрязнителем, влияющим на здоровье человека, особенно вблизи зон общественного транспорта (дорог и портов). Такой аэрозоль может вызывать обострение респираторных, сердечно-сосудистых и аллергических заболеваний [3].

Аэрозоли, образующиеся в результате горения, в настоящее время привлекают всё большее внимание из-за их возможного воздействия на радиационный баланс и облачность. Межправительственная группа экспертов по изменению климата (МГЭИК) подчеркнула важность комплексных оценок антропогенного аэрозольного воздействия для понимания наиболее важных аспектов изменения климата [1].

Радиационное воздействие обычно выражается через «возбуждение»: изменение чистого

Атмосферные изменения, являющиеся крупнейшими с точки зрения глобального среднего значения, при воздействии около $+2,5 \text{ Вт м}^{-2}$ [1]. Противоположный эффект, охлаждающий атмосферу, обеспечивается увеличением рассеивающих или отражающих аэрозолей, в первую очередь сульфатов: их текущее воздействие составляет около $0,4 \text{ Вт м}^{-2}$. В то время как многие аэрозоли отражают свет обратно в космос, только углеродсодержащие аэрозоли (также называемые черным углеродом в оптических исследованиях) доминируют в поглощении света аэрозолями во многих регионах. Прямой эффект радиационного потепления, вызванный черным углеродом ископаемого топлива, оценивается как воздействие до $0,4 \text{ Вт м}^{-2}$, в то время как более высокие оценки получены при рассмотрении сжигания биомассы вблизи наиболее загрязненных районов Европы, максимальное воздействие составляет 2 Вт м^{-2} [4]. Прогнозируется, что антропогенный сажа приведет к повышению глобальной и ежегодной средней равновесной температуры приземного воздуха на $0,2 \text{ К}$ и даже на целых $0,4 \text{ К}$, если предположить, что сажа будет смешиваться с сульфатными аэрозолями [5].

Одной из наиболее актуальных и приоритетных проблем исследований в области климатических оценок воздействия аэрозолей сажи является их влияние на радиационные свойства облаков [6]. На схеме 5.1 представлены основные эффекты аэрозолей сажи на климат. Первый косвенный эффект заключается в том, что аэрозоли сажи увеличивают концентрацию облачных капель, выступающих в качестве ядер конденсации облаков (ЯКО), и тем самым уменьшают эффективный радиус облака (эффект «радиуса»). Хорошо поглощающие частицы могут вызывать специфический полупрямой эффект, связанный с нагревом воздуха и испарением облаков (эффект нагревания), который может изменить вертикальный профиль температуры и динамическую структуру облаков. Второй косвенный эффект заключается в том, что уменьшение эффективного радиуса облачных капель приводит к уменьшению



Оптические свойства облаков являются наиболее неопределенным компонентом воздействия на климат за последние 100 лет [7].

В настоящее время выбросы твердых частиц с судов привлекают всё большее внимание, поскольку судоходство может вносить значительный вклад в общий глобальный баланс чёрного углерода, но его выбросы изучены недостаточно по сравнению с выбросами наземного транспорта [8]. Наблюдения подтверждают, что суда с дизельными двигателями, работающие на тяжёлом топливе, могут способствовать образованию чёрного углерода в морских слоистых облаках и создавать траектории движения судов, изменяющие отражательную способность облаков, в то время как воздействие судов, работающих на дистиллированном дизельном топливе, значительно меньше [9].

Промышленные предприятия, дорожный транспорт и сжигание древесины в жилых домах представляют собой источники сажи, расположенные над сушей. Даже если они не создают видимой облачности, выбросы этих частиц переносятся конвекцией и могут существенно влиять на концентрацию сажи в тропосфере [10]. Однако, хотя выбросы дизельных частиц в городских районах в последние годы вызвали серьёзную обеспокоенность, другие источники выбросов до сих пор недостаточно изучены.

Ряд моделей глобального климата и переноса излучения [6, 7, 10] оценили первый косвенный эффект аэрозоля сажи, предоставив значение около $1,5 \text{ Вт м}^{-2}$. Однако неопределенность в их оценках остается одной из самых высоких в современных климатических исследованиях. Это связано с высокой неоднородностью эмиссии и нагрузки аэрозоля сажи, а также со сложной взаимосвязью между физико-химическими свойствами аэрозоля и микрофизикой облаков. Ситуация осложняется: (i) большим разнообразием источников горения, сжигающих газообразное, жидкое и твердое топливо в различных двигателях, котлах, плитах и духовках; (ii) зависящими от источника свойствами выбрасываемых частиц сажи; и (iii) неполной базой данных о поведении аэрозолей сажи во влажной атмосфере. Современные модели глобального климата в настоящее время упрощают ситуацию, предполагая, что частицы черного углерода изначально гидрофобны и действуют как CCN только после того, как они смешаются с сульфатами, тем самым упуская из виду свойства гидратации исходных аэрозолей сгорания.

Дистанционные наблюдения и теоретические исследования климата Земли доказывают, что облака оказывают сильное влияние на баланс лучистой энергии. В этом контексте аэрозоли, образующие лёд, имеют особое значение, поскольку они могут допускать зародышеобразование льда при более низких пересыщениях, чем те, которые необходимы для однородного замерзания, что приводит к увеличению покрытия перистыми облаками и изменению их микрофизических и оптических свойств [11]. Анализ аэрозолей, образующих лёд, взятых из перистых облаков, показал, что в них преобладают углеродистые частицы [12]. Однако существует значительная неопределённость в отношении количественной оценки способности аэрозолей, образующихся при горении, к зародышеобразованию льда в верхней тропосфере, поскольку, используя измерения *in situ*, трудно получить однозначные доказательства того, что аэрозоли с углеродом непосредственно участвуют в образовании облаков.

Потенциально сильное косвенное воздействие аэрозоля на кристаллы льда было выведено путем включения гетерогенного зародышеобразования льда на углеродсодержащих аэрозолях вместе с

гетерогенных зародышей льда (IN) увеличивается по сравнению с увеличением числа сульфатных аэрозольных частиц. Добавление даже небольшого количества, но эффективного гетерогенного IN в область, где кристаллы льда образуются в основном за счет гомогенного замораживания, может привести к заметному подавлению относительной влажности (RH) по отношению к льду (RHi) и, таким образом, может снизить плотность числа кристаллов перистого льда. Более того, важность гетерогенного замораживания по сравнению с процессом гомогенного зародышеобразования замерзания сильно зависит от размера частиц и массового процента в капле [11]. Присутствие нерастворимых частиц размером более 0,5 мкм в пределах всего нескольких процентов популяции CCN снижает концентрацию кристаллов льда на порядок по сравнению с частицами меньшего размера 0,08 мкм. Менее частые наблюдения RHi выше 130% вне облаков в Северном полушарии по сравнению с Южным могут подтверждать предположение о том, что гетерогенное замерзание аэрозолей продуктов сгорания происходит, по крайней мере, в некоторых загрязненных регионах перистых облаков средних широт Северного полушария [15]. Однако в фоновой атмосфере аэрозоли сажи должны присутствовать в смеси с другими аэрозолями, тогда как доля частиц, обладающих специфической гетерогенной активностью льдообразования, может быть относительно низкой, за исключением, возможно, относительно неразбавленных исходных шлейфов (например, выхлопных газов самолетов или шлейфа от сжигания биомассы).

Недавние исследования по измерению концентрации частиц сажи в верхней тропосфере показали, что их средняя плотность составляет порядка $0,1 \text{ см}^{-3}$, что коррелирует с расходом топлива коммерческими авиалиниями [1]. Наибольшие концентрации сажи в верхней тропосфере наблюдаются в регионах над США и Европой. Авиация может вызывать значительное увеличение концентрации частиц сажи более чем на 30% в регионах с высокой интенсивностью полетов [10].

Хотя количество сажи, серы, металлических частиц и оксидов азота, выбрасываемых самолетами, невелико по сравнению с общим содержанием их в атмосфере, на высоте полета самолета эти выбросы могут представлять собой доминирующий источник.

Предполагается, что аэрозоли сажи, образующиеся в результате деятельности авиации, усиливают образование инверсионных следов и перистых облаков [16], тем самым вызывая положительное радиационное воздействие [17]. Основным источником неопределенности при оценке воздействия аэрозолей сажи, выбрасываемых самолетами, на изменение климата является их роль в формировании инверсионных следов и вторичное воздействие на формирование перистых облаков посредством потенциального действия в качестве ИН. Увеличение частоты появления перистых облаков до 10% за десятилетие убедительно свидетельствует о том, что выбрасываемая сажа может выступать в качестве ИН для образования перистых облаков. Максимальная оценка концентрации частиц сажи, выбрасываемых самолетами, приводит к увеличению потенциального ИН до 50% на основной высоте полета самолета [10].

Явление образования инверсионных следов самолетов привлекло большое внимание как видимое и прямое антропогенное воздействие на атмосферу, потому что: (i) полевые наблюдения в шлейфах самолетов показывают, что аэрозоли выхлопных газов с диаметром $D > 0,01 \text{ мкм}$ в основном состоят из частиц черного углерода [18]; (ii) отбор проб остатков льда в инверсионных следах [19] и в аэрозолях, образующих льды, из шлейфов самолетов [12] показывает, что они в основном состоят из черного углерода с небольшим количеством кислорода.

что частицы сажи выхлопных газов могут служить ИИ. Другие исследования показывают, что аэрозоли сажи из испаряющихся инверсионных следов попадают в естественные перистые облака и могут влиять на их микрофизические свойства [22].

Количественная оценка воздействия сажи, выбрасываемой самолетами, достигла значительных успехов, но уровень научного понимания этого вопроса по-прежнему оставляет желать лучшего, главным образом из-за недостаточного изучения способности атмосферных сажевых аэрозолей, образующих инверсионные следы и перистые облака, к образованию ледяных кристаллов. Действительно, существует мало данных о углеродном числе (CN) и льдообразующих свойствах частиц сажи, а также о взаимосвязи между физико-химическими характеристиками этих частиц и их способностью поглощать воду. Лабораторные исследования могут предоставить важную информацию о поведении углеродного числа (CN) и ионного числа (IN) сажи. Однако литература, посвященная исследованиям сажи в лабораторных условиях, показывает использование самых разных источников горения и заменителей сажи для атмосферных исследований. Для изучения активности CCN и/или IN частиц сажи использовались коммерчески доступные [23, 24], сажа искрового разряда [25, 26] и образцы, полученные с помощью различных горелок и топлив [27–31]. Эти различные частицы обладают различными физико-химическими свойствами, что обуславливает различия в их способности к зародышеобразованию воды/льда. Аэрозоли, образующиеся при сжигании ацетиленового топлива в сварочной горелке в условиях высокого содержания кислорода, а также при сжигании пламенной древесины, продемонстрировали самую высокую активность CCN: отношение числа CCN к общему числу ядер конденсации (CN) составляет около 0,49 и 0,72 для этих аэрозолей соответственно при пересыщении 1% [31]. Напротив, при открытом сжигании авиационного топлива JP-4 были получены частицы сажи со слабой активностью CCN ($CCN/CN \approx 8 \times 10^{-3}$) для аналогичных условий. К сожалению, не все подобные исследования характеризуют свойства, ответственные за гигроскопичность сажи и активность CCN, такие как состав и водорастворимая фракция. Большое разнообразие физико-химических свойств сажи, получаемой при различных лабораторных процессах сжигания и из коммерческих источников, остаётся проблемой при использовании лабораторной сажи для атмосферных исследований [32].

Отсутствие экспериментальных данных о микроструктуре, составе и гигроскопичности исходной сажи из авиационных двигателей привело некоторых исследователей [21] к предположению, что все частицы сажи выхлопных газов гидрофобны. Более того, Кархер и др. [21] предположили, что свойства сажи, образующейся в авиационных двигателях, аналогичны свойствам графитизированной сажи, имея идеально однородную поверхность и крайне низкую плотность химических неоднородностей (поверхностных функциональных групп). В этом случае для активации адсорбции воды на поверхности выбрасываемых частиц сажи должно быть образовано гигроскопичное покрытие (например, серной кислоты) в результате взаимодействия с газом и газообразными частицами в факеле. Однако такие предположения не позволили ответить на несколько общих вопросов, вытекающих из наблюдений, а именно: почему для образования видимого инверсионного следа необходимо пересыщение по воде [33] и почему изменения содержания серы в топливе мало влияют на порог образования инверсионного следа [34]. Поэтому разумно пересмотреть гипотезу о гидрофобности выхлопной сажи и предположить изначальную неоднородность частиц сажи, образующихся в двигателе, по их микроструктуре и химическому составу.

Механизм, который может привести к гетерогенному зарождению льда частицами сажи на уровне перистых облаков и в нижних слоях тропосферы, неясен. Численное моделирование [11] фокусируется на зарождении льда при иммерсионном замерзании из-за низкой вероятности обнаружения полностью нерастворимых частиц, пригодных для прямого зарождения. Отсутствие данных наблюдений и лабораторных исследований побудило некоторых исследователей [13, 14] оценить эффективность гетерогенного замораживания по сравнению с гомогенным, гипотетически предполагая, что частицы сажи действуют как зародыши иммерсионного замораживания при $RH_i = 130\%$. Они разработали сценарий с гипотетически предполагаемой гетерогенной замораживающей способностью частиц сажи, не учитывая специфические физико-химические свойства сажи. В результате сохраняется много неопределенностей в оценках роли аэрозолей сажи в формировании холодных облаков [35].

Однако частицы сажи, выбрасываемые в атмосферу из самых разных источников горения, обладают широким спектром естественной изменчивости физико-химических свойств, включая состав и гигроскопичность. Ситуация осложняется ограниченными возможностями измерения характеристик сажи *in situ*, таких как смачиваемость, водопоглощение и поверхностная химия, в выхлопных газах. Эксперименты, в которых собираются и характеризуются реальные частицы горения, представляют собой прямой метод изучения взаимодействия атмосферной сажи с водой, одновременно снижая затраты и сложность прямого отбора проб из атмосферы. Примером таких исследований служат испытательные эксперименты на наземных объектах, обслуживающих авиационные двигатели. В экспериментах по измерениям в газотурбинных двигателях PartEmiss [36, 37] было показано влияние содержания серы в топливе на гигроскопические факторы роста и активность углеродной сажи (ЦНС) частиц выхлопной сажи. Морфология, микроструктура и химический состав исходной сажи камеры сгорания авиационного двигателя (КСД), полученной при сжигании авиационного керосина ТС1 в типичной камере сгорания газотурбинного двигателя, описаны в работе Поповичевой и др. [38]. Возможные пути активации ЦНС и ИН сажи КСД через режим конденсационного замерзания предложены в работах Поповичевой и др. [38] и Шонии и др. [39].

Таким образом, отправной точкой исследований с целью оценки воздействия антропогенных аэрозолей на климат и, в частности, на облака, является документирование характера выбросов твердых частиц из основных источников горения и количественная оценка их взаимодействия во влажной среде.

5.2

Физико-химические свойства аэрозолей черного углерода

Углеродсодержащие аэрозоли образуются в результате работы транспорта и промышленных предприятий, сжигающих ископаемое топливо, от пожаров на открытом воздухе, а также в домохозяйствах, сжигающих уголь и биомассу. Поскольку образование углеродистых частиц зависит от ряда факторов (например, типа топлива, температуры и продолжительности горения), ожидается, что их морфология и состав также будут значительно варьироваться. Углеродистые частицы представлены различными типами частиц. В процессе горения образуются агрегаты мелких частиц (сажа) и/или крупных част

являются типичными [40]. Из-за загрязнения топлива некоторые минеральные соединения могут загрязнять эти частицы или даже образовывать отдельные зольные остатки [43]. Основной особенностью всех КБ является матрица, образованная слоями полициклических ароматических колец. К переменным характеристикам относятся наличие сопутствующих органических соединений, углерод-кислородных функциональных групп и неорганических примесей.

Микроструктура и состав частиц, образующихся при горении, могут оказывать существенное влияние на их роль и судьбу в окружающей среде. Ключевым свойством аэрозолей, образующихся при горении и важным для всех основных потенциальных климатических воздействий СУ, является их поведение во влажной атмосфере, их способность действовать как CCN и IN. Косвенные эффекты СУ критически зависят от гидрофильности частиц – активация облаков определяется исключительно способностью частиц поглощать воду в перенасыщенной среде. Поэтому текущие исследования сосредоточены на экспериментальной характеристике ключевых физико-химических свойств частиц, образующихся при горении, связанных с поглощением воды. Анализируются летучие, растворимые органические и водорастворимые фракции. Определяются поверхностные химические свойства, связанные с поверхностными функциональными группами (функциональностями) и ионным составом. Особое внимание уделяется растворимости в воде различных классов неорганических и органических поверхностных соединений, поскольку водорастворимые фракции играют решающую роль в анализе способности аэрозольных частиц выполнять функции CCN/IN в атмосфере.

Недостаточные знания в области определения свойств поверхности напрямую связаны с неопределенностью в понимании детальной роли состава поверхностных соединений во взаимодействии с водой и в прогнозировании воздействия частиц черного углерода во влажной атмосфере. Основное внимание в настоящем разделе уделяется характеристикам частиц горения, которые связаны с воздействием на окружающую среду или ответственны за него, а именно за взаимодействие с водяным паром и замерзание.

5.2.1

Общие характеристики

Остаточные продукты сгорания обнаруживаются в характерных физических формах. Как принято считать, сажа — это продукт неполного сгорания углеводородного топлива.

Однако иногда частицы, образующиеся при искровом разряде с графитовыми стержнями, также называют сажей. Технический углерод – это материал, получаемый при высокотемпературном сжигании нефтяного сырья и природного газа. Дизельная сажа образуется при работе дизельных двигателей тяжёлых грузовых автомобилей и соответствует саже, образующейся при транспортировке, поскольку коэффициенты выбросов твёрдых частиц бензиновых двигателей на несколько порядков ниже.

Существует множество статей и превосходных обзоров по формированию и Структура частиц сажи в диффузионном пламени и дизельных средах (см., например, [44]). Сначала углеводородное топливо разлагается (пиролиз топлива) на небольшие радикалы, из которых образуются ароматические кольца, главным образом, за счёт присоединения ацетилена и полиароматических углеводородов (ПАУ) в областях, богатых топливом.

в формировании структуры сажи элементарного углерода (ЭУ). С понижением температуры в пламени первичные частицы коагулируют в цепочечные или виноградovidные (игольчатые) агрегаты, многие из которых впоследствии могут окисляться.

Углеводороды, растворимые органические вещества и неорганические серосодержащие компоненты распыленного топлива и испаренного смазочного масла присутствуют в факеле в виде растворимых органических соединений, серной кислоты или сульфатов. Они могут конденсироваться на поверхности частиц. Установлено, что примеси металлов в топливе проявляют каталитическую активность в образовании зародышей сажи и приводят к образованию неорганической золы, содержащейся в частицах с

Сажа из любого источника горения обнаруживает поверхностные неровности в нескольких масштабах длины, что является типичной фрактальной агломерированной структурой. Морфологические исследования агрегатов сажи имеют долгую и сложную историю [45]. Степень компактности агрегатов, фрактальная размерность, варьируется от 1,7 до 2,4 для частиц, образующихся из выхлопных газов дизельных двигателей, от лабораторного сжигания дизельного топлива и природного газа, а также от генерации искрового разряда [46–48]. Но часто цитируемая структура сажи, состоящая из точно соприкасающихся сфер, собранных в разветвленные фракталы, скорее является модельным предположением. Напротив, транспортная, коммерческая сажа и сажа, полученная в лабораторных условиях, обычно выглядят как компактные агрегаты с первичными частицами, которые не имеют четкого определения [49, 50].

На рисунке 5.1а показана типичная морфология агрегатов лабораторно полученной керосиновой пламенной сажи [51]. В масштабе первичных частиц (см. рисунок 5.2а) они выглядят преимущественно как сильно сливающиеся сфероиды с искажениями и неровностями.

Поэтому их размер можно оценить лишь приблизительно. Существует поразительное сходство в оценках размера первичных частиц технического углерода и дизельной сажи: их

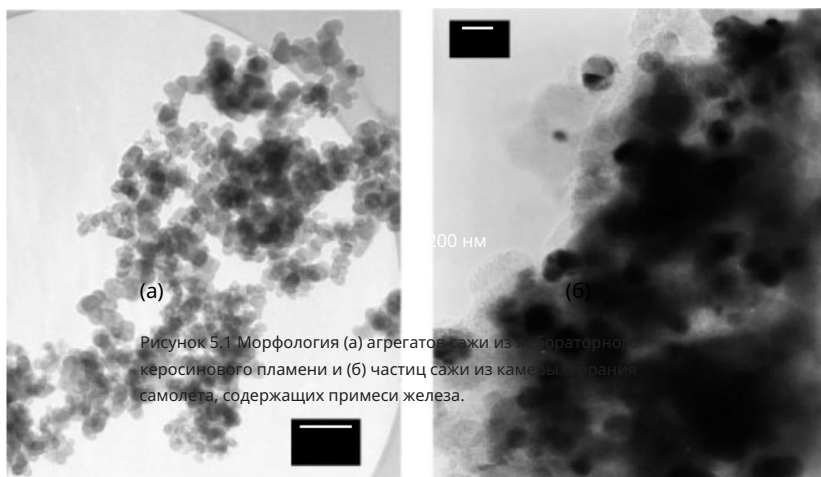


Рисунок 5.1 Морфология (а) агрегатов сажи из лабораторно полученной керосиновой пламени и (б) частиц сажи из камеры сгорания самолета, содержащих примеси железа.

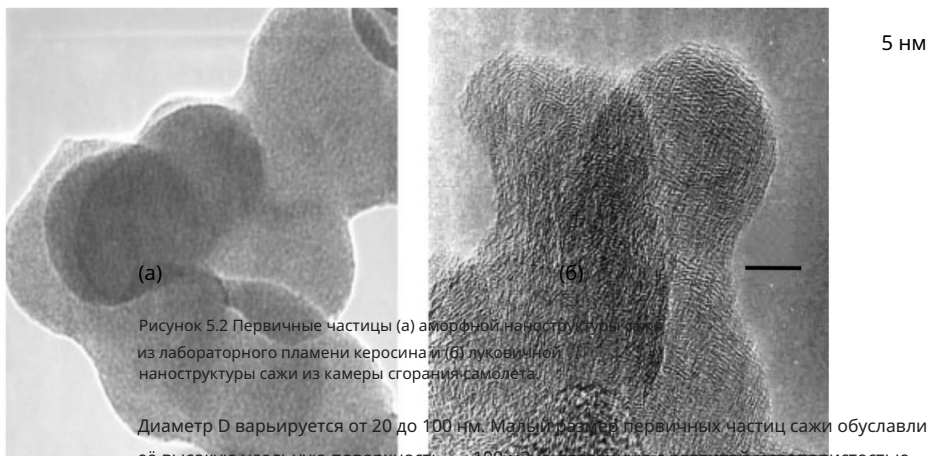


Рисунок 5.2 Первичные частицы (а) аморфной наноструктуры сажи из лабораторного пламени керосина и (б) луковичной наноструктуры сажи из камеры сгорания самолета

Диаметр D варьируется от 20 до 100 нм. Малый размер первичных частиц сажи обуславливает её высокую удельную поверхность, $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$, связанную с развитой мезопористостью (межчастичным пространством).

Большинство агломерированных частиц, испускаемых при сгорании дизельных и искровых двигателей, находятся в режиме накопления, в диапазоне диаметров $50 \text{ нм} < D < 1000 \text{ нм}$ [52]. Аэрозоль выхлопных газов авиационной сажи состоит из первичной моды со средним значением $D \sim 35 \text{ нм}$ и моды агломерированных частиц с пиком около 160 нм [18]. Измерения аэрозоля, проведенные в дизельных двигателях, сжигающих тяжелое топливо, демонстрируют бимодальное распределение размеров частиц по массе с основной модой менее 100 нм и второй модой при 7–10 мкм [41, 43], что предоставляет убедительные доказательства специфического различия в морфологии углеродистых частиц по сравнению со сжиганием легкого дизельного топлива или керосина. Это присутствие крупных частиц угля, образующихся из несгоревших капель топлива путем последующего пиролиза, окисления и обугливания. Частицы угля, как правило, имеют сферическую форму и наблюдаются в аэрозолях, выбрасываемых морскими судами [43, 53]. Изображение частицы угля, присутствующей в остатках судна, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), показано вместе с частицами сажи на рисунке 5.3а [54].

С точки зрения микроstructures существует большое сходство между сажей транспортных выхлопных газов, коммерческой технической сажей и лабораторной сажей. Они состоят из матрицы электрохимического синтеза (нанокристаллических доменов) и адсорбированных или внутренне смешанных материалов, представляющих собой органический углерод (ОУ) и неорганические соединения (аморфные домены). Многочисленные исследования доказали наличие внутри частиц сажи микрокристаллитов графита, состоящих из графитовых плоскостей, вращающихся вдоль осей, перпендикулярных графитовым плоскостям [32, 50, 55]. Данные рамановской спектроскопии указывают на сильно разупорядоченную структуру графита практически во всех типах сажи [56].

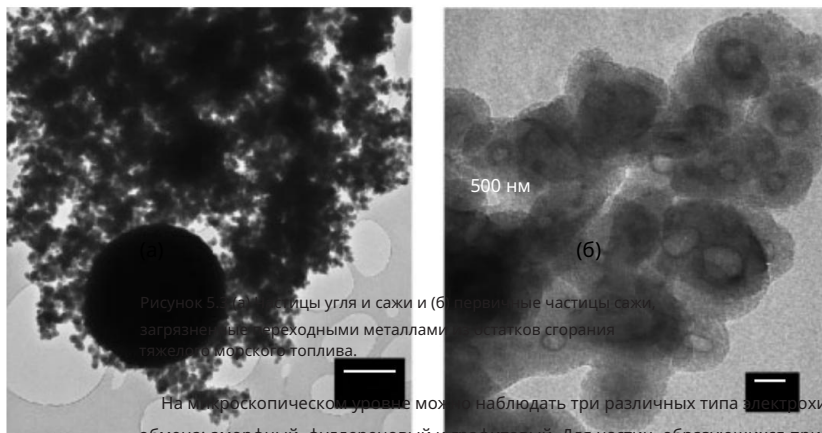


Рисунок 5.2a: Частицы угля и сажи и (б) первичные частицы сажи, загрязненные переходными металлами и остатками сгорания тяжелых морских топлив.

На микроскопическом уровне можно наблюдать три различных типа электрохимического ионного обмена: аморфный, фуллереновый и графитовый. Для частиц, образующихся при горении в диффузионном пламени, типична аморфная микроструктура без какой-либо наноструктуры [51, 57], как показано на рисунке 5.2a с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) сажи, полученной в обычной фитильной лампе. Условия образования сажи в диффузионном пламени гораздо более благоприятны, чем в пламени предварительного смешивания, где топливо и кислород тщательно перемешаны перед реакцией.

Микрокристаллиты в частицах сажи могут быть выстроены в различных формах, образуя фуллереновую турбостратную (луковичную) структуру. Она состоит из непрерывной сети концентрических слоев графена ограниченного размера, состоящих из нескольких параллельных плоскостей атомов углерода, расположенных в гексагональных массивах. Плоскости слоев графена имеют волнистую форму. Это указывает на то, что атомная конфигурация плоскостей слоев гораздо более случайна, чем у графита, и включает многочисленные дефекты решетки и поры. Детальный анализ с помощью электронной микроскопии показывает, что первичные частицы сажи состоят из двух отдельных частей: внутреннего ядра и внешней оболочки [57]. Диаметр внутреннего ядра может составлять около 10 нм, и оно может содержать несколько мелких зародышей диаметром 3–4 нм, что свидетельствует о процессах агломерации разного масштаба. Такие углеродные структуры типа фуллера обычно наблюдаются в пламени предварительно смешанных смесей и в выхлопных газах дизельных двигателей [50, 55].

Конфигурация камеры сгорания авиационного двигателя определяется турбулентными диффузионными процессами горения, имеющими черты как диффузионного, так и предварительно смешанного пламени. Именно поэтому в частицах сажи камеры сгорания двигателя можно обнаружить различные микроструктуры. На рисунке 5.2b показана типичная луковичная структура первичных частиц сажи АЕС [51]. Хорошо графитизированные структуры (нанотрубки и хлопья) могут быть вызваны высокотемпературной графитизацией частиц сажи внутри камеры сгорания, но они встречаются реже [32]. Более того, образование высокоупорядоченных углеродных

Химический состав частиц сажи зависит от типа двигателя, условий сгорания и состава топлива. В состав любых частиц сгоревшего топлива входят углерод, водород и кислород, однако сера и переходные металлы могут накапливаться на поверхности и внутри частиц сажи из-за загрязнений в топливе и двигателе.

Частицы, выбрасываемые дизельными двигателями большой грузоподъемности, содержат серную кислоту или сульфатную фракцию, примерно пропорциональную содержанию серы в топливе, золе присадок к топливу и соединениям тяжелых металлов, содержащимся в смазочном масле [52]. Оксиды железа, наблюдаемые в частицах, выбрасываемых авиационными двигателями, обусловлены коррозионными процессами в системе сгорания [19, 38]. На рисунке 5.1b показаны частицы сажи, содержащие примеси железа [51], которые составляют фракцию примесей сажи АЕС.

Частицы сажи в судовых отходах, образующихся при сжигании низкосортного тяжелого топлива, имеют морфологию, схожую с любыми другими частицами сажи, но сравнение микроструктуры ясно указывает на наличие темного ядра внутри частиц (см. рисунок 5.3b). Элементный анализ подтверждает большое загрязнение этих частиц переходными металлами и щелочноземельными металлами (V, Ni, Ca, Fe, Na, Al, Si и P). Дифракционный анализ доказывает присутствие различных химических форм, таких как Ni_3S_2 , $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)$, Ni_2Fe , Ni_3Fe , NiO , V_2O_3 и NiS , вероятно, образующих ядра внутри частиц [43, 54]. Опасные компоненты и их растворимые или нерастворимые химические формы (сульфиды, сульфаты, оксиды и карбиды) выбрасываются крупными судовыми и наземными дизельными двигателями в атмосферу вместе с выбрасываемыми частицами [41, 58].

К растительным остаткам относятся солома и древесный уголь, растительные остатки и остатки от сжигания древесины, а также остатки от дымоходов. Они имеют различную форму, включая крупные сферические обугленные частицы и слоистые структуры с четкими границами, а также жидкообразные агглютинированные структуры без четких границ [41]. Поэтому они имеют низкую удельную поверхность, обычно $20 \text{ м}^2/\text{г}$. Ациниформный углерод представляет собой довольно случайную фракцию в продуктах сгорания биомассы, учитывая низкое содержание электропроводности.

Расхождения между количеством и составом конденсированных соединений на поверхности частиц, образующихся при сгорании, возникают из-за условий их последующего образования и отбора проб, поскольку выхлопные газы разбавляются и охлаждаются, а затем зародышеобразование и конденсация преобразуют летучие материалы в твердое вещество [48]. Растворимая органическая фракция (SOF) варьируется от 2% для технического углерода до >13% для дизельных и дымовых остатков [40]. Соотношение полярных/неполярных SOF обычно составляет <7% для ископаемого черного углерода, но >30% для черного углерода растительного происхождения. Системы, разработанные в последнее время для характеристики дизельных частиц, такие как измерение эмиссии частиц, числовой концентрации, распределения размеров, анализа ЕС и ОС, описаны в обзоре Burtcher [48] и Gelencser [59].

5.2.2

Ключевые свойства, отвечающие за взаимодействие с водой

Включение частиц, содержащих сажу, в облачные капли зависит от критического пересыщения водяного пара, при котором частица заданного диаметра активируется

Для описания зародышеобразования облачных капель нерастворимых частиц используется классическая теория зародышеобразования. Теория учитывает энергию образования критического кластера на поверхности частицы, смачиваемость которой характеризуется контактным углом смачивания поверхности водой [60]. Литература, посвященная смачиваемости углеродсодержащих веществ, дает целостную картину гидрофобности (см. [61] и ссылки в ней). Измеренные контактные углы смачивания водой и льдом на поверхности сажи варьируются в диапазоне 40 – 80°. Ненулевой контактный угол смачивания капли воды традиционно ассоциируется с плохой способностью к поглощению воды и низкой скоростью гетерогенной нуклеации. Именно поэтому широко распространено предположение, что, например, свежие частицы сажи, выбрасываемые самолетами, гидрофобны и должны быть плохим субстратом для зародышеобразования водных зародышей, пока они не подвергнутся химической активации посредством накопления растворимых веществ, таких как серная кислота [21, 62].

Однако краевой угол смачивания водой является макроскопической мерой смачиваемости. Измерения поглощения воды из паровой фазы в широком диапазоне относительной влажности могут предоставить гораздо более полную информацию о механизме взаимодействия молекул воды с поверхностью [63], позволяя классифицировать сажу от гидрофобной до гидрофильной. Более того, критическое пересыщение, S_c , зависит от свойств поверхности частиц сажи, микроструктуры и наличия водорастворимых соединений на поверхности. Классическая теория Кёлера рассчитывает активационный барьер на основе снижения давления насыщенного пара из-за растворенного вещества [60]. Из теории Кёлера следует, что доля водорастворимых соединений, ϵ , в покрытии частиц может уменьшать S_c ; поэтому ϵ может быть предложена в качестве меры гигроскопичности сажи. Однако следует также учитывать, что водонерастворимые частицы также считаются CCN в отношении активации по Кельвину, если они смачиваемы. Это имеет место при ϵ

0. Если частицы сажи нерастворимы, но смачиваются, какими характеристиками поверхности они обладают?

Ответ на этот вопрос следует искать, анализируя механизм взаимодействия воды на микрокоспическом уровне.

Предполагается, что адсорбция воды наблюдается на частицах сажи из-за взаимодействия с активными центрами (поверхностными функциональными возможностями) [64–66]. Более того, вода может конденсироваться на частично смачиваемых частицах даже ниже условий насыщения из-за капиллярной конденсации в мезопоры. Для агломерированных частиц сажи классическая теория зародышеобразования расширена для учета мезопор, пространств между первичными частицами [67]. Предполагается, что нерегулярная агломерированная структура сажи усиливает зародышеобразование льда из-за конденсации в межчастичные полости сажи и обратного эффекта Кельвина [61]. Поскольку аэрозоли сажи обычно состоят из агломерированных цепочек приблизительно сферических первичных частиц, реструктуризация может наблюдаться во время циклов конденсации-испарения воды [46, 68].

Экспериментальное исследование исходной сажи, образующейся при сжигании углеводородного топлива, не содержащего серы, в типичной камере сгорания газотурбинного двигателя, а также в богатом и бедном пламени, показало, что благодаря микропористой структуре и кислородсодержащим поверхностным функциональным группам эта сажа может поглощать значительно больше воды, чем эталонный графитовый материал [69, 70]. Такие аэрозоли сажи могут приобретать значительное

было высказано предположение о наличии воды на таких типах частиц сажи.

Был применен ряд методов, полезных для анализа структуры и химических свойств сажи. Измерения площади поверхности и параметров текстуры проводятся с использованием адсорбции N_2 , в то время как чистое поглощение воды оценивается с использованием адсорбции H_2O [65, 71]. Сочетание этих методов дает информацию о детальном механизме взаимодействия воды и сажи при относительной влажности 100% и проясняет роль поверхностной химии, микро- и мезопористости. Дополнительная информация для понимания поведения частиц атмосферной сажи получается путем анализа изменений размера свободно сыпучих частиц в зависимости от относительной влажности с использованием увлажненного tandemного анализатора дифференциальной подвижности (HTDMA) [36, 66, 68]. Эти данные также имеют прямое отношение к процессам образования теплых облаков.

Наиболее сложной проблемой CCN и IN-активации аэрозолей черного углерода является определение требований к поверхности для зародышеобразования воды/льда на микроскопическом уровне. Наблюдения из недавних экспериментов, одновременно использующих методологию и измерения поглощения воды, описанные выше, позволяют количественно изучить роль ключевых свойств частиц сажи в наблюдаемых взаимодействиях с водой, таких как водорастворимая фракция, гидрофильные органические или неорганические поверхностные соединения, поверхностно-активные функциональные группы и пористость. Общие химические характеристики могут быть выведены из элементного анализа, анализа примесей, полярных и неполярных органических веществ, ионного содержания и летучих поверхностных органических соединений. Химические функциональные группы, наблюдаемые на поверхности частиц, поддерживают идентификацию гидрофобной и гидрофильной сажи. Эти характеристики характеризуются методологией, разработанной с использованием просвечивающего электронного микроскопа, инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИК-Фурье), газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и ионной хроматографии для определения особенностей состава, ответственных за их взаимодействие с водой.

Предполагается, что сажевые аэрозоли могут включаться в облачные капли благодаря присутствию водорастворимых соединений. Однако известно, что содержание OC и SOF варьируется в зависимости от условий работы двигателя и может составлять от 5 до 90% от общей массы твердых частиц [52]. Комплексная оценка состава органического покрытия в городских условиях и в выхлопных газах дизельных двигателей [72, 73] выявила присутствие различных классов полярных соединений (ароматических, алкановых и алкандиовых кислот, а также фенолов), а также неполярных ПАУ, алканов и алкенов.

Опубликованные данные свидетельствуют о том, что полярные органические соединения поглощают воду (см. [74] и ссылки в нём), тем самым увеличивая способность нерастворимых сажевых ядер образовывать облака и туман. Неполярные органические соединения, как правило, не поглощают воду и также могут образовывать плёнки, снижающие коэффициент аккомодации воды на частицах, тем самым препятствуя её абсорбции поверхностью.

В литературе, посвященной способности нерастворимых частиц к гетерогенному льдообразованию, приводится ряд требований, касающихся размера, микроструктуры, нерастворимости, химических связей и поверхностно-активных центров [60]. Центры, способные адсорбировать молекулы воды, также являются центрами, в которых, вероятно, инициируется зародышеобразование льда, при этом число критических зародышей на единицу площади субстрата пропорционально

и для изучения поведения льдообразующих частиц в условиях конденсационного следа и образования перистых облаков с использованием набора тщательно отобранных образцов сажи с различными физическими и химическими характеристиками [75]. Особое внимание уделяется систематическому сравнительному анализу поглощения воды наночастицами сгорания в транспортных системах и выявлению механизмов взаимодействия воды и сажи в зависимости от остаточного состава выхлопных газов.

5.3

Поглощение воды черным углеродом

Долгосрочные рекомендуемые потребности в исследованиях в настоящее время включают необходимость разработки новых концепций, касающихся воздействия сажи на углеродную сажу и образование ледяных облаков. Первой актуальной потребностью является количественная оценка поглощения воды аэрозолями сажи, поскольку текущие исследования атмосферы будут оставаться относительно эмпирическими до тех пор, пока не будет определена количественная мера степени гидрофильности сажи. В адсорбционной науке в качестве критерия гидрофильности предлагается высокая доля площади поверхности, покрытая адсорбированной водой. Гипотетический статистический монослой воды принимается в качестве точки отсчета для характеристики уровня поверхностной полярности. Водяная пленка может образовываться вследствие образования кластеров вокруг активных центров, которые в конечном итоге могут соединяться, если число активных центров относительно велико. Образование водной пленки на поверхности сажи запускает явление смачивания на микроскопическом уровне, что может быть характерно для гидрофильной сажи. Кроме того, это может служить необходимым условием для активации сажевой частицы по Кельвину. Для количественной оценки условий образования водяной пленки необходим комплексный анализ поглощения воды сажевыми частицами с различными поверхностными химическими и структурными свойствами.

Данный раздел посвящен систематическому сравнительному анализу поглощения воды лабораторными образцами сажи, предлагаемыми для атмосферных исследований, и исходными остатками, выбрасываемыми при транспортировке, с целью выявления механизмов взаимодействия воды с сажевым углеродом в зависимости от состава частиц [54, 75, 76]. Целью является описание количественной меры для разделения гигроскопичных и негигроскопичных сажи и для идентификации гидрофильных и гидрофобных частиц в негигроскопичных атмосферных аэрозолях. Для параметризации и количественного сравнения применено несколько классических моделей адсорбции воды.

5.3.1

Основы взаимодействия воды с черным углеродом

Адсорбционное поведение твердого тела обычно характеризуется графиком зависимости количества адсорбированного газа от давления при постоянной температуре (изотермой адсорбции). В простейшей модели Ленгмюра предполагается, что адсорбированная пленка представляет собой всего один монослой из-за очень малого радиуса действия межмолекулярных сил и пренебрежимо малого взаимодействия между молекулами адсорбата [63]. Это предположение

$$a = \frac{amKp}{(1 + Kp)}, \quad (5.1)$$

где am – монослойное покрытие, K – константа для заданной температуры и адсорбирующего материала. Теория Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) расширяет модель Ленгмюра, включая многослойную адсорбцию, и предполагает, что: (i) каждая молекула, адсорбированная в определённом слое, является возможным местом адсорбции молекулы в следующем слое; (ii) между адсорбированными молекулами отсутствуют горизонтальные взаимодействия; (iii) теплота адсорбции одинакова для всех молекул в любом адсорбированном слое; и (iv) теплота адсорбции равна скрытой теплоте испарения для всех адсорбированных слоёв, кроме первого. Уравнение БЭТ записывается следующим образом:

$$a = \frac{amCp/ps}{(1 - p/ps)(1 + p/ps(C - 1))} \quad (5.2)$$

где ps — давление насыщенного пара для адсорбируемого пара, C — константа взаимодействия адсорбента с адсорбатом. Уравнение БЭТ (5.2) широко используется для оценки площади поверхности путём определения am . Однако обычно оно обрабатывает данные по адсорбции в диапазоне p/ps от 0,05 до 0,35 и при $C > 10$.

Решёточная теория Оно и Кондо была использована Арановичем [77] для улучшения теории БЭТ, поскольку она позволяет учитывать вертикальные взаимодействия адсорбатов. Двухпараметрическое уравнение Арановича $amCp/ps (1 +$

$$a = \frac{Cp/ps(1 - p/ps)^{0,5}}{(1 - p/ps)^{0,5}} \quad (5.3)$$

обеспечивает качественно правильные результаты в предельных случаях и успешно моделирует многослойную адсорбцию на различных твердых телах [78], расширяя область применения уравнения до $p/ps = 0,7 - 0,8$.

Классическая модель БК предполагает, что они состоят из несоосных графитовых пластин, образующих нанопористую сеть, в которой содержатся кислородсодержащие функциональные группы [45]. Специфика адсорбции воды на БК связана с относительно низкой энергией дисперсии между молекулами воды и графитовыми пластинами. Согласно фундаментальному механизму [63, 79], первоначальная адсорбция воды происходит на кислородсодержащих группах, которые могут выступать в качестве первичных адсорбционных центров. При низких относительных давлениях количество адсорбированной воды определяется общей плотностью первичных адсорбционных центров (закон Генри); это количество дает значение am в уравнениях (5.1)–(5.3). При более высоких относительных давлениях возникают водородные связи между свободной и адсорбированной водой, первичные адсорбированные молекулы воды служат центрами нуклеации для дальнейшей адсорбции воды, и начинается образование трехмерных кластеров [80, 81]. Как плотность, так и геометрическое расположение активных участков оказывают выраженное влияние на значение ps/ps (ps обозначает p , относящееся к кооперативному эффекту), при котором кластеры воды образуют мостики (кооперативный эффект жидкость-жидкость), создавая пленку связанных молекул воды, простирающуюся по поверхности.

Теория кооперативной мультимолекулярной сорбции (КМС) (см. [82] и ссылки в нем) был разработан с учетом влияния адсорбированного Молекула, способствующая проникновению других молекул в соседние участки. СММС теория используется для объяснения изотерм типа II, III, V и гибридных изотерм (в Схема классификации БЭТ) для систем вода-углерод.

Модель образования «длинных» флюидов была предложена Березиным и др. [83] для описания слияния кластеров воды и возникновения жидкой фазы воды на Углеродные адсорбенты. Он основан на термодинамическом анализе многослойных адсорбция воды, которая показывает существование жидкой пленки, растянутой Поверхностные силы [84]. Уравнение Хэлси-Хилла для длинной пленки жидкости было используется для получения уравнения изотермы с учетом его поправки на кривизна частиц [84]:

$$\ln(p_s/p) = b/\theta^3 \quad W/PT \quad (5.4)$$

Здесь θ — адсорбционное покрытие (в монослоях), рассчитанное в предположении, что статистический монослой воды, оцененный по эффективному молекулярному поперечному сечению Площадь для молекулы воды $0,105 \text{ nm}^2$, W — энергия связи поверхности пленка, а b — константа, определяемая как $b = 2,5V\sigma/RTd$, где V и σ — моль объем и поверхностное натяжение соответственно, R — газовая постоянная, а d — диаметр молекулы адсорбата. Принимая уравнение Кельвина для выпуклой поверхности, W можно записать как

$$b = 2 \frac{V\sigma}{r} \quad (5.5)$$

где r — радиус кривизны частицы. Наконец, для растянутой водяной плёнки над выпуклой поверхностью имеем уравнение изотермы

$$\ln(p_s/p) = 4,34/\theta^3 \quad 1,08/r(\text{nm}) \quad (5.6)$$

который может быть использован для оценки r/p_s , когда есть мосты между кластерами воды образуя большую пленку, простирающуюся по поверхности частицы сажи с радиусом r .

Если толщина покрытия сажей превышает несколько монослоев и материал покрытия состоит (даже частично) из водорастворимых материалов ($\epsilon > 0$), поглощение воды должно быть рассматривать с точки зрения объемного растворения, в то время как адсорбцию следует предполагать для взаимодействия с поверхностно-активными участками и участками внутри водорастворимой Материал покрытия (объемные участки). Общая модель «двойной сорбции» должна быть полезным в том случае [85], где оба процесса абсорбции и проникновения паров в растворимом материале. Затем, концентрация молекул воды в сажевом покрытии а представляет собой сумму растворенных молекул и молекулы, поглощаемые на активных участках, определяемые законом Генри и из Изотерма Ленгмюра, аналогичная уравнению (5.1):

$$a = Kdp + (1 + Kp) \frac{a_v K_p}{K_p + 1} \quad (5.7)$$

Kd — коэффициент растворения, а a_v — равновесная концентрация пар определяется объемом мест адсорбции (сорбционной емкостью).

что может повлиять на поглощение воды в зависимости от размера и объема пор.

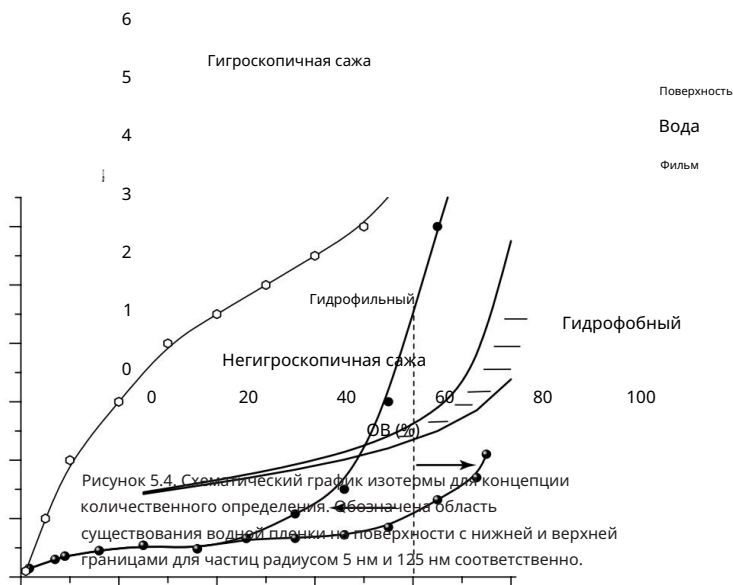
Установлено, что микропоры сажи могут влиять на начальное поглощение воды. Даже если одна молекула воды не обладает достаточной дисперсионной силой для адсорбции внутри микропоры, кластер из нескольких молекул воды создаёт достаточные силы, чтобы удержаться внутри микропоры [82]. Заполнение микропор водой может привести к набуханию частиц сажи [66].

Наконец, ввиду сложной химии и разнообразия микроструктур исходных частиц сгорания не существует универсальной модели взаимодействия воды и сажи. Однако основы классических моделей могут помочь нам провести количественный сравнительный анализ и выделить различные механизмы взаимодействия воды с сажей.

5.3.2

Концепция количественной оценки

Выявление механизмов водопоглощения и сравнительный анализ изотерм для сажи различного состава, от чистого ЭК до сложных композитов с высокой степенью водорастворимости, позволяют количественно оценить водопоглощение. На рисунке 5.4 представлен схематический график изотерм, иллюстрирующий концепцию количественной оценки. Для применения в условиях чистой атмосферы представлена зависимость от относительной влажности ($RH = (p/p_s) \times 100\%$). Построены изотермы поверхностной водной пленки (уравнение (5.4)) для радиусов первичных частиц сажи 5 и 125 нм (нижняя и верхняя границы выделенной области соответственно). Они предлагаются в качестве количественной меры, разделяющей



для поверхностной водной пленки на частице соответствующего размера. Если частицы сажи состоят преимущественно из этиленоксида и/или органическое покрытие имеет низкую растворимость в воде, можно предложить негигроскопичную сажу, изотерма которой меньше или, возможно, лишь приближается к изотерме поверхностной водной пленки.

Плотность активных центров на поверхности может быть параметром для определения гидрофильной и гидрофобной сажи среди негигроскопичных. Высокое значение a_m на поверхности гидрофильной сажи приводит к сливанию кластеров воды и образованию водной пленки, простирающейся по всей поверхности сажи. Следовательно, изотерма адсорбции воды для гидрофильной сажи должна приближаться к изотерме (уравнение (5.4)) для поверхностной водной пленки (см. рисунок 5.4). Чтобы сделать вывод о гидрофильности первичных частиц сажи, поверхностная водная пленка должна образовываться при $RH < 80\%$, поскольку обычно капиллярная конденсация воды в межчастичных полостях и полимолекулярная адсорбция происходят при $RH > 80\%$ [63]. Но изотерма гидрофобной сажи никогда не приближается к изотерме для поверхностной водной пленки из-за низкого значения a_m (см. рисунок 5.4); гидрофобные частицы сажи могут быть лишь частично покрыты молекулами воды.

5.3.3

Лабораторный подход к измерению водопоглощения

В связи со сложностью проведения *in situ* измерений взаимодействия воды с частицами сажи в воздухе широко используется лабораторный подход. Для атмосферных исследований были внедрены различные лабораторные имитаторы сажи.

Коммерчески доступные виды сажи, а именно FW1 [24] и ламповая сажа [23], использовались для исследований CCN и IN. Сажа Palas, полученная искровым разрядом между графитовыми электродами, в последнее время стала популярной среди исследователей из-за высокой воспроизводимости генератора Palas GFG 1000 [25, 26, 87]. Частицы сгорания, полученные при сжигании различных топлив в различных горелках, предлагаются для исследований гидратации и смачивания [61, 64, 65, 70, 88]. В частности, сажа CAST, полученная с помощью горелки Combustion Aerosol Standard, в настоящее время стала предметом интенсивных исследований [27], поскольку генератор CAST позволяет получать сажу в контролируемых условиях горения. Но очевидно, что одним из лучших заменителей сажи для исследований верхней тропосферы является сажа, полученная в камере сгорания типичного газотурбинного двигателя, работающего на крейсерских режимах [32, 36, 38].

Для проведения количественного сравнительного анализа водопоглощения и демонстрации концепции количественной оценки в данной работе предлагается набор сажи с большим разнообразием состава и структурных свойств. Он включает сажу Palas, полученную в результате искрового разряда, ранее исследованную в работе Кузнецова и др. [87], промышленную термическую сажу, полученную пиролизом природного газа (ООО «Электроуглей», Россия), представленную в работе Поповичевой и др. [66], и лабораторную керосиновую сажу TC1, полученную сжиганием авиационного керосина TC1 в обычной масляной лампе, описанной в работе Г [66]. Для исследования гидрофильных свойств сажи CAST были получены два образца путем сжигания пропана в контролируемых потоках пропана и синтетического воздуха,

найденных в этих образцах (которые будут определены ниже). Чтобы получить наилучший суррогат для атмосферных применений, оригинальная сажа АЕС, полученная при типичном крейсерском режиме Условия горения на фоновых объектах [54] входят в набор

Сажа. Кроме того, сажа, образующаяся в камере сгорания при сжигании пропана или бутана, в камере сгорания газотурбинного двигателя [32] принимается как доступное для сравнения.

Средний диаметр первичных частиц, удельная площадь поверхности, элементный состав, водорастворимая фракция (WSF) по массе и содержание ОС представлены в Таблица 5.1. Предполагается, что содержание кислорода, а также WSF, коррелируют с Водопоглощающая способность углеродных адсорбентов. С целью выявления функциональные группы, ответственные за наличие активных центров на саже Инфракрасные спектры поверхности были зарегистрированы с помощью ИК-Фурье-спектроскопии. Было получено большое разнообразие Группы СН и СН₂ в ароматических и алифатических соединениях, а также кислородсодержащих функциональные группы, такие как С=О карбонил, карбоксил и ОН гидроксил были обнаружено; они могут создавать водородные связи разной прочности, влияя на гигроскопичность сажи. Кроме того, пики ионов HSO₄ и органических сульфатов были обнаружены в спектрах сажи АЭК, что указывает на наличие действительно гидрофильных соединения на поверхности этой сажи [38].

На графике представлены спектры ИК-Фурье образцов сажи CAST с содержанием ОС 4% и 27%. Рисунок 5.5. Различные функциональные группы, такие как полиароматические при 836 и 880 см⁻¹, карбонил при 1400 см⁻¹, карбоксил при 1485, 1604 и 1629 см⁻¹ и гидроксил при 3201 и 3402 см⁻¹ наблюдаются для сажи CAST, содержащей большое количество органических веществ,

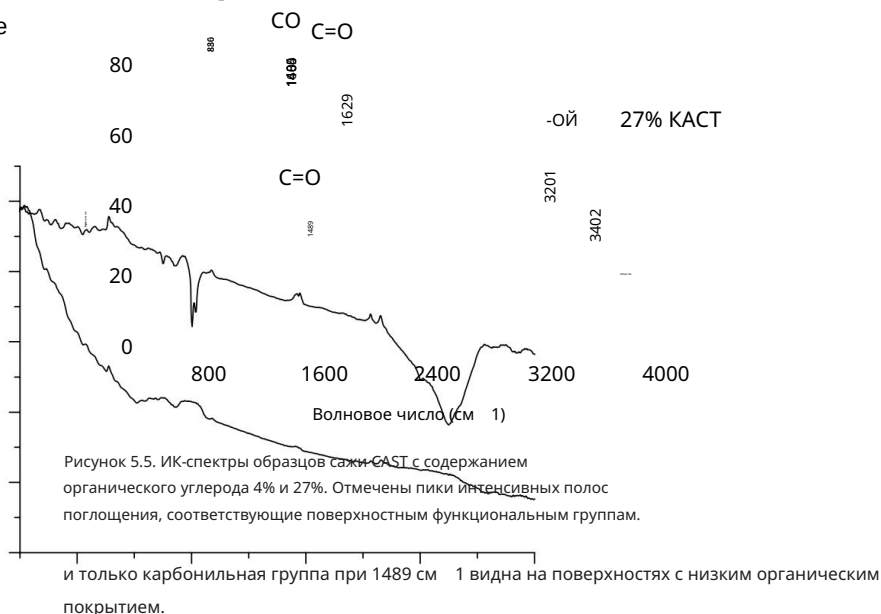
Таблица 5.1 Физико-химические характеристики сажи.

Тип сажи	Иметь в виду диаметр (нм)	Поверхность площадь (м ²) г ⁻¹	Состав (вес%)	Содержание ОС в WSF (мас.%) (%)	
Палас	6.6	308	С 100		0с
Термальный	246	10	О 0,4	0 0,5	0,6с
ТС1 пламенный керосин	57	49	С 95 О5	0,9	2,1 ± 1,4 дня 4с
CAST-4	300	46	нда	й	4 ± 4д
КАСТ-27	32; 90; 140	21	й	й	27 ± 7 дней
Авиационный электродинам (АЭС)	30-506	6	С	13,5	20 ± 1,5 дня 17с
Камера сгорания	30-50	54	О, S, Fe, K С 95 О 5	2.0	й

aНе определено.

bВ саже АЕС обнаружены две фракции; подробности см. в работе Демирджяна и др. [51]. с Определено методом летучести [54].

гОпределено термографическим методом [54].



5.3.4

Количественная оценка поглощения воды

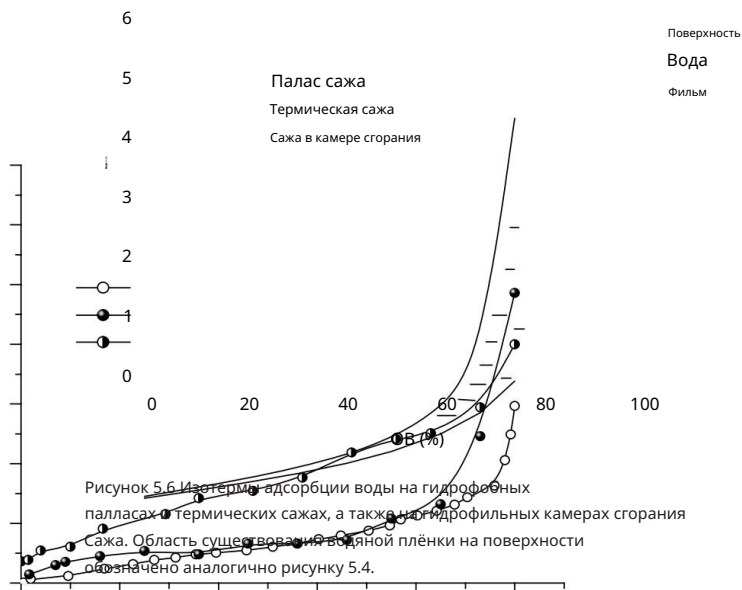
5.3.4.1 Гидрофобная сажа.

Поглощение воды сажей, а, как функция относительной влажности измеряется в миллимолях на грамм сажи гравиметрическим методом. Для построения абсолютной изотермы адсорбции для сравнительного анализа мы пересчитываем значение a в количестве статистических монослоев, исходя из измеренной удельной площади поверхности S ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) для данного образца сажи.

Один монослой оценивается как $1 \text{ ML} = a \times 60/S$, предполагая, что площадь поперечного сечения молекулы воды равна $0,105 \text{ nm}^2$.

Установлено, что сажа Паласа, полученная искровым разрядом, состоит из полностью элементарного углерода с незначительным количеством водорастворимого материала на поверхности, но все еще имеет некоторые функциональные группы, ответственные за взаимодействие с водой. Абсолютная изотерма адсорбции воды на саже Паласа представлена на рисунке 5.6. Изотерма для сажи Паласа всегда находится ниже нижней границы отмеченной области существования поверхностной пленки воды для частиц радиусом 5 nm , отмеченной на рисунке 5.6. Таким образом, мы приходим к выводу, что начальная адсорбция воды на активных центрах сажи Паласа, вероятно, может стимулировать рост кластеров воды, но не может привести к слиянию кластеров и образованию водной пленки, распространяющейся на всю поверхность сажи. Это является особенностью гидрофобной сажи с точки зрения концепции количественного описания.

Для количественного описания механизма взаимодействия воды с сажей, а также для параметризации поглощения воды, плодотворно применение классических уравнений адсорбции к экспериментальным данным. Для этих целей используется уравнение БЭТ:



(5.2) и уравнение Арановича (5.3) часто используются в их линейных формах:

$$Y_{BET} = \frac{n/ps}{a(1 - p/ps)} = \frac{1}{AMC} + \frac{C}{AMC} \frac{1}{ps} \quad (5.8)$$

$$Y_{AR} = \frac{n/ps}{a(1 - p/ps)^{0.5}} = \frac{1}{amC} + \frac{n/ps}{amC} \quad (5.9)$$

Параметры am и C , найденные из линейных подгонок с самой высокой корреляцией R^2 , а также диапазоны для хорошего применения теорий БЭТ и Арановича

суммированы в таблице 5.2. Диапазон применения уравнения БЭТ:

оказалось до 0,5, что даже выше диапазона, общепринятого для

Теория БЭТ (до 0,35). Оценка количества молекул воды.

в монослое, am , позволяет рассчитать площадь поверхности, покрытую водой,

SH_{2O} , представленные в таблице 5.2. Как видно, обе теории дают значения SH_{2O}

меньше площади поверхности, измеренной по адсорбции N_2 – это типичная особенность гидрофобная сажа.

Сравнение экспериментальных данных по водопоглощению сажи Палас и изотермы, полученные из различных уравнений с параметрами am и C , представленными в Таблица 5.2 позволяют сделать вывод, что в пределах экспериментальной точности Аранович уравнение дает лучшее представление экспериментальных данных по всему p/ps диапазон, чем уравнение БЭТ, в соответствии с более развитым рассмотрением взаимодействия адсорбат-адсорбат в теории Арановича. Вероятно, вертикальный Взаимодействия, учитываемые в теории Арановича, могут влиять на кластеры воды. формирование более комплексно.

Сажа Palas, термическая сажа, сажа Combustor, сажа TC1										сажа AEC
Параметр	СТАВКА AP	СТАВКА AR	СТАВКА AR	СТАВКА AR	СТАВКА AR	СТАВКА AR	СТАВКА AR	СТАВКА AR	СТАВКА AR	
R2	0,981 0,931	0,995 0,996	0,985 0,989					0,995 0,985	0,997 0,994	
ам (ммоль г ⁻¹)	1.08	2,77 0,06	0,08 0,81	1,42				1,44 1,59	2.02	2.46
С	4.84	1,58 62,1	25,8 65,7			7.9	104	49.8	49.14 31.2	
Диапазон	0,7	0,5	0,5	0,7	0,6	0,76	0,4	0,7	0,4	0,5
приложение,										
до										
SH2O (м2 г ⁻¹)	65	167	3.6	4.6 49		86	86,5 96		122	148

Кроме того, изотерма Ленгмюра была рассчитана по уравнению (5.1) с использованием аналогичного Процедура линеаризации описана выше для изотерм БЭТ и Арановича.

Установлено, что уравнение Ленгмюра не описывает адсорбцию воды на Сажа Палас при r/p_s выше 0,1. Поэтому нет оснований для использования

Теория Ленгмюра для описания взаимодействия воды и сажи. Вот почему попытка Карчера и др. [21] применить уравнение Ленгмюра для поглощения воды гидрофобная авиационная сажа не дала результатов.

Газопиролизная термическая сажа характеризуется низким содержанием кислорода и WSF (см. табл. 5.1). Функциональные группы присутствуют на его поверхности, но, по той или иной причине, их небольшое количество или низкая прочность, низкая адсорбция воды на термической саже наблюдается, аналогично саже Паласа до относительной влажности 80% (см. рисунок 5.6). Увеличение адсорбция, наблюдаемая при более высокой относительной влажности, может происходить из-за полимолекулярной адсорбции в мезопорах. Водная пленка никогда не распространяется на гидрофобные термические поверхность сажи, поскольку изотерма не достигает поверхностной пленки воды изотерма для частиц диаметром 250 нм (верхняя граница отмеченной области (см. рисунок 5.6). Параметры a_m и C , найденные путем линейной аппроксимации экспериментальных данных. Данные по уравнению БЭТ (5.8) и уравнению Арановича (5.9) представлены в Таблица 5.2.

5.3.4.2 Гидрофильная сажа

Содержание кислорода и водорастворимой фракции оказывается выше для камеры сгорания. сажа, образующаяся при сжигании газообразного топлива в камере сгорания газотурбинного двигателя по сравнению с гидрофобными сажами (см. табл. 5.1). Соответственно, Изотерму сажи в камере сгорания можно прекрасно интерпретировать с точки зрения концепции количественного определения как характеристики гидрофильной сажи (см. рисунок 5.6). начинает увеличиваться при очень низкой относительной влажности из-за значительно большего количества активных участков на его поверхности, чем на поверхности Паласа или термической сажи. Слияние водных кластеров можно предсказать при относительной влажности 60%, где изотерма приближается к

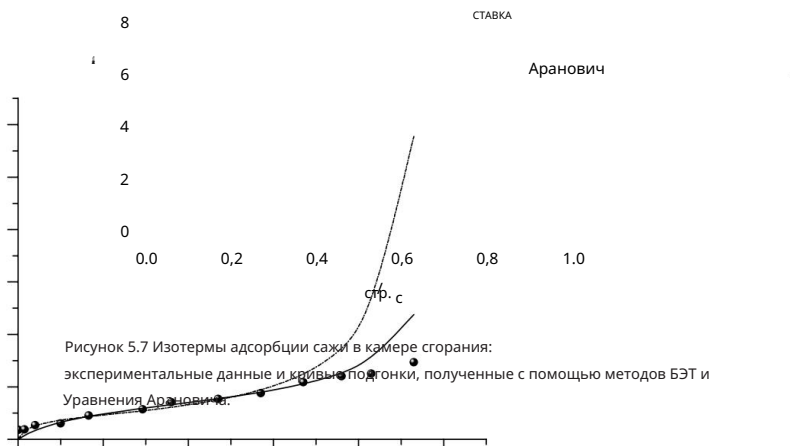


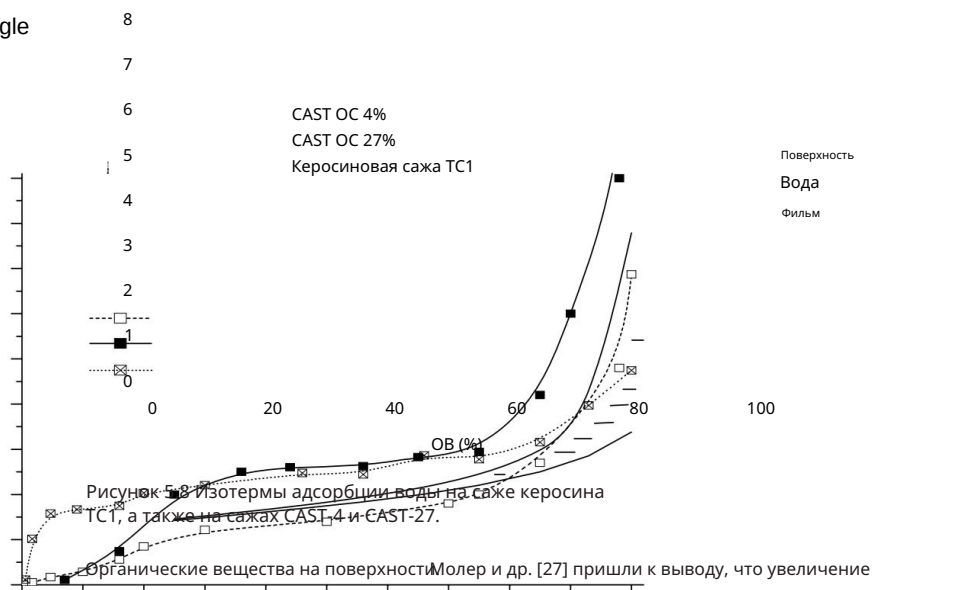
Рисунок 5.7 Изотермы адсорбции сажи в камере сгорания: экспериментальные данные и кривые подгонки, полученные с помощью методов БЭТ и Уравнения Арановича.

Образование водяной пленки для частиц диаметром 15–25 нм (размер для камеры сгорания) (частиц сажи). Однако из-за относительно небольшого количества водорастворимых поверхностных соединений и, следовательно, относительно низкое поглощение воды, даже в лучшем случае образования водяной пленки на поверхности, все Палас, термический, и сажа в камерах сгорания относится к классу негигроскопичных сажей, как отмечено в Рисунок 5.4.

На рисунке 5.7 показаны экспериментальные данные по поглощению воды сажей в камере сгорания и Подгоночные изотермы, полученные с помощью уравнений БЭТ и Арановича. Уравнение (5.8) дает хорошее представление данных только до 0,6, в то время как кажется, что Модель Арановича справедлива даже в диапазоне p/p_s , превышающем 0,7. Этот вывод доказывает, что механизм вторичной адсорбции воды на саже реализуется как Кооперативный эффект жидкость-жидкость вряд ли может быть учтен теорией БЭТ.

Кроме того, можно провести формальную количественную оценку поглощения воды на TC1. Сажа, образовавшаяся при горении керосина. Её следует классифицировать как очень гидрофильную, или даже слегка гигроскопична, сажа по отношению к концепции, поскольку ее изотерма лежит выше, чем Верхняя граница отмеченной области на рисунке 5.8. Однако есть один подозрительный момент. факт, что WSF сажи TC1 заметно меньше WSF камеры сгорания Сажа (см. табл. 5.1). Вероятно, существует и другой механизм, влияющий на водопоглощение. Это отличается от растворимости сажевого покрытия в воде. В случае сажи TC1, это высокая (по сравнению с другими сажами) микропористость, которая, как доказано в работе Поповичевой и др. [54], может увеличить адсорбцию воды. Формальная обработка Экспериментальные данные по уравнениям БЭТ и Арановича показывают лучшее применимость последнего уравнения и только ограниченный диапазон (до $p/p_s = 0,3$) для Первое. Следовательно, мы приходим к выводу, что для сажи с более высокой гидрофильностью Теория BET менее применима.

Особое внимание следует уделять водопоглощению литой сажи, поскольку она может быть произведены в лабораторном исследовании с различными и контролируруемыми количествами



Органические вещества на поверхности. Молер и др. [27] пришли к выводу, что увеличение содержания органических соединений (ОС) в саже заметно подавляет способность частиц к образованию ледяных ядер. Этот результат привел Кархера и др. [35] к выводу, что увеличение содержания органических соединений делает частицы пламенной сажи более гидрофобными. Измерения поглощения воды подтверждают увеличение адсорбции воды с увеличением содержания органических веществ (см. рисунок 5.8). Спектры ИК-Фурье (см. рисунок 5.5) четко указывают на более выраженные особенности кислородсодержащих групп на поверхности: 27% органических соединений, что коррелирует с изотермой для сажи CAST-27, которая выше изотермы для сажи.

Изотерма сажи CAST-4 со средним диаметром частиц 300 нм не достигает верхней границы области существования водной плёнки, указанной на рисунке 5.8. Следовательно, CAST-4 следует отнести к гидрофобной саже.

Напротив, для сажи CAST-27 наблюдается значительное увеличение адсорбции воды при относительной влажности 20% (см. рисунок 5.8); это происходит ещё до достижения порога образования водяной плёнки. В этом случае мы определённо уверены в гидрофильности поверхности сажи CAST-27 и, возможно, следует учитывать гигроскопичность водопоглощения применительно к концепции количественного определения.

Однако в диапазоне исходной относительной влажности (менее 10%) изотермы обеих саж CAST демонстрируют незначительное поглощение, даже ниже, чем у гидрофобных саж Palas и термических саж. Такое поведение связано с наличием гидрофобных органических соединений на поверхности сажи CAST, которые должны быть замещены молекулами воды до начала последующей значительной адсорбции. Стоит отметить, что сажа, полученная в результате сжигания керосина TC1, содержит меньше ОС на поверхности, чем сажа CAST, всего около 2% масс. (см. табл. 5.1).

Это демонстрирует значительное поглощение уже при начальной относительной влажности, около 5%, и аналогичную адсорбцию на саже CAST-27 в диапазоне относительной влажности от 30 до 80% (см. рисунок 5.8), вероятно, из-за аналогичного уровня окисления конденсируемых органических веществ.

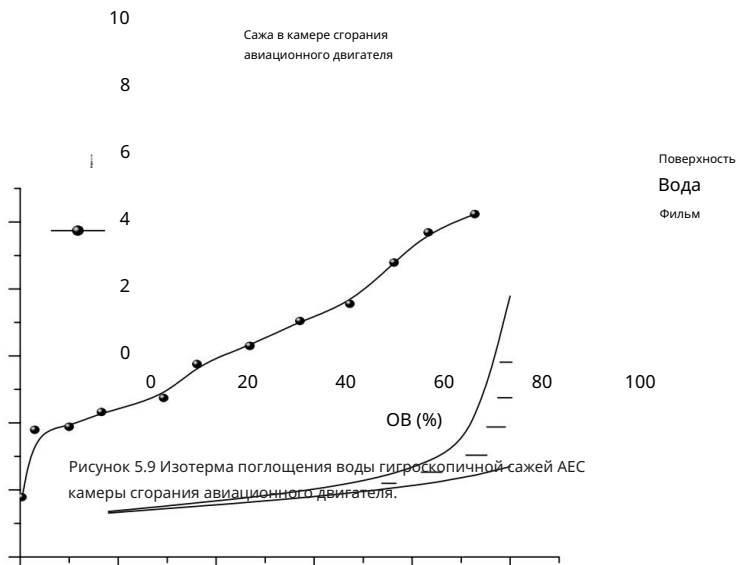
и уравнения Арановича; поэтому эти уравнения плохо описывают экспериментальные данные при значениях p/p_s 0,2.

5.3.4.3 Гигроскопичная сажа.

Наконец, сажа АЕС, полученная при сжигании керосина ТС1 в камере сгорания газотурбинного двигателя, отличается очень высоким содержанием органических соединений (ОС), 20 мас.%, а также высокой водорастворимой фракцией, 13,5 мас.%, в том числе 3,5 мас.% сульфатов. Поглощение воды сажой АЕС представлено на рисунке 5.9. Значительное увеличение толщины до 10 монослоев не оставляет сомнений в том, что доминирующим механизмом поглощения воды является растворение воды в растворимом слое сажи и образование толстой пленки раствора, окружающей частицы сажи.

Сульфаты могут играть решающую роль в гигроскопичности. Таким образом, с точки зрения количественного определения, сажа АЕС является наилучшим кандидатом на роль исходной гигроскопичной сажи.

Выше предложена теория двойной сорбции для моделирования поглощения воды гигроскопичной сажой. Изотерма, полученная с использованием уравнения (5.7) методом наименьших квадратов, имеет следующие параметры: $a_v = 2,1$ ммоль г⁻¹, $K = 15$ Торр⁻¹ и $K_d = 0,15$ ммоль г⁻¹ Торр; она хорошо обрабатывает измерения до 70% относительной влажности. Формальное применение уравнений БЭТ и Арановича (см. табл. 5.2) дает очень высокие значения площади поверхности, покрытых водой, в десятки раз превышающие площадь поверхности, измеренную по адсорбции N₂. Это открытие подтверждает абсорбционный механизм поглощения воды гигроскопичной сажой АЕС, в то время как эти классические теории преимущественно применяются для адсорбции на негигроскопичных (гидрофобных или гидрофильных) саж



Сажа – сложный материал, состоящий из элементарного углерода, покрытого органическими и/или неорганическими соединениями. В общем случае взаимодействие воды с сажей определяется двумя механизмами: растворением в объеме водорастворимого покрытия (абсорбционный механизм) и адсорбцией молекул воды на активных центрах (адсорбционный механизм). Сравнительный анализ водопоглощения сажами различного состава, от электрохимических эмульсий до сложных композитов с высокой долей водорастворимых фракций, позволяет предложить концепцию количественной оценки. В качестве количественной меры предлагается использовать изотерму для водной пленки, растянутой по поверхности, которая позволяет разделить гигроскопичную и негигроскопичную сажу. Водопоглощение гигроскопичной сажей значительно превышает образование поверхностной водной пленки и может достигать десятков монослоев воды. Если частицы сажи, состоящие преимущественно из электрохимического эмульсии и/или органического покрытия, полностью нерастворимы в воде, мы предполагаем, что сажа негигроскопична, водопоглощение которой меньше (гидрофобная сажа) или приближается к образованию поверхностной водной пленки (гидрофильная сажа).

Измерения водопоглощения, сопровождавшиеся комплексной характеристикой сажи, показали, что сажа АЕС является типичной гигроскопичной сажей благодаря высокой водорастворимой фракции, что приводит к многослойному водопоглощению. Сажа Palas, полученная методом искрового разряда, является гидрофобным сажевым порошком благодаря своей химически чистой поверхности, которая обеспечивает лишь низкую адсорбцию воды из-за небольшого количества активных центров. Сажу, полученную в лабораторных условиях в пламени керосина TC1 и горелки CAST, можно классифицировать как гидрофильную среди негигроскопичных сажей из-за наличия на их поверхности некоторых водорастворимых соединений и функциональных групп, что приводит к образованию кластеров и их слиянию с водной пленкой, растянутой по поверхности.

Классические модели адсорбции воды могут быть применены для параметризации экспериментальных данных в некоторых диапазонах относительных давлений. Чем больше взаимодействий между адсорбатами развито в модели, тем лучше её применение. Однако не существует единой модели, которая могла бы быть универсально применима для анализа поглощения воды сажей произвольной степени гидрофильности.

Концепция количественной оценки поглощения воды частицами сажи, разработанная в данном исследовании, полезна для сопоставления данных изотерм и активности конденсационной сажи в облаке (CCN). Она может позволить определить, какая сажа, образующаяся при сгорании, может быть активирована в зависимости от преодоления барьера Кельвина. Предполагается, что образование водной пленки, простирающейся по гидрофильной поверхности, необходимо для смачивания той частицы сажи, которая активируется при пересыщении водой в соответствии с теорией Кельвина. Достигается ли это условие, можно определить по данным адсорбции. В случае гидрофобной сажи низкая адсорбция всего на нескольких активных центрах не является показателем активации CCN; для активации такой сажи потребуются действительно высокие пересыщения. Для подтверждения этого вывода необходимы дальнейшие измерения.

Мы считаем, что концепция количественной оценки поглощения воды также будет полезна для понимания зарождения льда на частицах сажи, поскольку взаимодействие воды и сажи является первым шагом перед замерзанием в любых атмосферных системах, будь то в охлаждающей среде

Если поверхностные воды остаются незамерзающими при низких температурах, то механизм поглощения воды и ее распределения по поверхности можно сделать на основе концепции количественного определения.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность д-ру Н.К. Шония и д-ру Н.М. Персианцевой из Московского государственного университета за многолетнее и плодотворное сотрудничество, многочисленные исследования и интерес к данной работе. Выражаем благодарность за финансовую поддержку в рамках комплексного проекта QUANTIFY (контракт № 003893 GOGЕ), проекта CRDF/RFBR 2949/09-05-92506 и гранта Президента Российской Федерации № SS-3322.2010.2.

Ссылки

1. Международная группа экспертов по изменению климата (2001) Изменение климата 2001: научная основа, Cambridge University Press, Нью-Йорк.
2. Бонд, Т., Стритс, Д., Ярбер, К., Нельсон, С., Ву, Дж.-Х., и Климонт, З. (2004) Глобальная инвентаризация выбросов черного и органического углерода в результате сжигания на основе технологий. *J. Geophys. Res.*, 109, D14203. doi: 10.1029/2003JD003697 3.
- Бернштейн, Дж. А., Алексис, Н., Барнс, К., Бернштейн, ИЛ, Бернштейн, Дж. А., Нел, А., Педен, Д., Диас-Санчес, Д., Тарло, С. М. и Уильямс, П. Б. (2004) Влияние загрязнения воздуха на здоровье. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 114, 1116–1123.
4. Киркеваг, А., Иверсен, Т. и Дальбак, А. (1999) О радиационном воздействии черного углерода и сульфатных аэрозолей. *Атмосфера и окружающая среда*, 33, 2621–2635.
5. Чунг, С. и Сайнфелд, Дж. (2005) Реакция климата на прямое радиационное воздействие антропогенного черного углерода. *J. Geophys. Res.*, 110, D11102. doi: 10.1029/2004JD005441 6. Чен, Ю. и Пеннер, Дж. (2005) Анализ неопределенности для оценок первого косвенного воздействия аэрозоля. *Атмосфера. Химическая физика*, 5, 2935–2948.
7. Ломанн, У., Фейхтер, Дж., Пейббер, Дж. и Лич, Р. (2000) Косвенный эффект сульфатных и углеродсодержащих аэрозолей: Механистическая обработка. *J. Geophys. Res.*, 105 (D10), 12193–12206.
8. Лауэр, А., Эйринг, В., Хендрикс, Дж., Йокель, П., и Ломанн, У. (2007) Глобальное моделирование воздействия океанских судов на аэрозоли, облака и радиационный баланс. *Атмосфера и химия. Физика*, 7, 5061–5079.
9. Хоббс, П. и др. (2000) Выбросы с кораблей и их влияние на облака. *J. Atmos. Sci.*, 57, 2570–2590.
10. Хендрикс, Дж., Кархер, Б., Допельхойер, А., Файхтер, Й., Ломанн, У., и Баумгартнер, Д. (2004) Моделирование глобального цикла черного углерода в атмосфере: пересмотр вклада выбросов самолетов. *Химическая физика атмосферы*, 4, 2521–2541.
11. ДеМотт, П.Дж., Роджерс, Д.К., и Крейденвайс, С.М. (1997) Восприимчивость образования льда в верхних тропосферных облаках к нерастворимым аэрозольным компонентам. *J. Geophys. Res.*, 102, 19575–19584.
12. Чен, Ю., Крейденвайс, С.М., Макиннес, Л.М., Роджерс, Д.К., и ДеМотт, П.Дж. (1998) Анализ отдельных частиц аэрозолей, образующих ледяные ядра, в верхней тропосфере и нижней стратосфере. *Геофиз. Res. Lett.*, 25, 1391–1394.

- замерзание. Атм. Хим. Физ., 3, 437–446.
14. Пеннер, Дж. Э., Чен, Ю., Ван, М., и Лю, Х. (2008) Возможное влияние антропогенных аэрозолей на перистые облака и антропогенное воздействие. Атмосфера. Химическая физика, 8, 13903–13942.
15. Хааг В., Керхер Б., Стром Дж., Миникин А., Ломанн У., Оварлес Дж., и Стол, А. (2003) Пороги замерзания и механизмы формирования цирруса выведено из измерений на месте Относительная влажность. Атм. Химия и физика, 3, 1791–1806.
16. Шуман, У. (2005) Формирование, свойства и климатические эффекты инверсионных следов. CR Phys., 6 (4–5), 549–565.
17. Сайнфелд, Дж. Х. (1998) Облака, инверсионные следы и климат. Природа, 391, 837–838.
18. Петцольд А., Допельхойер А., Брок К.А., и Шредер, Ф. (1999) Наблюдения на месте и модельные расчеты черного выбросы углерода самолетами во время крейсерского полета высота. Журнал геофизических исследований, 104 (D18), 22171–22181.
19. Петцольд, А., Штром, Дж., Ольссон, С., и Шредер, Ф.П. (1998) Элементный состав и морфология кристаллов льда остаточные частицы в перистых облаках и инверсионные следы. Atmos. Res., 49, 21–34.
20. Кун М., Петцольд А., Баумгарднер Д., и Шредер, Ф. (1998) Состав частиц молодого конденсационного следа и верхнего тропосферного аэрозоля. Геофиз. Res. Lett., 25, 2679–2682.
21. Кархер, Б., Питер, Т., Бирманн, У.М., и Шуманн, У. (1996) Начальный состав конденсационных следов струй. Журнал атмосферных наук, 53, 3066–3083.
22. Стром Дж. и Олссон С. (1998). На месте измерения повышенной плотности кристаллов в перистых облаках, вызванных Выхлопные газы самолетов. Журнал геофизических исследований, 103, 11355–11361.
23. ДеМотт П.Дж., Чен Ю., Крейденвейс, SM, Роджерс, округ Колумбия, и Шерман, штат Делавэр (1999) Образование льда из-за черного углерода частицы. Geophys. Res. Lett., 26, 2429–2432.
24. Ламмель Г. и Новаков Т. (1995). Свойства зародышеобразования углерода в воде
25. Коцки, Р. и Ниссенер, Р. (1999) Влияние процессов старения на критические степени пересыщения ультрадисперсных Углеродные аэрозоли. Атмосфера. Окружающая среда., 33, 2669–2677.
26. Молер О., Баттнер С., Линке К., Шнайтер, М., Заатхофф, Х., Штетцер, О., Вагнер, Р., Крамер, М., Мангольд, А., Эберт, В. и Шурат, У. (2005) Эффект сернокислотного покрытия на гетерогенном зарождении льда сажевыми аэрозолями частицы. Журнал геофизических исследований, 110, D12120. doi: 10.1029/2004JD005169
27. Молер, О., Линке, К., Заатхофф, Х., Шнайтер, М., Вагнер, Р., и Шурат, У. (2005) Образование зародышей льда на пылевом сажевом аэрозоле с различным содержанием органического углерода. Метеорол. З., 14, 477–484.
28. ДеМотт, П. (1990) Исследовательское исследование образования кристаллов льда под воздействием сажевых аэрозолей. Журнал прикладной метеорологии, 29, 1072–1079.
29. Диль, К. и Митра, С.К. (1998) А лабораторное исследование эффектов Влияние выхлопа керосиновой горелки на образование льда и скорость испарения кристаллов льда. Атмосфера. Окружающая среда., 32, 3145–3151.
30. Дымаска М., Мюррей Б.Дж., Сан Л., Иствуд, Л., Кноф, Д.А., и Бертрам, АК (2006) Образование кристаллов льда на саже при температурах, соответствующих нижняя тропосфера. Журнал геофизических исследований, 111, D04204. doi: 10.1029/2005JD006627
31. Халлет, Дж., Хадсон, Г., и Роджерс, К.Ф. (1989) Характеристика горения аэрозоли для образования дымки и облаков. Аэрозольные научные технологии, 10, 70–83.
32. Поповичева О.Б., Персианцева Н.М., Кузнецов Б.В., Рахманова Т.А., Шония, НК, Сюзанна, Дж., и Ферри, Д. (2003) Микроструктура и адсорбционная способность воды в камерах сгорания самолетов и саже от пламени керосина: в сторону лабораторный суррогат сажи, полученной в результате работы самолетов. Журнал физики и химии, 107, 10046–10054.
33. Керхер Б., Бузен Р., Петцольд А., Шредер Ф., Шуман У. и Йенсен Э.Дж. (1998) Физикохимия. жидких аэрозолей, создаваемых самолетами, сажа и частицы льда – 2. Сравнение

34. Schumann, U., Arnold, F., Busen, R., Curtius, J., Karcher, B., Kiendler, A., Petzold, A., Schlager, H., Schroder, F. и Wohlfrom, K.H (2002) Влияние серы в топливе на состав выхлопных шлейфов самолетов: эксперименты SULFUR 1–7. *J. Geophys. Res.*, 107, D15. doi: 10.1029/2001JD00813
35. Karcher, B., Mohler, O., DeMott, P., Pechtl, S. и Yu, F. (2007) Взгляд на роль сажевых аэрозолей в образовании перистых облаков. *Atmos. Chem. Phys.* Обс., 7, 7843–7905.
36. Gysel, M., Nyeki, S., Weingartner, E., Baltensperger, U., Giebl, H., Hitznerberger, R., Petzold, A., и Wilson, C.W (2003) Свойства частиц сгорания реактивного двигателя во время эксперимента PartEmiss: гигроскопичность в условиях недосыщения. *Geophys. Res. Письмо*, 30, 1566.
37. Хитценбергер Р., Гибл Х., Петцольд А., Гайзель М., Наеки С., Вайнгартнер Э., Балтенспегер У. и Уилсон К.В. (2003) Свойства частиц сгорания реактивного двигателя во время эксперимента PartEmiss. Гигроскопический рост в условиях перенасыщения. *Геофиз. Рез. Lett.*, 30, 1779. doi: 10.1029/2003GL017294
38. Поповичева О.Б., Персианцева Н.М., Луговичкая Е.Е., Шония Н.К., Зубарева Н.А., Демирджян Б., Ферри Д. и Сюзанна Дж. (2004). Сажа авиационного двигателя как ядро инверсионного следа. *Geophys. Res. Lett.*, 31, L11104.
39. Шония, Н.К., Поповичева, О.Б., Персианцева, Н.М., Савельев, А.М., Старик, А.М. (2007) Гидратация частиц сажи авиационного двигателя в условиях факела: влияние серонокислотной и азотнокислой обработки. *J. Geophys. Res.*, 112, D02208. doi: 10.1029/2006JD007217
40. Фернандес, М., Скъемстад, Дж., Джонсон, Б., Уэллс, Дж., и Брукс, П. (2003) Характеристика углеродистых остатков горения. I. Морфологические, элементные и спектроскопические особенности. *Хемосфера*, 51, 785–795.
41. Лийранен Дж., Йокиниemi Дж., Кауппинен Э.И. и Йоутсенсаари Дж. (1999) Характеристика аэрозолей в среднеоборотном дизельном топливе. Атмосфера и окружающая среда, 43, 2632–2641.
42. Посфай, М., Симоникс, Р., Ли, Дж., Хоббс, Р. и Бусек, Р. (2003) Отдельные аэрозольные частицы от сжигания биомассы в Южной Африке: 1. Состав и распределение размеров углеродистых частиц. *J. Geophys. Res.*, 108 (D13), 8483. doi: 10.1029/2002JD002291
43. Moldanova, J., Fridell, E., Popovicheva, O., Demirdjian, B., Tishkova, V., Faccinotto, A. и Focsa, C. (2009) Характеристика выбросов твердых частиц и газообразных веществ из большого судового дизельного двигателя. Атмосфера и окружающая среда, 43, 2632–2641.
44. Бокхорн, Х. (1994) Образование сажи при горении: механизмы и модели, Springer, Берлин.
45. Марш, Х. (1989) Введение в науку об углеороде, Баттервортс, Лондон.
46. Михайлов Е.Ф., Власенко С.С., Киселев, А.А. и Рышкевич, Т.И. (1998) Факторы реструктуризации сажевых частиц. Физика атмосферы и океана, 34, 307–317.
47. Шнайдер, Дж., Ваймер, С., Дрюник, Ф., Боррманн, С., Хелас, Г., Гвазе, П., Шмид, О., Андреа, М. и Кирхнер, У. (2006) Масс-спектрометрический анализ и аэродинамические свойства различных типов частиц, образующихся при горении. *Int. J. Mass Spectrom.*, 258, 37–49.
48. Берчер, Х. (2005) Физические характеристики Анализ выбросов твердых частиц дизельными двигателями: обзор. *Aerosol Sci.*, 36, 896–932.
49. Клэг, А.Д.Й., Доннет, Дж.Б., Ванг, Т.К., и Пэн, Дж.К. (1999) Сравнение сажи дизельных двигателей с техническим углеродом. *Carbon*, 37, 1553–1565.
50. Хейс, М. и Вандер Вал, Р. (2007) Гетерогенная наноструктура сажи в атмосферных и газообразных аэрозолях. *Энергия и топливо*, 21, 801–811.
51. Демирджян, Б., Ферри, Д., Сюзанна, Дж., Поповичева, О.Б., Персианцева, Н.М. и Шония, Н.К. (2007) Неоднородности в микроструктуре и составе сажи в камере сгорания авиационного двигателя: влияние на поглощение воды. *J. Atmos. Химия*, 56, 83–103.

- 29, 575–588.
53. Сье, З., Блум, Дж., Уцуномия, С., Юинг, Р. К., Ван, Х., и Сан, Л. (2007) Летние углеродсодержащие аэрозоли, собранные в пограничном слое морской воды Северного Ледовитого океана. *J. Geophys. Res.*, 112, D02306. doi: 10.1029/2006JD007247 54.
- Поповичева, О.Б., Персианцева, Н.М., Тишкова, В., Шония, Н.К. и Зубарева, Н.А. (2008) Количественная оценка поглощения воды частицами сажи. *Environ. Res. Lett.*, 3, 025009. doi: 10.1088/1748-9326/3/2/025009 55.
- Грико, У. Дж., Ховард, Дж. Б., Рейни, Л. С. и Вандер Сэнд, Дж. Б. (2000) Фуллереновый углерод в саже, образующейся при сгорании. *Углерод*, 38, 597–614.
56. Садецки, А., Макенхубер, Х., Гроде, Х., Нисснер, Р. и Пёшль, У. (2005) Рамановская микроспектроскопия сажи и родственных углеродистых материалов. Спектральный анализ и структурная информация. *Carbon*, 43, 1731–1742.
57. di Stasio, S. (2001) Электронно-микроскопическое исследование агрегации наночастиц в пламени в трёх различных масштабах. *Carbon*, 39, 109–118.
58. Каспер А., Ауфденблаттен С., Форс А., Мор М. и Бурчер Х. (2007). Выбросы твердых частиц от низкооборотного судового дизельного двигателя. *Aerosol Science Technology*, 41, 24–32.
59. Геленцер А. (2004) *Углеродистые аэрозоли*, Springer, Берлин.
60. Пруппахер, Х.К. и Клетт, Дж.Д. (1978) *Микрофизика облаков и осадков*, Рейдель, Дордрехт.
61. Персианцева, Н. М., Поповичева, О. Б., и Шония, Н. К. (2004) Смачивание и гидратация нерастворимых частиц сажи в верхней тропосфере. *Монитор*, 6, 939–945.
62. Гляйстманн Г. и Зеллнер Р. (1998). Модельное исследование образования облачных ядер конденсации в струйном режиме струи самолета. *J. Geophys. Res.*, 103, 19543–19556.
63. Грегг, С. Дж. и Синг, К. С. У. (1982) Адсорбция, площадь поверхности и пористость, 2-е изд., Academic Press, Нью-Йорк.
- Черный углерод. *J. Geophys. Res.*, 101, 19505–19516.
65. Чухтай, А. Р., Миллер, Н. Дж., и Смит, Д. М. (1999) Гидратация углеродистых частиц III. *Журнал атмосферной химии*, 34, 259–279.
66. Popovicheva, O.B., Persiantseva, N.M., Shonija, N.K., DeMott P., Kohler, K., Petters, M., Kreidenweis, S., Tishkova, V., Demirdjian, B., and Suzanne, J. (2008) Взаимодействие воды с гидрофобными и гидрофильными частицами сажи. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 2332–2344. doi: 10.1039/b718944n 67. Crouzet, Y. and Marlow, W. (1995) Расчеты равновесного давления паров воды над прилипшими сферами размером 50–200 нм. *Aerosol Sci. Technol.*, 22, 43–56.
68. Вайнгартнер, Э., Бурчер, Х. и Балтеншпергер, У. (1997) Гигроскопические свойства частиц углерода и дизельной сажи. Атмосфера и окружающая среда, 31, 2311–2322.
69. Поповичева, О.Б., Персианцева, Н.М., Трухин, М.Е., Шония, Н.К., Бурико, У.У., Старик, А.М., Демирджян, Б., Ферри, Д. и Сюзанна, Дж. (2000) Экспериментальная характеристика сажи из камер сгорания самолетов: микроструктура, площадь поверхности, пористость и адсорбция воды. *Физ.-хим. Хим.-физ.*, 2, 4421–4426.
70. Алькала-Йорнод, К., ван дер Берг, Х., и Росси, М. (2002) Могут ли частицы сажи, выбрасываемые выхлопными газами самолётов, способствовать образованию инверсионных следов и перистых облаков? *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1820. doi: 10.1029/2001GL014115 71. Поповичева, О.Б., Персианцева, Н.М., Трухин, М.Е. и Шония, Н.К. (2001) Адсорбция воды на саже камеры сгорания самолета в условиях факела. Атмосфера. Окружающая среда, 35, 1673–1676.
72. Файн, П.М., Чакрабарты, Б., Крудиш, М., Шауэр, Дж.Дж. и Сиутас, К. (2004) Суточные изменения отдельных органических соединений, входящих в состав ультратонких и аккумулятивных частиц в бассейне Лос-Анджелеса. *Окружающая среда. Наука. Технол.*, 38, 1296–1304.
73. Шауэр, Дж. Дж., Клеemann, М. Дж., Касс, Г. и Симонайт, Б. (1999) Измерение выбросов из источников загрязнения воздуха. 2. Органические соединения C1 – C30

74. Петтерс, М.Д. и Крайденвейс, С.М. (2007) Однопараметрическое представление гигроскопического роста и активности ядер конденсации облаков. *Атмосфера и химия. Phys. Discuss.*, 6, 8435–8456.
75. Koehler, K., DeMott, P., Kreidenweis, S., Popovicheva, O., Petters, M., Carrico, C., Kireeva, E., Khokhlova, T., and Shonija, N. (2009) Ядра конденсации облаков и активность образования ледяных ядер гидрофобных и гидрофильных частиц сажи. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 7906–7920.
76. Поповичева, О.Б., Персианцева, Н.М., Киреева, Э.Д., Шония, Н.К., Демирджян, Б., Тишкова, В. и Ферри, Д. (2008) Загрязнители с судов: характеристика и взаимодействие с окружающей средой. Труды 2-й Международной конференции «Порты, качество воздуха и изменение климата», 29–30 мая, Роттердам, Нидерланды, том 1, стр. 8–14.
77. Аранович, Г. (1988) Принципиальная разработка изотермы полимолекулярной адсорбции. *Известия РАН. Физическая химия*, 92, с. 3000–3008.
78. Аранович, Г. и Донохью, М. (1995) Новый подход к анализу многослойной адсорбции. *J. Colloid Interface Sci.*, 173, 515–523.
79. Дубинин М. М. (1980) Адгезия водяного пара. Сорбция и микропористые структуры углеродных адсорбентов. *Углерод*, 18, 355–364.
80. Мюллер, Э.А., Рулл, Л.Ф., Вера, Л.Ф. и Габбинс, К.Э. (1996) Адсорбция воды на активированном угле: исследование методом молекулярного моделирования. *Журнал физики и химии*, 100, 1189–1198.
- Распределение молекул воды на модельных частицах сажи: исследование ab initio. *Comput. Письмо*, 1, 277–287.
82. Фурманиак, С., Гауден, П., Терзик, А.П. и Рыхлицкий, Г. (2008) Адсорбция воды на углях – Критический обзор наиболее популярных аналитических подходов. *Коллоидные интерфейсные науки*, 137, 82–143.
83. Березин, Г.И., Вартапетян, Р., Волощук, А.М., Петухова, Г.А., и Поляков, Н.Ц. (1998) Модель двухстадийного конденсационного механизма адсорбции воды на непористых углеродных адсорбентах. *Известия АН СССР. Химический журнал*, 47, 1879–1884.
84. Березин, Г.И. (1995) Модель полимолекулярной адсорбции как процесса протяженного образования жидкости // Успехи физической химии, 69, 304–310.
85. Пол, Д.Р. и Корос, В.Дж. (1976) Влияние частично иммобилизующей сорбции на проницаемость и время задержки диффузии. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 14, с. 675–677.
86. Ферри Д., Сюзанна Дж., Ниче С., Поповичева О.Б., Шония Н.К. (2002) Адсорбция воды и динамика керосиновой сажи в атмосферных условиях. *J. Geophys. Res.*, 107, 4734–4744.
87. Кузнецов Б.В., Рахманова Т.А., Поповичева О.Б., Шония Н.К. (2003) Адсорбция воды и энергетические свойства сажи искрового разряда: особенности гидрофильности. *Aerosol Sci.*, 34, 1465–1479.
88. Алькала-Йорнод, К. и Росси, М. (2004) Химическая кинетика взаимодействия паров H₂O с сажей в диапазоне 190 К – 300 К: исследование с помощью диффузионной трубки. *J. Phys. Chem.*, 108, 10667–10680.

Радиоактивные аэрозоли – пример Чернобыльской АЭС Борис И. Огородников

6.1

Введение

В ночь на 26 апреля 1986 года на четвёртом энергоблоке Чернобыльской АЭС (ЧАЭС) произошла крупнейшая авария в атомной энергетике. В результате взрыва были полностью разрушены активная зона и верхняя часть здания реактора. Также были разрушены барьеры и системы безопасности, защищающие окружающую среду от радионуклидов, образовавшихся в облучённом ядерном топливе (диоксиде урана) за предыдущие два года.

В научной литературе существует множество версий развития аварии и разрушения активной зоны [1]. Обсуждается количество ядерного топлива и продуктов его деления, выброшенных за пределы энергоблока. Однако, как и при любом взрыве, безмолвными свидетелями аварии остаются разрушенные строительные конструкции, фрагменты активной зоны реактора и мелкодисперсный диоксид урана («горячие» частицы топлива). Конденсированные микрометровые и субмикрометровые аэрозоли распространились по всему Северному полушарию.

Все тепловыделяющие сборки (ТВС) были разрушены, а большинство чехлов тепловыделяющих элементов (ЧТЭЛ) оказались пустыми. Механическое или термическое разрушение чехлов привело к образованию топливной пыли. По экспертным оценкам, общее количество диоксида урана в виде мелкодисперсной пыли в верхних частях четвёртого энергоблока составляет около 30 тонн [2].

Для предотвращения дальнейшего загрязнения района ЧАЭС и окружающей среды в результате миграции радионуклидов на руинах здания реактора было построено укрытие из бетонных и металлических конструкций, введенное в эксплуатацию 30 ноября 1986 года. Этот объект строительства получил название «Укрытие». Наблюдение за радиоактивными аэрозолями чернобыльского генезиса как в районе ЧАЭС, так и внутри самого разрушенного блока остается приоритетной задачей для обеспечения радиационной безопасности и понимания процессов, происходящих в объекте «Укрытие», включая оценку состояния оставшегося ядерного топлива.

Для снижения облучения строителей все работы выполнялись дистанционным способом, что не позволяло создать герметичную конструкцию. В верхней части конструкции имелось большое количество трещин. Кроме того, в кровле были выполнены эксплуатационные проёмы и люки для ввода измерительных головок в центральный зал над «руинами» реактора. Наконец, предусмотрена вытяжная вентиляция через высотную трубу HRP-2. Таким образом, в объекте «Укрытие» происходит интенсивный воздухообмен с окружающей средой, а внешние метеорологические условия влияют на состояние воздуха (температуру, влажность воздуха, направление и скорость движения и т. д.) внутри помещения.

В настоящее время из объекта «Укрытие» возможен выброс радиоактивных аэрозолей двух источников: (i) образовавшихся в процессе аварии и находящихся внутри объекта «Укрытие» в виде пыли; и (ii) новых, образующихся в процессе физико-химической деградации топливосодержащих материалов (ТСМ), включая оставшийся диоксид урана. Процессы деградации ТСМ происходят под воздействием природных (радиационные поля, влажность воздуха, колебания температуры и т.д.) и техногенных факторов (выполнение работ в объекте «Укрытие»). К этим процессам относятся механическое охрупчивание ТСМ, приводящее к пылеобразованию, выщелачивание радионуклидов из матрицы диоксида урана и т.д.

Радиационная опасность аэрозольных продуктов аварии на Чернобыльской АЭС связана с наличием в них высокотоксичных и долгоживущих осколочных и трансурановых изотопов, в частности, изотопов плутония. Необходимо отслеживать минимальные концентрации радиоактивных веществ. Поэтому все применяемые методы аэрозольной радиометрии основаны на их предварительном извлечении из воздуха любым способом с последующим измерением в концентрированном виде. Это достигается либо принудительной прокачкой воздуха через фильтры, либо его вытеснением через ловушки различной конструкции за счёт ветродинамического давления, либо гравитационным осаждением на поверхности (пластины).

Загрязнение воздушных масс внутри и снаружи «Укрытия» может быть результатом количества процессов:

- 1) подъем пыли из почвы, основных транспортных магистралей и растительности в непосредственной близости ЧАЭС;
- 2) подъем пыли с поверхности «руин» в центральном зале, реакторном пространстве и других помещениях объекта «Укрытие»;
- 3) пылеобразование в процессе строительно-монтажных работ; 4) пылеобразование и подъем в результате падения элементов конструкций в "Приют";
- 5) деградация ЛСМ в результате радиоактивных процессов и старения материалов; 6) выщелачивание радиоактивных веществ, высыхание растворов, образование и пыление солевых осадков.

Оценка воздействия объекта «Укрытие» на окружающую среду является комплексной. Сложная и многофакторная проблема. Как и прежде, одним из основных источников потенциальных

знать радионуклидный состав аэрозолей, их концентрацию, распределение размеров частиц (дисперсность), место и причины образования аэрозолей, способы их переноса, депонирования и растворения в органах дыхания человека, эффективность использования средств индивидуальной и коллективной защиты.

Прежде чем приступить к рассмотрению аэрозолей, связанных с объектом «Укрытие», поясним, что такое радиоактивные аэрозоли, и опишем некоторые их специфические свойства.

Радиоактивные аэрозоли — это аэродисперсные системы твёрдых или жидких частиц, взвешенных в воздухе или других газообразных средах и состоящих полностью или частично из радиоактивных веществ. Радиоактивный компонент может быть равномерно распределен в объеме частицы, может находиться на ее поверхности или может занимать определенное постоянное или непостоянное место внутри и/или на поверхности.

Радиоактивные аэрозоли характеризуются всеми признаками, характерными для обычных аэродисперсных систем. Однако присутствие ионизирующего излучения наделяет их рядом специфических свойств. К ним относятся, прежде всего, наличие электрических зарядов на частицах и ионизация как материала частиц, так и самой газовой среды. Во-вторых, существует возможность спонтанного образования наночастиц (кластеров) при радиоактивном распаде газообразных веществ, например, радона, торона, ксенона, криптона и т. д., а также его дочерних продуктов. При радиоактивном альфа-распаде, например, трансурановые изотопы могут генерировать атомы отдачи. В-третьих, существует возможность обнаружения и изучения аэрозольных частиц по их радиоактивному излучению.

Радиоактивные аэрозоли образуются при различных процессах обработки материалов, содержащих радиоактивные вещества: дроблении, измельчении, просеивании, пересыпании в другую ёмкость, нагревании твёрдых тел, кипении, испарении, переливании и барботировании жидкостей, химическом взаимодействии веществ в газовой фазе и т. д. В атомной промышленности образование радиоактивных аэрозолей происходит главным образом в следующих ситуациях: при механической, металлургической и химической обработке руд (в частности, урановых), при производстве гексафторида урана, в газовых потоках, используемых для охлаждения ядерных реакторов, при радиохимическом выделении плутония, при сжигании и мокрой переработке радиоактивных отходов, в аппаратуре и установках научно-исследовательских лабораторий. Большое количество радиоактивных аэрозолей образуется при испытаниях ядерного оружия, особенно при взрывах в атмосфере. Аварии на АЭС приводят к серьёзным последствиям и загрязнению окружающей среды радиоактивными аэрозолями.

Все перечисленные выше механизмы образования радиоактивных аэрозолей являются частными случаями процессов диспергирования и конденсации, приводящих к образованию обычных аэрозолей. Поэтому они достаточно хорошо изучены. Однако существует специфический механизм образования радиоактивных аэрозолей, требующий особого внимания, как это можно наблюдать в случае продуктов Чернобыльской катастрофы, а именно возникновение радиоактивных атомов отдачи или кластеров после альфа-распада в воздухе. Этот механизм был открыт в начале XX века.

Образовавшиеся в 1986 году в нижней части разрушенного реактора и подреакторных помещениях в результате расплавления и разлета остатков ядерного топлива, эти лавообразные образования спустя почти четверть века после аварии содержат, помимо урана, также альфа-излучающие радиоизотопы плутония ($^{238,239,240}\text{Pu}$), америция (^{241}Am) и кюрия (^{244}Cm).

Ядерный взрыв в атмосфере, когда огненный шар не касается поверхности земли, является примером конденсационного механизма образования радиоактивных аэрозолей. В эпицентре взрыва температура повышается до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. В результате все $1000\ 000$ продукты ядерных реакций и элементы механических конструкций мгновенно испаряются. За $0,01$ с температура снижается до нескольких тысяч градусов. Начинается образование конденсационных аэрозолей субмикрометрового размера. Если взрыв произошёл вблизи поверхности земли, то поднимающийся и расширяющийся огненный шар втягивает в себя значительный объём грунта. Этот грунт частично испаряется, а затем конденсируется вместе с продуктами сгорания объекта. Некоторые частицы грунта, например, в основании «атомного облака», становятся радиоактивными из-за осаждения на них продуктов взрыва. Ряд химических элементов, содержащихся в грунте, становятся радиоактивными в результате нейтронного облучения. Исследования аэрозолей, образующихся при атмосферных ядерных взрывах, проведённые в 1950–1960 годах, выявили отдельные высокоактивные частицы, названные «горячими». Аналогичные частицы, образовавшиеся в результате аварии на Чернобыльской АЭС, были обнаружены как в окрестностях, так и на больших расстояниях, включая страны континентальной Европы и Скандинавии.

После прекращения испытаний ядерного оружия в атмосфере (последний такой взрыв был произведён в Китае в 1980 году) радиоактивные продукты непрерывно оседают на поверхности Земли. К концу XX века атмосфера практически очистилась от радиоактивных аэрозолей, образовавшихся при ядерных испытаниях. На этом фоне радиоактивные аэрозоли, образовавшиеся в результате аварии на Чернобыльской АЭС и выброшенные в тропосферу и стратосферу, были отчетливо зафиксированы в Северном полушарии в 1986 году и позднее. В Южном полушарии аэрозоли чернобыльского генезиса не обнаружены. Это обусловлено спецификой воздухообмена между полушариями Земли, выявленной при наблюдениях за радиоактивными продуктами ядерных испытаний уже к середине XX века.

Среди радиоактивных аэрозолей, которые можно отнести к конденсационным, особое место занимают носители естественных космогенных радионуклидов: ^3H (тритий), ^7Be , ^{14}C , ^{22}Na , ^{24}Na , ^{32}P , ^{33}P , ^{35}S и др. Они образуются в результате ядерных реакций в верхних слоях атмосферы под воздействием нейтронов и протонов космического излучения. Образующиеся радиоактивные атомы оседают на мелких атмосферных частицах и затем медленно попадают в нижние слои тропосферы. Поскольку перечисленные радионуклиды имеют периоды полураспада от нескольких часов до нескольких лет, их можно успешно использовать для изучения атмосферных процессов. Они фигурируют в качестве трассеров во многих работах по ядерной метеорологии.

открытие связи между концентрацией радона и раком лёгких и верхних дыхательных путей у шахтёров урановых рудников и других подземных рабочих. Высокие концентрации радона наблюдаются также в подвалах и на первых этажах жилых и офисных зданий, куда радон проникает из земли через трещины, неплотно заделанные соединения и неплотности. Известно, что этот газ образуется в результате радиоактивного распада ^{238}U . Было показано, что сам инертный газ не так опасен, как его короткоживущие ДП, особенно альфа-излучающие.

Образуясь при распаде радона в виде атомов полония, висмута и свинца и обладая высокими коэффициентами диффузии, они оседают в верхних дыхательных путях. При наличии пыли в воздухе образующиеся атомы оседают на мелких атмосферных частицах и проникают в глубокие отделы лёгких (альвеолы и главные бронхи).

Проблема радона и его ПД существует и в объекте «Укрытие» ЧАЭС. Его источниками являются огромные массивы бетона и песчаный грунт, в которые заглублены фундаменты разрушенного реактора № 4. В объекте «Укрытие» отсутствует принудительная вентиляция. Помимо радона, в помещениях объекта «Укрытие» выделяется также торон, который частично образуется при распаде урана-232, образовавшегося в ядерном топливе реактора за почти 850 суток его работы до аварии.

Некоторые радиоактивные вещества могут находиться в атмосфере и производственном оборудовании в виде аэрозолей и газов. К ним относятся ртуть, полоний, йод, рутений, теллур и др. После аварии на Чернобыльской АЭС один из наиболее биологически опасных радионуклидов – ^{131}I – наблюдался в атмосфере в обеих фазах в течение двух месяцев. Доля радиойода в аэрозольной форме колебалась от 10% до 100%. В газовой фазе этот радионуклид присутствовал в виде паров молекулярного йода (I_2) и йодистого метила (CH_3I). В связи с этим для защиты от радиойода и в аналитических целях целесообразно использовать сорбционно-фильтрующие материалы, улавливающие обе фазы.

Радиоактивные аэрозоли используются в медицинских целях и в научных исследованиях, например, в упомянутой выше ядерной метеорологии. Их главное преимущество перед другими методами — возможность точного измерения с помощью различных радиометров. К специфическим методам измерения радиоактивных веществ, особенно альфа-излучающих, относятся автордиография и твердотельное детектирование. Одним из преимуществ автордиографии является возможность визуализации, выделения и анализа отдельных частиц. Это было сделано с использованием аэрозольных проб, отобранных при воздушных ядерных испытаниях с целью выделения «горячих» частиц, а также с пробами, собранными после аварии на Чернобыльской АЭС.

Ниже приведены результаты наблюдений и исследований аэрозолей в объекте «Укрытие» и его окрестностей, выполненных в 1986–2008 гг. Для сбора и анализа проб аэрозолей на протяжении всего периода исследования использовались фильтры Петрянова, специально разработанные для исследования радиоактивных аэрозолей (подробное описание этих фильтров см. в части 3 настоящей книги [3, 4]).

6.2.1

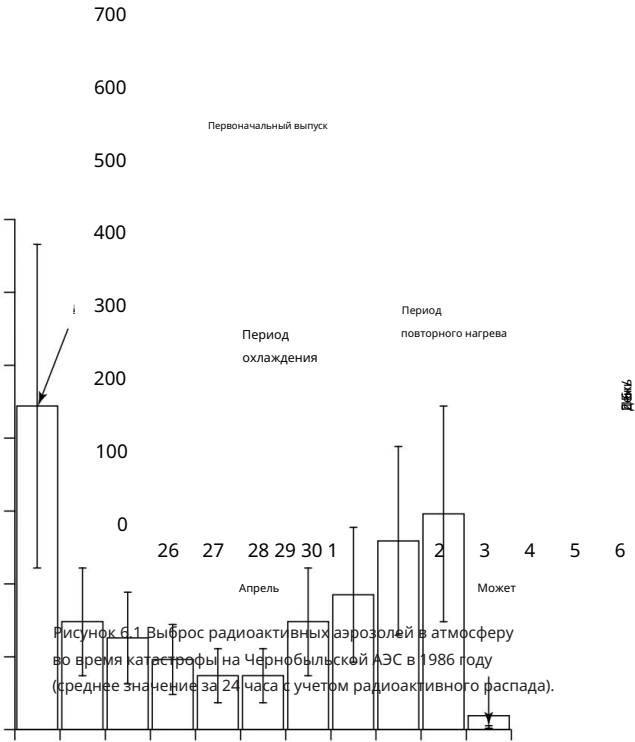
Динамика выброса радиоактивных аэрозолей из Чернобыля

Оценки суточного выброса радиоактивных веществ (рисунок 6.1) приведены в «Информации об аварии на Чернобыльской АЭС и ее последствиях» [1], представленной Государственным комитетом СССР по использованию атомной энергии на Совещании экспертов МАГАТЭ, которое состоялось 25–29 августа 1986 г. в

Динамика выброса широко обсуждалась в литературе [5–9]. Вот, например, выдержка из [8]: «Радиоактивные вещества

выбрасывались в атмосферу в течение первых десяти дней после аварии, прежде чем выброс был остановлен. Под воздействием пожара увеличилось содержание в атмосфере радиоактивного йода (^{131}I и ^{133}I), значительной доли летучих элементов из группы металлов, включая радиоактивный цезий (^{134}Cs и ^{137}Cs), а также несколько меньшего количества других радионуклидов, обычно присутствующих в топливе реактора, работающего несколько лет».

Этот выброс не был одноразовым. Напротив, в первый день аварии выброшено лишь 25% материала, остальное количество – в течение последующих девяти дней (рисунок 6.1). Кривую зависимости интенсивности выброса от времени можно разделить на четыре области:



реактора и последующего разогрева в результате пожара и воздействия активной зоны.

- 2) В течение последующих пяти суток интенсивность выброса снизилась до минимума, примерно в шесть раз меньше исходного уровня. На этом этапе снижение интенсивности выброса было достигнуто за счёт мер по контролю горения графита и охлаждения реактора. Эти меры, включая заброску с вертолётов в активную зону 5000 тонн карбида бора, доломита, глины и свинца, привели к фильтрации радиоактивных веществ, выброшенных из активной зоны. В этот момент одновременно произошёл выброс мелкодисперсного топлива, а также потока горячего воздуха и дыма от горящего графита.
- 3) После этого в течение четырёх суток интенсивность выброса вновь возросла до 70% от исходного уровня. Сначала наблюдался выход летучих компонентов, особенно йода; последующий состав радионуклидов напоминал типичный состав отработавшего топлива. Это явление было объяснено разогревом топлива в активной зоне до 2000, вызванным остаточным тепловыделением и изоляцией сброшенными C , который был в активную зону материалами.
- 4) Через десять дней после аварии произошло резкое снижение интенсивности выброса до уровня менее 1% от первоначального. В дальнейшем интенсивность выброса постоянно снижалась. Последний этап, начавшийся 6 мая, характеризовался резким снижением выхода продуктов деления и постепенным прекращением выброса. Эти события стали следствием специальных мероприятий, приведших к связыванию продуктов деления в более устойчивые химические соединения [4, 10].

Динамика выброса радиоактивных веществ из разрушенного реактора № 4 является одним из ключевых аспектов острой фазы аварии. Обзор исходных материалов [4], использованных для оценки радиоактивного выброса в отчете об аварии 1986 года, представленном советскими экспертами для МАГАТЭ, был опубликован Ю.В. Сивинцевым и А.А. Хрулевым (два сотрудника Курчатовского института – Российского национального центра) в журнале «Атомная энергия» в 1995 году [11].

Многие авторы пытались восстановить динамику выбросов и рассчитать количество выброшенных радиоактивных аэрозолей, включая ^{137}Cs и особенно радиойод. Были использованы модели атмосферного переноса, существовавшие до аварии на Чернобыльской АЭС, например, система ARAC в США [12], а также созданы новые для различных пространственных и временных масштабов. Обзор сравнения полученных результатов с использованными моделями представлен в [13]. Авторы обзора утверждают, что результаты реконструкции общего количества выброшенного ^{137}Cs методом решения обратной задачи атмосферного переноса, несмотря на различия между моделями, достаточно хорошо совпадают друг с другом. Они также совпадают с результатами аналогичных оценок, выполненных другими методами. Различия в реконструкции динамики выброса более заметны. Это связано с тем, что гораздо сложнее рассчитать пространственные

Детальность описания процессов рассеивания и депонирования радионуклидов, а также полнота и достоверность метеорологических данных играют решающую роль в восстановлении динамики активности нуклидов на данной территории.

6.2.2

Перенос радиоактивных облаков в Северном полушарии

Данные, представленные на рисунке 6.1, использовались во многих работах, например, для расчёта переноса газоаэрозольного выброса ЧАЭС в Северном полушарии [14–16].

Обсуждаются высоты их подъёма в атмосфере. Результаты пробоотбора с самолёта над Польшей показывают, что часть радиоактивных аэрозолей находилась в стратосфере [17]. Вследствие большой мощности облака перенос первичных продуктов взрыва на разных высотах происходил как в западном, так и в восточном направлении.

В монографии [6] приведены траектории переноса воздушных масс на разных высотах в течение недели после аварии.

Ветра разнесли разорванное первичное радиоактивное облако над ЧАЭС на сравнительно небольшой высоте (около 3–4 км) через северо-запад Европы. Из [6, 18–21] следует, что через два-три дня после аварии эта часть облака прошла над Белоруссией, Литвой, Польшей, Балтийским морем, Швецией и Финляндией.

Согласно [22], воздушные массы достигли юго-западной части Финляндии около полудня 27 апреля 1986 года (на высотах 1500 и 2000 м) и спустя три часа на более низких высотах (1000 и 1500 м). На следующий день на этих высотах начались ежедневные отборы проб аэрозолей с самолёта [23]. По данным Финского центра радиационной и ядерной безопасности [24, 25], максимальная приземная концентрация ^{137}Cs , около 10 Бк/м³, была зарегистрирована 28 апреля на юге страны в районе Нурмиярви. Других крупных выбросов черновыльских аэрозолей на территорию Финляндии не наблюдалось.

В отчёте [26] отмечалось, что радиоактивное облако, покинув Скандинавию, достигло Северной Атлантики 2 мая. В пункте мониторинга в Резольюте на крайнем севере Канады первое повышение концентрации радиоактивности воздуха было зафиксировано 2–3 мая. В пробе, отобранной здесь за 24 часа, концентрация аэрозоля уже превышала фоновый уровень в пять раз. Примерно в 4000 км к юго-востоку, на восточном побережье Канады, первое заметное повышение концентрации радиоактивности воздуха произошло в Гринвуде, Галифаксе, Фредериктоне и Дигби, где фильтры были выставлены 4–5 мая. Как следует из рисунка 6.2, максимальные концентрации радиоактивных аэрозолей были зарегистрированы 10–12 мая.

Другие ветры переносили радиоактивные вещества, которые при взрыве реактора поднялись на высоту 5–7 км и даже в стратосферу над Сибирью. Например, в Новосибирске резкое повышение активности было зафиксировано в ночь с 30 апреля на 1 мая [27]. В аэрозолях были обнаружены радиоизотопы как летучих веществ (^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{103}Ru , ^{106}Ru), так и веществ с низкой летучестью (^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{141}Ce , ^{144}Ce , ^{90}Sr). Затем эти ветры переносили радиоактивные облака над Китаем и Японией.



и привезли их через Тихий океан на западное побережье США и Канады.

Авторы доклада [26] полагают, что головная часть радиоактивного облака достигла западного побережья Канады 7 мая. Во всяком случае, в Ванкувере (самой западной точке канадской сети мониторинга) повышенная концентрация аэрозолей наблюдалась в пробе, отобранной 5–6 мая, а в пробе, отобранной 8–9 мая, количественно определялись ^{131}I , ^{134}Cs и ^{137}Cs .

Однако в юго-западной части Канады, то есть в Виннипеге, Саксатуне, Калгари и Эдмонтоне, продукты аварии были впервые зафиксированы несколько раньше (4–5 мая). Скорее всего, они были занесены туда через северо-западную часть США.

Таким образом, Канада оказалась регионом Северного полушария, где радиоактивные облака первого выброса из разрушенного реактора № 4, разорванные ветрами над ЧАЭС, сошлись и смешались. Эту встречу и смешение радиоактивных облаков над Канадой, которые после взрыва реактора разошлись в противоположных направлениях по всему земному шару, можно считать одной из особенностей чернобыльского аэрозольного выброса. Другая особенность заключалась в том, что анализ проб, отобранных в Канаде, не выявил детектируемых количеств низколетучих радионуклидов ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{140}Ba , ^{140}La , ^{141}Ce и ^{144}Ce , хотя летучие ^{103}Ru , ^{131}I , ^{132}Te , ^{134}Cs , ^{136}Cs и ^{137}Cs были обнаружены. ^{131}I находился как в аэрозольной, так и в газообразной форме. Доля последнего

О значимости аэрозольных выпадений из атмосферы и их вкладе в загрязнение окружающей среды можно судить по следующей выдержке из монографии [28]: «Поступление ^{137}Cs с водами Днестра и Дуная в Черное море в 1986–2000 гг. было крайне незначительным и составляло около 1% его атмосферных выпадений». К такому же выводу пришли и авторы [29–32].

6.2.3

Наблюдение за радиоактивными аэрозолями над Чернобылем

Отбор проб газоаэрозольных радиоактивных веществ в районе ЧАЭС и на трассах транспортировки начался на следующий день после аварии. В [33, 34] сообщается, что в ночь с 27 на 28 апреля 1986 года над руинами 4-го энергоблока ЧАЭС с борта самолёта-лаборатории Ан-24РР была отобрана первая оперативная проба.

Затем вертолеты стали работать вместе с самолетами.

Однако первая (и, можно сказать, случайная) проба аэрозоля из шлейфа радиоактивного облака была отобрана в день аварии (26 апреля) во время дежурного полета самолета Ан-30РР Госкомгидромета СССР над западной частью европейской территории страны. Приземлившись на одном из аэродромов, операторы обнаружили, что гондола с фильтрующим материалом ФПП-15-1,5, работавшая в полете, имела сильный радиационный фон. Мощность экспозиционной дозы составила несколько рентген в час. Об этом было доложено руководству Госкомгидромета СССР. Проба была оперативно доставлена в Киев и измерена на гамма-спектрометре. Полученные результаты вошли в отчет, представленный в МАГАТЭ [9].

Результаты измерений изотопного состава и концентраций радиоактивных аэрозолей, собранных в период с 28 апреля по 19 мая 1986 г. с помощью фильтров, установленных на вертолетах, представлены на рисунке 6.3. Полеты обычно выполнялись на высоте около 200 м в радиусе 0,5–1 км от руин здания реактора. Отбор проб с самолетов-лабораторий Ан-24РР, оборудованных фильтрующими гондолами [34–37], проводился на высотах 200–1200 м в радиусе 2–5 км от ЧАЭС. Концентрации радиоактивных аэрозольных продуктов аварии на Чернобыльской АЭС представлены на рисунке 6.4 [35]. Видно, что концентрации существенно различаются. Отчасти это объясняется различиями в местах и времени отбора проб для самолетов и вертолетов. Тем не менее, сравнение рисунков 6.3 и 6.4 позволяет проследить синхронность изменения концентраций радиоактивных аэрозолей. Высокие значения были зарегистрированы 28 и 29 апреля, а также 4 и 16 мая. Максимальные значения наблюдались не 5 мая, как следует из рисунка 6.1, а 4 мая. В этот день суммарная бета-активность при пробоотборе с самолёта составила около 55 000 Бк/м³, а при пробоотборе с вертолёта суммарная активность девяти гамма-излучающих нуклидов – 6900 Бк/м³. Из рисунка 6.4 хорошо видно,

что увеличение концентрации радиоактивных аэрозолей над руинами

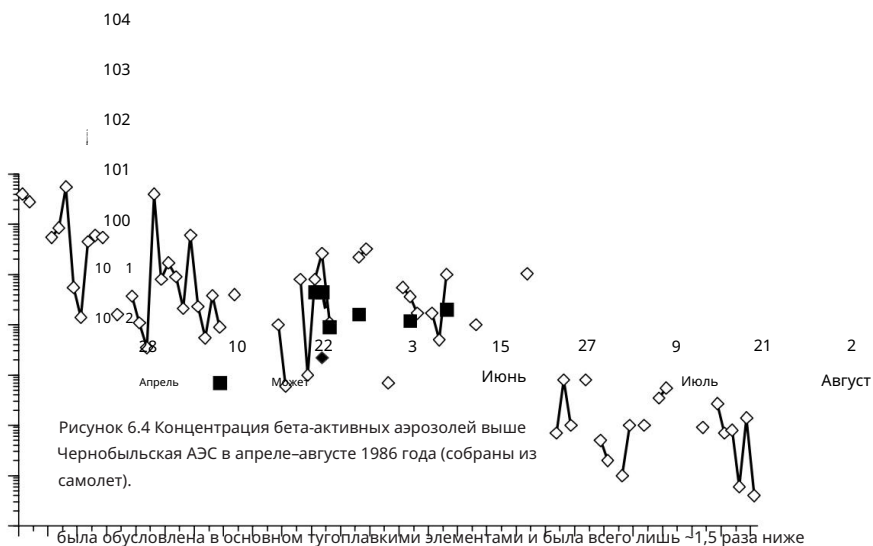
Строительство реактора шло со временем. Однако всего за три месяца наблюдений, а не во второй половине мая, как сообщалось в [5], концентрации снизились на шесть порядков. На рисунке 6.4 можно выделить четыре области: 28 апреля – 4 мая, 5–23 мая, 24 мая – 6 июля и 7 июля – 6 августа.

В целом первая область согласуется с рисунком 6.1. Во второй области максимумы наблюдаются 7–9 мая и 16–21 мая. Концентрация 16 мая

103



105



была обусловлена в основном тугоплавкими элементами и была всего лишь ~1,5 раза ниже

значение, полученное 4 мая. В третьей области практически постоянная концентрация радионуклидов оставалась на уровне примерно в 100 раз ниже, чем 4 мая.

В июне зафиксировано четыре значения, превышающие 1000 Бк/м³, и еще одно такое

Значение было зафиксировано в начале июля. Четвертая (тоже практически горизонтальная) область – характеризуется резким уменьшением радиоактивных аэрозолей в среднем на два порядка. В двух случаях концентрация была ниже 0,1 Бк/м³.

Ярко выраженные максимумы отсутствуют.

над реактором, как описано в [4–8]. Более того, исследования, проведенные ранней осенью 1986 г., показали, что выброс из разрушенного реактора № 4 все еще оставался на высоком уровне. В этих экспериментах в конце августа – начале сентября аэрозоли собирались на фильтрах, размещенных на тросе, перекинутом с восточной на западную стену реактора на высоте 20–30 м от поверхности разрушенного реактора, а 1–2 октября – со стрелы строительного крана при возведении крыши объекта «Укрытие». Оказалось, что концентрации аэрозолей в потоке, выходящем из руин здания реактора, составляли 102–104 Бк/м³, то есть на несколько порядков превышали концентрации, зафиксированные с самолета в июле и августе (см. рис. 6.4). Таким образом, уже летом воздух, выходящий из руин, не был достаточно прогрет, чтобы подняться на высоту патрулирующего самолета. Можно предположить, что, начиная со второй половины мая, концентрации аэрозолей, зафиксированные в самолетных пробах, отобранных даже на минимальной высоте полета 200 м, были существенно ниже, чем в потоках, выходящих из реактора – спуститься ниже не представлялось возможным из-за наличия вентиляционной трубы высотой 150 м (ВП-2).

Изменения концентраций аэрозолей (см. рисунки 6.3 и 6.4) сопровождались существенными различиями в их радионуклидном составе. При низких концентрациях аэрозолей преобладали летучие радионуклиды (йод, рутений и цезий). К ним относятся образцы, собранные с вертолета 1–3, 5, 7–10, 14 и 18 мая. Активность проб, отобранных 1–3 мая, практически полностью была обусловлена ¹³¹I, ⁸ мая – ¹⁰³Ru и ¹⁰⁶Ru, 14 мая – ¹³⁴Cs и ¹³⁷Cs. В пробах, отобранных в периоды высокой концентрационной активности аэрозолей, преобладали тугоплавкие радионуклиды (цирконий, ниобий и церий). Такие пробы были отобраны с самолета 28–29 апреля, 4, 15 и 16 мая. В некоторых случаях в них в небольших количествах присутствовали радиоизотопы рутения и цезия.

В пяти случаях пробы отбирались с вертолета и самолета в один и тот же день. Однако из-за разницы в высоте и продолжительности полета концентрации и радионуклидный состав аэрозолей совпадали только в пробах, отобранных 16 мая. Это свидетельствует об изменчивости состава выбросов даже в течение коротких промежутков времени.

В ряде самолетных зондирований гондолы оснащались сорбционно-фильтрующими материалами СФМ-И, разработанными в Физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова [38]. При этом из отфильтрованного воздуха улавливались не только аэрозоли, но и некоторые газообразные радиоактивные продукты, в том числе йод, теллур и рутений. Установлено, что ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ¹⁴⁰Ba, ¹⁴⁰La, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁴Ce и ⁷Be (радионуклид космогенного происхождения) практически полностью улавливались во фронтовом аэрозольном слое из материала ФПП-15-1,5, а ¹⁰³Ru, ¹⁰⁶Ru, ¹³¹I и ¹³²Te также обнаруживались в последующих сорбционных слоях, содержащих активированный уголь, пропитанный AgNO₃ [39].

Обнаружение рутения и теллура в сорбционных слоях СФМ-И свидетельствовало об их присутствии в атмосфере не только в аэрозольной форме, но и в газообразном состоянии.

Распределение ^{106}Ru между сорбционными слоями материала позволило сделать вывод об их присутствии в воздухе в составе тех же газообразных веществ (очевидно, RuO_4). Газообразные соединения ^{132}Te также хорошо улавливались.

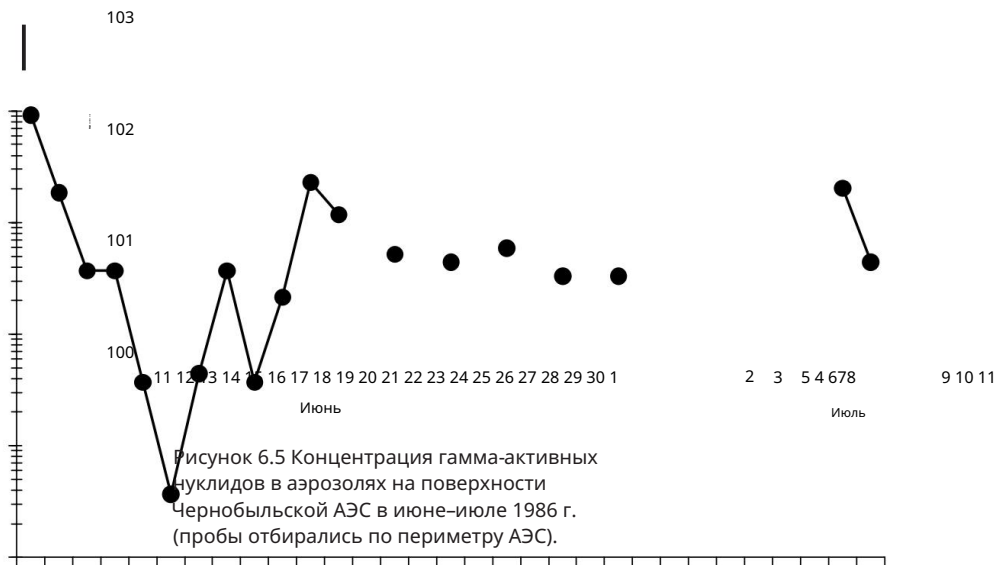
Исследование распределения радиойода по слоям материала SFM-I показало, что его газообразные формы адсорбируются труднее, чем рутений и теллур. Очевидно, ^{131}I находится в воздухе не только в виде паров молекулярного йода, но и в составе органических соединений (метилйодид, CH_3I). Следует отметить, что за период отбора проб над реактором с 8 по 19 мая доля газообразных форм йода увеличилась с 30% до 90%.

Во время полета 14 мая в одной из гондол, помимо сорбционно-фильтрующего материала, был установлен трехслойный фильтр, предназначенный для определения дисперсного состава аэрозолей [40, 41]. Было выявлено, что тугоплавкие радиоизотопы (^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{140}La , ^{141}Ce и ^{144}Ce) и их соединения концентрировались на частицах с активным медианным аэродинамическим диаметром (АМАД) около 0,7 мкм при стандартном геометрическом отклонении $\sigma = 1,6\text{--}1,8$. Летучие радионуклиды (^{131}I , ^{103}Ru , ^{106}Ru и ^{132}Te), имеющие газообразные соединения, ассоциировались со значительно более мелкими частицами с АМАД 0,3–0,4 мкм при $\sigma = 2,3\text{--}2,5$. Разница в размерах частиц, содержащих радионуклиды, вероятнее всего, обусловлена физико-химическими процессами, происходящими в руинах здания реактора с оставшимся ядерным топливом и продуктами деления урана. Аэрозоли обнаруженных размеров участвуют в дальнем атмосферном переносе и могут наблюдаться на расстоянии многих тысяч километров.

6.2.4

Наблюдения за радиоактивными аэрозолями на территории вокруг Чернобыля

После начала строительства объекта «Укрытие» контроль аэрозолей в ближайшей окрестности ЧАЭС был поручен Радиометрической лаборатории, укомплектованной специалистами и оснащенной аппаратурой Радиевого института им. В.Г. Хлопина [42]. 11 июня 1986 г. начался ежедневный отбор проб аэрозолей в 13 точках с борта бронетранспортера БТР, патрулировавшего периметр ЧАЭС. Воздух прокачивался через фильтры АФА РМП-20. Результаты гамма-спектрометрии проб на полупроводниковом детекторе с анализатором Nokia LP-4900 представлены на рисунке 6.5. Видно, что удельные активности смеси гамма-излучающих нуклидов были высокими и значительно варьировались; в пяти из 19 проб концентрации превысили 740 Бк/м³, то есть временно установленную допустимую норму (ПДК). Высокие концентрации радионуклидов были следствием строительных и дезактивационных работ в районе 4-го реактора, а также интенсивного движения транспорта. К концу июня состав радионуклидов стабилизировался за счёт распада йода, лантана, бария, теллура и других изотопов. В июле в программу работ был включён ряд помещений внутри станции. 14 сентября

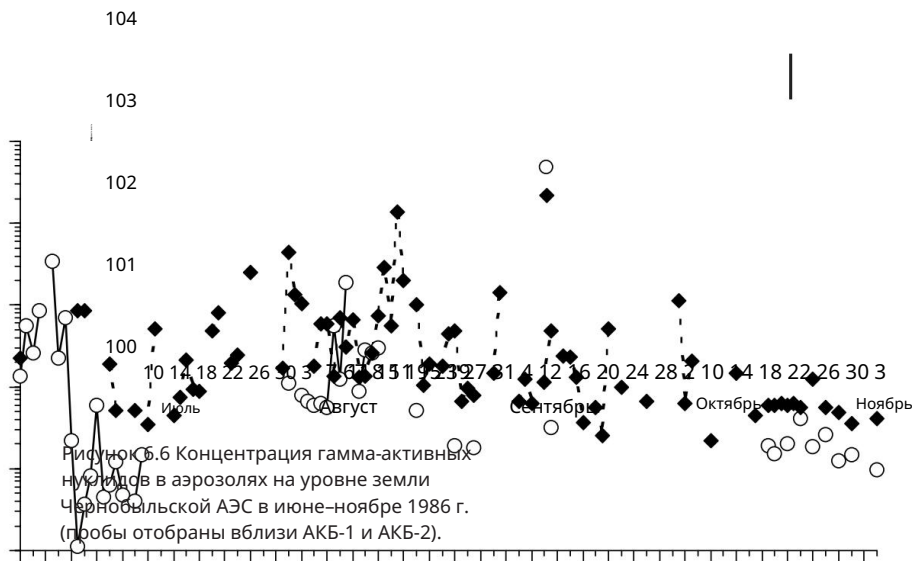


Добавлены новые точки, в том числе в Чернобыле. На рисунке 6.6 представлены некоторые результаты этого мониторинга (до ввода объекта «Укрытие»).

Из рисунка 6.6 следует, что вблизи административно-бытового корпуса (АБК-2) в июле, августе и сентябре концентрации аэрозольных носителей гамма-излучающих нуклидов обычно находились в диапазоне 100–1000 Бк/м³. Столь высокие концентрации были обусловлены тем, что точка отбора проб находилась всего в 300 м к востоку от места, где велись интенсивные работы по возведению северной каскадной стены объекта «Укрытие». Забой, проложенный шахтерами, возводившими бетонную плиту холодильника под реактором № 4, находился еще ближе. Лишь в октябре–ноябре, когда строительные работы на объекте «Укрытие» стали менее интенсивными, а большая территория вблизи него была засыпана «чистым» грунтом и забетонирована, концентрации аэрозолей снизились до 10–100 Бк/м³.

Точка отбора проб вблизи АБК-1 находилась примерно в 1,5 км к востоку от реактора 4. Несмотря на то, что первоначальный выброс продуктов взрыва был осуществлен в западном направлении, концентрации аэрозолей в районе АБК-1 и АБК-2 оказались сопоставимыми. Вероятнее всего, это было связано с интенсивным транспортным потоком в районе АБК-1, куда постоянно прибывали автомобили из районов с высокой степенью загрязнения почвы, зданий и техники. Существенные колебания концентраций могли также происходить под влиянием метеорологической обстановки (осадки и ветер). Так, одна из самых высоких концентраций (4440 Бк/м³) была зафиксирована в районе АБК-2 21 августа при сильном западном ветре с порывами до 10–15 м/с.

Только в октябре и ноябре, когда радиоактивные вещества, выпавшие в результате аварии, были удалены с довольно больших площадей вблизи возведенных

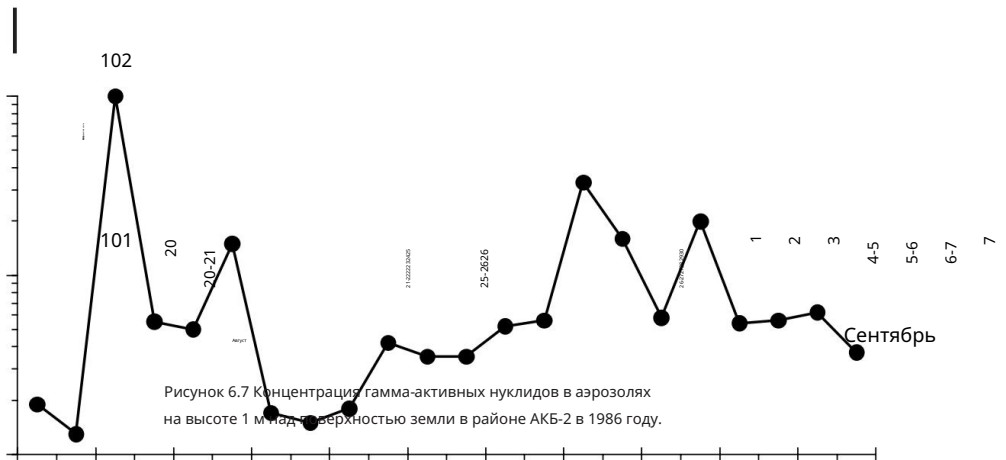


«Укрытие» и площадки, засыпанные гравием и песком и забетонированные, снизили концентрацию аэрозолей на порядок по сравнению с уровнями, наблюдавшимися в июле–сентябре. Осенние дожди также способствовали снижению пылеподъёма.

С конца августа до середины сентября пробы аэрозоля вблизи АКБ-2 собирали также специалисты Физико-химического института им. Л.Я.Карпова [43]. Их интересовали аэрозоли, попавшие в бомбоубежище, расположенное в подвале АКБ-2. Результаты таких наблюдений представлены на рисунке 6.7.

В период наблюдений в районе бомбоубежища были зафиксированы значительные колебания концентраций. Так, минимальные значения, зарегистрированные 20 и 25 августа, составили около 14 Бк/м^3 , а максимальные – 21 августа – 1110 Бк/м^3 . Причиной резкого скачка концентраций стал упомянутый сильный ветер. Помимо концентраций, радионуклидный состав также был нестабилен. В пробах, отобранных 20–22, 25–26 и 30–31 августа, наблюдалась очень высокая концентрация тугоплавких элементов. Следовательно, в эти дни в районе АКБ-2 преобладали аэрозоли топливного состава. Проба, отобранная 2 сентября, отличалась. Доля летучих веществ (радиорутения и радиоцезия) в ней составила около 65%. Это коррелирует с работами [19–21], где отмечено, что излучение отдельных высокоактивных частиц, собранных в Швеции и Финляндии (за тысячи километров от ЧАЭС), практически полностью обусловлено радиорутением.

Наиболее вероятной причиной, повлиявшей на состояние радиоактивного загрязнения атмосферы вблизи АКБ-2, были аэрозоли, переносимые с западной части Район ЧАЭС, где имеются места интенсивного выпадения продуктов аварии, достаточно



чем аэрозоли, поступающие непосредственно из руин здания реактора. Это подтверждает связь концентраций аэрозолей с розой ветров. Наибольшие концентрации аэрозолей наблюдались при западном ветре, зафиксированном 21, 22, 24 и 31 августа, а также 3 сентября. Чем сильнее был ветер (например, 21 августа его порывы достигали 15 м/с), тем выше была концентрация. Наименьшие концентрации радиоактивных аэрозолей наблюдались при восточном ветре, зафиксированном дважды (20 и 25 августа).

Помимо специалистов Радиового института им. В.Г.Хлопина и Физико-химического института им. Л.Я.Карпова, осенью 1986 года регулярный отбор проб аэрозолей проводили сотрудники Всесоюзного теплотехнического института им. Ф.Э.Дзержинского.

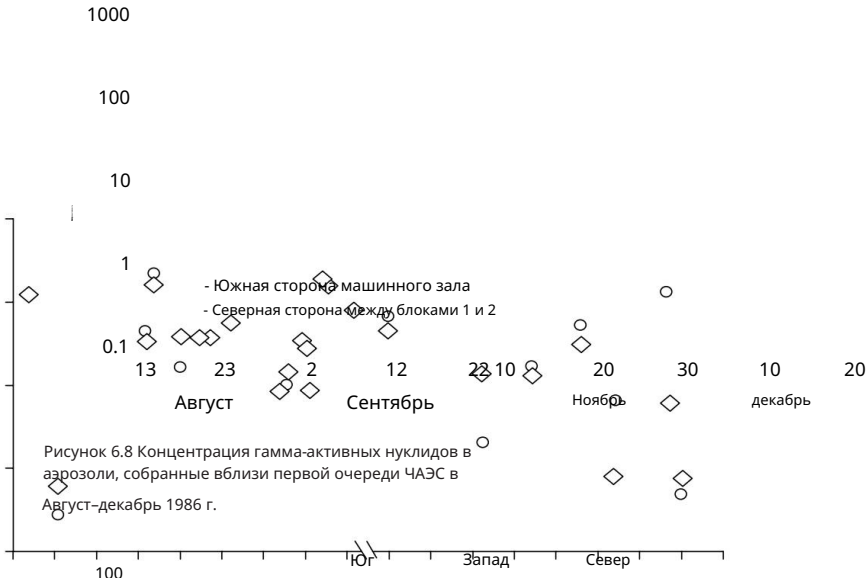
Четыре контрольные точки располагались на периферии станции на высоте 1 м от поверхности земли, три из них – в местах расположения воздухозаборников приточной вентиляции трёх энергоблоков первой очереди ЧАЭС [44]. На рисунке 6.8 представлены результаты, полученные на уровне земли. Концентрации аэрозолей варьировались от 1 до 220 Бк/м³ и по порядку величины совпадали с данными, полученными вблизи АКБ-1 (см. рисунок 6.6). В целом, как отмечалось ранее (см. рисунок 6.6), осенью 1986 года концентрация радиоактивных аэрозолей в районе ЧАЭС заметно снизилась.

Помимо фильтров АФА, для отбора проб 9–26 июля использовался каскадный импактор. Результаты показали наличие бимодального распределения размеров частиц по периметру главного здания первой очереди ЧАЭС. Доля мелкодисперсной фракции (активность которой на 90% обусловлена ¹⁰³Ru и ¹⁰⁶Ru) составляла в среднем 8% от общей активности гамма-излучающих нуклидов. АМАД этой фракции составляла около 0,7 мкм при $\sigma = 2-3$. Остальная активность приходилась на фракцию грубодисперсных аэрозолей с АМАД 8–12 мкм при том же σ [44].

После ввода в эксплуатацию объекта «Укрытие» организация системы контроля радиоактивных аэрозолей на его территории заняла около года. Когда в 1988 году

К этому времени в радиусе 300 м от реактора уже функционировали четыре фильтровальные установки (ФУ). Они обеспечивали круглосуточную очистку воздуха. Прокачка материала ФПП-15-1,5 с расходом 400-500 м³/ч. Фильтр Экспозиция длилась пять дней. Результаты, полученные осенью 1988 года, представлены в Рисунок 6.9.

Как видно на рисунке 6.9, самые высокие значения достигают 100 Бк/м³ наблюдались в южной части территории. Для всех трёх растений Разница между максимальной и минимальной концентрациями составила 1-2 порядка Хотя расстояние между растениями было всего 200-300 м,



определялось воздействием локальных источников, а не региональных воздушных масс, вероятно, как и в других пунктах вблизи «Укрытия». Такая ситуация наблюдалась еще в 1989–1990 гг.

Спустя три года после аварии, когда радиоактивные продукты с периодами полураспада менее 100 суток практически исчезли, основное внимание было уделено содержанию альфа-излучающих аэрозолей, по которым стала определяться доза, обусловленная ингаляционным поступлением веществ, и ^{137}Cs , вносящего основной вклад во внешнее облучение.

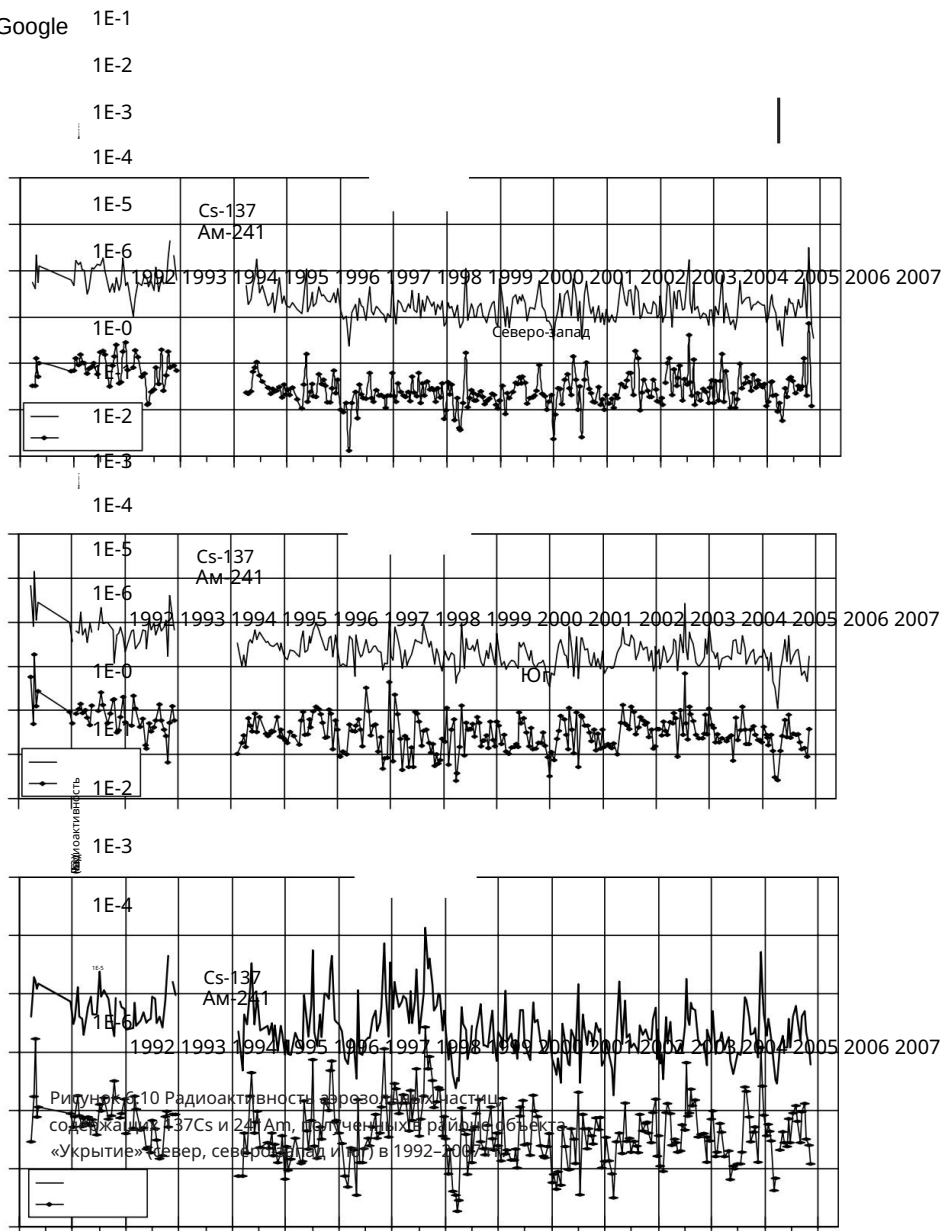
Обобщенные данные о концентрациях аэрозолей ^{137}Cs и ^{241}Am в локальной зоне, собранные в течение 15 лет в лаборатории «Ареал», созданной в Межотраслевом научно-техническом центре «Укрытие» Национальной академии наук Украины, представлены на рисунке 6.10. Практически все пробы получены при 15-суточной экспозиции фильтров ФПП-15-1,5. Наблюдаются значительные (до трёх порядков) различия минимальных и максимальных значений как ^{137}Cs , так и ^{241}Am за сравнительно короткие промежутки времени. Наибольшие вариации зафиксированы для проб, собранных с помощью установки, установленной в южной части территории. Причина, вероятно, связана с более высокими концентрациями урана, а следовательно, и продуктов его деления, обнаруженными здесь после аварии. Тем не менее, на рисунке 6.10 видно, что в целом концентрации ^{137}Cs и ^{241}Am в местах расположения северного, северо-западного и южного заводов весьма близки. Из графиков на рисунке 6.10 следует ещё один важный вывод: с декабря 1992 года концентрация аэрозолей ^{137}Cs за семь лет снизилась примерно в пять раз. Эта величина значительно превышает величину, достигаемую за счёт радиоактивного распада (период полураспада ^{137}Cs $T_{1/2} = 30,2$ года).

Ещё более резкое снижение концентрации ^{137}Cs в воздухе в первые годы после аварии отмечено в [45, 46]. В течение пяти лет (с июля 1987 г.) в г. Припять, расположенном в 5 км к северо-западу от объекта «Укрытие», отбор проб показал, что концентрация аэрозольных носителей ^{137}Cs снизилась примерно в 20 раз. В последующие годы этот процесс замедлился и даже стабилизировался. Авторы [46] представили концентрации ^{137}Cs (мкБк/м³) уравнением

$$C_0(t) = 6725 \exp(-t/30) + 346$$

где t – число лет после начала наблюдений. Они предсказали, что сохранение этой закономерности сохранится до 2009 года.

Причина резкого (в первые годы после аварии), а затем и замедленного снижения концентрации аэрозолей ^{137}Cs и других радионуклидов (в частности, изотопов плутония) в воздухе, вероятно, связана с природными и техногенными факторами: заделкой продуктов аварии в почву, дезактивацией территории вокруг объекта «Укрытие» и озеленением на ней, пылеподавлениями при строительно-монтажных работах и т. д. При этом более быстрое снижение концентрации аэрозолей ^{137}Cs в воздухе, чем рассчитано для



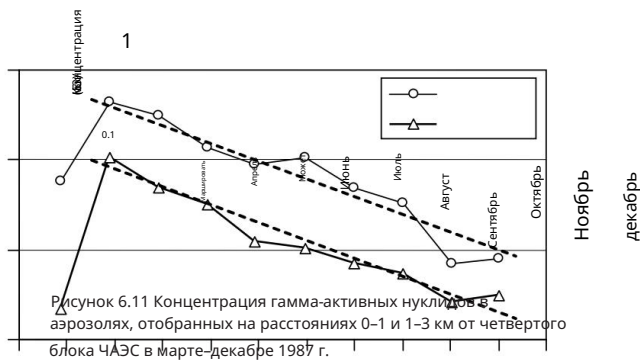
$T_{1/2} = 30,2$ года свидетельствует о том, что вклад выбросов из объекта «Укрытие» в современную аэрозольную ситуацию незначителен.

Хотя ядерно-физическое происхождение ^{137}Cs и ^{241}Am различно – первый является продуктом деления урана, а второй – продуктом бета-распада ^{241}Pu ($T_{1/2} = 15,2$ года), образующегося в топливе – динамика их

преобладали среди почти 900 проб. Минимальные концентрации обычно были не ниже 0,003 мБк/м³, а максимальные лишь в нескольких случаях приближались или несколько превышали 1 мБк/м³. Наиболее высокие концентрации чаще регистрировались вблизи южного РР-3. Трижды удельная активность ²⁴¹Am достигала 1 мБк/м³, что было связано со строительными работами. Например, в конце весны – начале лета 2000 г. на месте строительства хранилища отработавшего ядерного топлива (ХОЯТ-2), расположенного в 2 км к юго-востоку от объекта «Укрытие», велись интенсивные земляные работы. В августе – сентябре 2006 г. была проложена дорога (снятие и погрузка грунта, доставка и выравнивание гравия) на берму в районе РР-3. Следует отметить, что данные дорожные работы привели только к увеличению концентрации ¹³⁷Cs и ²⁴¹Am в пробах с южного завода. В пробах, отобранных одновременно с северного и северо-западного заводов, повышенных концентраций радионуклидов не зафиксировано (см. рисунок 6.10).

Известно, что соотношение радионуклидов имеет большое значение для идентификации радиоактивных аэрозолей и определения источников их происхождения. Из рисунка 6.10 легко оценить, что соотношение ¹³⁷Cs/²⁴¹Am обычно находилось в диапазоне 50–70. Эти значения характерны для ядерного топлива с выгоранием 11 МВт·сут/кг урана [47]. Таким образом, аэрозольная обстановка в локальной зоне объекта «Укрытие» определяется так называемыми радиоактивными частицами топлива. Именно эти частицы выпали вблизи реактора № 4 после аварии 26 апреля 1986 г. Высокие значения отношений ¹³⁷Cs/²⁴¹Am (120–190) в декабре 2000 г. и январе 2001 г., вероятно, связаны скорее с неточностью измерений проб из-за очень малых концентраций радиоактивных веществ, наблюдавшихся в зимний период, когда подъем пыли с земли был затруднен, чем с поступлением так называемых конденсационных аэрозолей (см. рисунок 6.10).

Вскоре после ввода в эксплуатацию объекта «Укрытие» специалисты производственного объединения «Комбинат» начали контролировать состояние воздушной среды вокруг него на расстояниях свыше 0,5 км [48]. Центром зоны была выбрана ВР-2. В радиусе до 1 км пробы отбирались в 11 точках, а на расстояниях 1–3 км – в 13 точках. На рисунке 6.11 представлены суммарные концентрации аэрозолей гамма-излучающих нуклидов с марта по декабрь 1987 г. Видно, что концентрации радиоактивных аэрозолей в обеих зонах. На расстоянии 1–3 км они обычно были в пять раз ниже, чем на расстоянии 0–1 км. Это объясняется как уменьшением плотности локального загрязнения радионуклидами, выпавшими после аварии, так и интенсивностью пылеподъема, обусловленного деятельностью человека и сильным ветром. Из аппроксимирующих пунктирных прямых следует, что период спада активности вдвое составил около 22 суток. Поскольку к началу данных наблюдений все радионуклиды аварийного происхождения с периодами полураспада менее 30 суток уже не существовали, высокую скорость спада активности можно объяснить только действием природных и антропогенных факторов: дезактивацией местности, дорог, сооружений, а также заделкой выпавших веществ в грунт. Кроме того, снизилась интенсивность строительных работ, в том числе и транспортный поток.

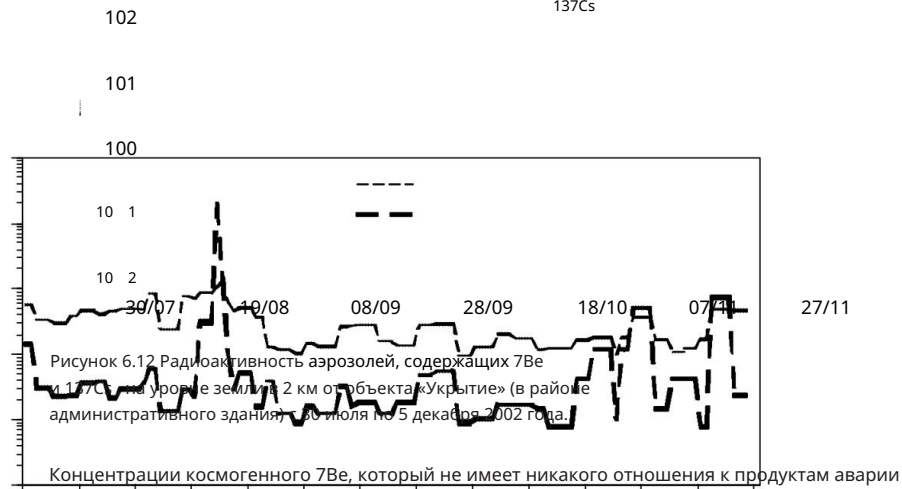


Автоматизированная система контроля радиационной обстановки (АСРК) начала функционировать в 30-километровой зоне отчуждения Чернобыльской АЭС в 1988 году. Она включала около 30 стационарных пунктов круглосуточного отбора проб аэрозолей с использованием материалов ФПП-15-1,5. Пять таких пунктов, систематически собирающих аэрозоли, расположены в радиусе 0,5–3,0 км от объекта «Укрытие» [49, 50]. На этих пунктах работают специалисты Центра радиоэкологического мониторинга зоны отчуждения. Их данные являются важным дополнением к наблюдениям, проводимым в окрестностях объекта «Укрытие».

В рассматриваемой точке контроля аэрозольная обстановка во многом зависит от проводимых работ вблизи ПЭ и погодных условий, в частности скорости ветра. Так, земляные и строительные работы в районе объекта «Укрытие» весной 2000 г. стали источником загрязнения радионуклидами пыли, что практически одновременно фиксировалось при отборе проб 4–18 мая в южной части района объекта «Укрытие» и 7–12 мая в точках расположения ОРУ и нефтебазы. В это время концентрация ^{137}Cs (135 мБк/м³) в пробе из района объекта «Укрытие» оказалась максимальной за 10-летний период наблюдений, начиная с 1993 г., а также на ОРУ (16 мБк/м³) и нефтебазе (2,5 мБк/м³) [51].

Во второй половине 2002 года был начат мониторинг радиоактивных аэрозолей с помощью аспиратора «Тайфун» вблизи административного здания, расположенного в 2 км к западу от объекта «Укрытие» [46]. Высокая производительность аспиратора (около 4000 м³/ч) позволяла получать представительные пробы в короткие сроки, например, за сутки. Данные по концентрации ^{137}Cs представлены на рисунке 6.12. Видно, что чаще всего концентрации находились в диапазоне 0,1–0,3 мБк/м³, то есть на порядок ниже, чем в районе объекта «Укрытие». В рассматриваемый период дважды наблюдались резкие повышения концентрации радиоактивных аэрозолей, вызванные природными факторами: в начале сентября вследствие лесных пожаров и в начале декабря из-за сильных ветров. Эти ситуации

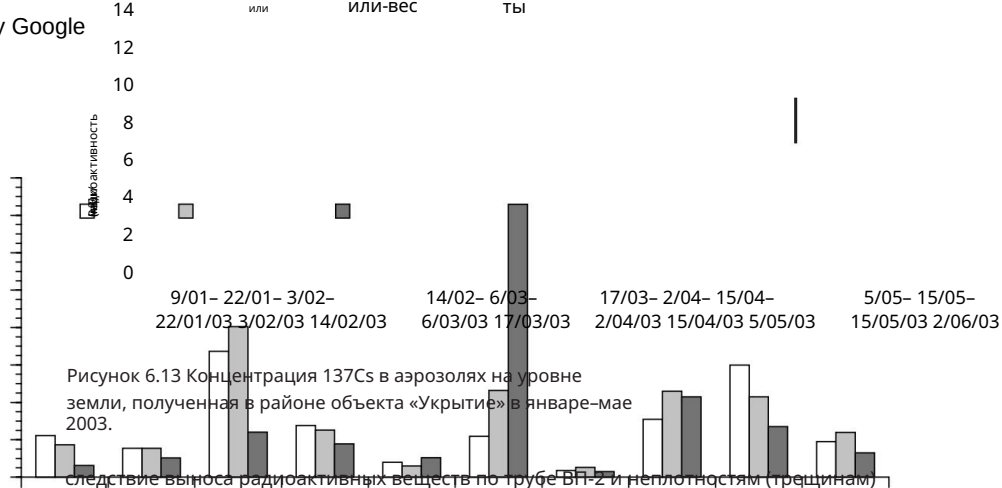
Ниже будет описано более подробно. Здесь также следует отметить, что



Влияние высоких скоростей ветра проявляется в увеличении количества и разбросе размеров частиц, которые начинают подниматься с подстилающих поверхностей (земли, дорог, крыш, листьев деревьев и кустарников, травы и т. д.). Естественно, чем выше плотность локального загрязнения продуктами аварии и последующего поступления радионуклидов чернобыльского генезиса в результате деятельности человека, тем выше будут концентрации радиоактивных аэрозолей в воздухе.

Влияние высоких скоростей ветра можно проследить на примере ситуации в марте 2003 года, которая повлияла на пробы аэрозолей, отобранные стационарными установками в районе объекта «Укрытие», а также расположенными в непосредственной близости от ЧАЭС [52]. По данным метеостанции «Чернобыль», самые высокие скорости ветра за месяц наблюдались 20–22 марта: средняя скорость ветра до 5 м/с, порывы до 14 м/с. Среднесуточная температура воздуха, которая с 11 марта была положительной, опустилась ниже нуля (до -5 °C), а затем снова поднялась до -2–6 °C после 24 марта. Снег, выпавший 20–21 марта, уменьшил подъем пыли. от почвы и дорог в определенной степени.

Высокие концентрации аэрозолей ^{137}Cs были зарегистрированы вокруг объекта «Укрытие» при экспозиции фильтров с 17 марта по 2 апреля (рисунок 6.13). Концентрация увеличилась на порядок по сравнению со среднегодовым значением в южной части территории. Аналогичная ситуация наблюдалась на трёх пунктах контроля аэрозолей, расположенных в непосредственной близости от ЧАЭС, в период отбора проб с 18 по 24 марта: концентрации ^{137}Cs в точках расположения ОРУ, нефтебазы и буронабивных свай увеличились на порядок по сравнению со среднегодовым значением. Следует отметить, что на нефтебазе и буронабивных сваях увеличение концентрации аэрозолей не удалось



Следствие выноса радиоактивных веществ по трубе ВП-2 и неплотностям (трещинам) объекта «Укрытие», поскольку в период с 17 по 22 марта наблюдался устойчивый северо-западный ветер. Для Нефтебазы это важно, так как точка расположена в 2 км северо-западнее объекта «Укрытие». Буронабивные сваи находятся вне зоны выноса аэрозолей, в 3 км восточнее ЧАЭС.

Многолетние наблюдения на метеостанции «Чернобыль» показывают, что в Чернобыльской зоне отчуждения наблюдаются пыльные бури с порывами ветра более 15–18 м/с. Одна из них произошла через год после аварии. Порывы ветра со скоростью 25 м/с были зафиксированы метеостанцией «Чернобыль» 18 апреля 1987 года. Вероятность возникновения пыльных бурь в Киевской области составляет от 2,1% до 31,7% в разные месяцы. Максимальная вероятность приходится на июль.

В первой декаде сентября 1992 года на севере Украины, в Брянской области России и на юго-востоке Беларуси сложилась синоптическая ситуация, вызвавшая также пыльную бурю. Эти регионы относятся к территориям, сильно загрязнённым продуктами аварии на Чернобыльской АЭС, выпавшими из радиоактивных облаков в апреле-мае 1986 года. Пыльная буря была вызвана мощным циклоном, возникшим на Балканах 4 сентября и находившимся над Балтийским морем у побережья Литвы 8 сентября. Благодаря плановым и внеплановым пробам аэрозолей, проведённым в эти дни на ряде метеостанций Украины и Беларуси, а также на пунктах мониторинга в Чернобыльской зоне отчуждения, удалось получить уникальные данные о составе пыли, поднимаемой в воздух сильными ветрами.

Во всех перечисленных регионах зафиксировано значительное увеличение концентраций атмосферной пыли и радиоактивных продуктов аварии. В Чернобыльской зоне отчуждения продолжительность экспозиции фильтров ФПП-15-1,5 сократилась с 5–7 суток до 2–23 часов. Выявлено, что концентрации продуктов аварии увеличились во время грозы на 1–2 порядка. В Вильнюсе (500 км к северо-западу от ЧАЭС) при отборе проб аэрозолей отмечено увеличение концентрации ^{137}Cs в 100 раз. Расчёт траекторий переноса воздушных масс на

Гомельская область (Беларусь).

Оценка показала, что 6–7 сентября 1992 года, когда в Чернобыльской зоне отчуждения в течение 30 часов наблюдались средние скорости ветра 8–12 м/с с порывами до 25 м/с, количество радиоизотопа ^{137}Cs , которое могло подняться в атмосферу с территорий с плотностью загрязнения этим изотопом $3,7 \cdot 10^6$ Бк/м², могло в четыре раза превысить допустимый месячный выброс нормально функционирующей термоядерной электростанции мощностью 6 ГВт.

Выше отмечалось, что пожары на территориях, загрязнённых продуктами аварии на ЧАЭС, могут привести к резкому повышению концентрации радиоактивных веществ в воздухе. С 30 августа по 4 сентября 2002 года в районе административного здания объекта «Укрытие» в воздухе ощущался запах дыма, а также были зафиксированы аномально высокие концентрации ^{137}Cs [53].

Как следует из рисунка 6.12, максимальное значение, около 170 мБк/м³, пришлось на 2–3 сентября. В это же время были зафиксированы повышенные концентрации ^{134}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am и изотопов плутония. В эти дни средняя концентрация ^{137}Cs в воздухе увеличилась на три порядка. Отношение $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ составило около 30, что примерно в 20 раз превышает его значение в ядерном топливе на момент аварии на 4-м реакторе [47]. Подобное повышение концентрации цезия в аэрозолях уже наблюдалось после лесных пожаров в районах, загрязнённых продуктами аварии на Чернобыльской АЭС [54–56].

Для обнаружения источников задымления использовались космические снимки. Пожары были обнаружены с помощью тепловизора. На площади 200×200 км² было зафиксировано не менее 45 лесных пожаров площадью 0,3–1,2 км². Все они находились в восточном секторе относительно ЧАЭС вблизи границы Украины и Белоруссии, причем половина из них находилась на расстоянии всего 20–40 км от станции. Погода благоприятствовала как развитию пожаров, так и переносу продуктов горения в сторону ЧАЭС. По данным метеостанции «Чернобыль» с 29 августа по 5 сентября 2002 г. ночная температура составляла $^{\circ}\text{C}$. Давление воздуха находилось в диапазоне 752–758 мм рт. ст. 11–15 $^{\circ}\text{C}$, а дневная температура поднялась до 30 $^{\circ}\text{C}$. Скорость ветра изменялась от 1 до 2 м/с. Иногда ночью наблюдался штиль, и только днем 30 августа скорость ветра составляла 3 м/с. Были зафиксированы максимальные порывы до 8 м/с. В этот период с 12 до 18 часов ветер имел южное направление. Во все остальные дни воздушные массы приходили только с юга и востока, что обеспечивало перенос продуктов горения в район ЧАЭС.

Так, анализ космических снимков и метеорологической обстановки в конце августа – начале сентября 2002 года показал, что задымление, наблюдавшееся в районе объекта «Укрытие» и его административного здания, а также увеличение в 100 раз концентраций ^{137}Cs и других радионуклидов связаны с лесными пожарами в междуречье Днестра и Припяти у северо-восточной границы Чернобыльской зоны отчуждения, где имеются обширные территории, загрязнённые радиоактивными продуктами аварии.

высокие концентрации радиоактивных продуктов аварии на Чернобыльской АЭС образуются не только при лесных, но и при луговых пожарах. Образующиеся частицы дыма микрометровых размеров, содержащие радионуклиды, участвуют в дальнейшем атмосферном переносе.

6.2.5

Дисперсность аэрозольных носителей радионуклидов

Несомненно, результаты измерения дисперсного состава радиоактивных аэрозолей представляют интерес с точки зрения радиационной безопасности.

Дисперсность является основным параметром, определяющим осаждение аэрозолей в органах дыхания. От их размеров зависит перенос частиц в атмосфере и рабочей зоне, а также функционирование очистных сооружений, анализаторов и средств индивидуальной защиты.

После аварии первые пробы для оценки дисперсионного состава радиоактивных аэрозолей были получены специалистами Министерства обороны СССР.

В [60] приведены данные о распределении радиоактивного аэрозоля на высоте 2 м над территорией ЧАЭС 12 мая 1986 г. Точные точки и методики отбора проб не указаны. Приведено лишь распределение частиц в 1 см³ воздуха в диапазоне размеров от 0 до 1,6 мкм с шагом 0,2 мкм. Обработка данных показала, что они хорошо аппроксимируются логнормальным распределением с медианным аэродинамическим диаметром 0,62 мкм и $\sigma = 1,5$.

Отбор проб проводился над руинами реактора № 4 с самолета Ан-24рр со скоростью 350–400 км/ч на высоте 300 м над землей в течение двух суток [36]. В одной из двух гондол, установленных на фюзеляже, находился пакет трехслойных фильтров Петрянова площадью 1 м², через которые воздух проходил со скоростью 0,9–1,2 м/с. Во время полета каждый из слоев пакета измерялся на гамма-спектрометре. 14 мая 1986 г. было обнаружено, что тугоплавкие радионуклиды ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ¹⁴⁰La, ¹⁴¹Ce и ¹⁴⁴Ce имели АМАД около 0,7 мкм при $\sigma = 1,6$ –1,8. Эти результаты практически совпали с результатами, полученными 12 мая.

Что касается летучих радионуклидов ¹⁰³Ru, ¹⁰⁶Ru, ¹³¹I и ¹³²Te, то они связывались со значительно более мелкими частицами, АМАД которых находилась в диапазоне 0,3–0,4 мкм при $\sigma = 2,3$ –2,5. Это различие, вероятно, было обусловлено высокими температурами в руинах здания реактора и протекавшими там физико-химическими процессами.

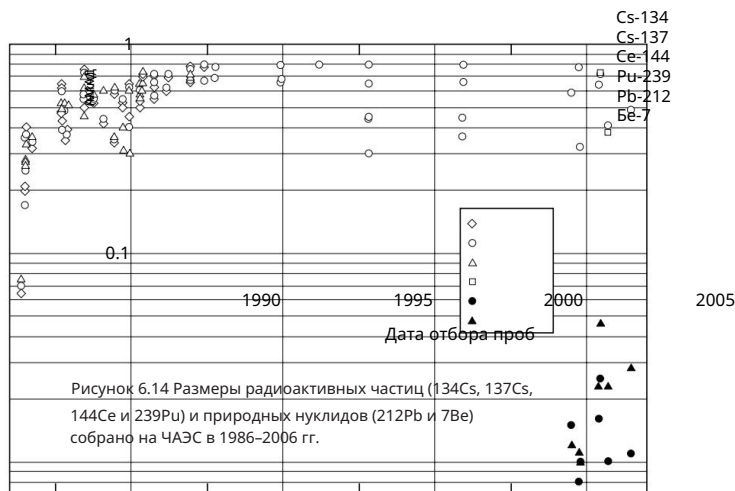
Исследования, проведенные 9–26 июля 1986 г. специалистами ФЭ
Выше упоминалось о проведении исследований Всесоюзного теплотехнического института им. Дзержинского в районе первой очереди ЧАЭС. С помощью каскадного импактора было выявлено бимодальное распределение частиц по размерам. Около 8% общей гамма-активности проб приходилось на мелкодисперсную фракцию с АМАД около 0,7 мкм при $\sigma = 2$ –3; 90% активности определялось ¹⁰³Ru и ¹⁰⁶Ru. Крупнодисперсная фракция имела АМАД 8–12 мкм. Наиболее вероятно, что образование крупных частиц произошло в результате строительных работ и движения транспорта.

примерно в 20 м от поверхности руин здания реактора [61]. Измерения и расчеты показали, что АМАДы частиц-носителей ^{141}Ce , ^{144}Ce , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{95}Zr и ^{95}Nb были равны и находились в диапазоне 0,98–1,14 мкм. Очевидно, Каждая аэрозольная частица содержала все изотопы в постоянном соотношении. Только АМАД частиц-носителей ^{103}Ru и ^{106}Ru был несколько меньше (0,74–0,92 мкм).

Специфичность частиц-носителей радиорутения была отчетливо видна из результаты наблюдений, проведенных в мае, июле и сентябре 1986 года в разных места: они систематически имели меньшие размеры. Это, очевидно, было связано с присутствие летучего соединения RuO_4 , которое в газообразном состоянии осаждалось на мелких атмосферных частицах размером 0,1–0,3 мкм.

После обустройства пунктов радиационного наблюдения в зоне отчуждения Чернобыльской АЭС В зоне регулярно использовались пакеты трёхслойных фильтров Петрянова для определения дисперсного состава радиоактивных аэрозолей. Фильтры площадью 0,3 м² непрерывно экспонировались в течение 5–7 суток при скорости потока около 1 м/с. Прокачка воздуха через каждую слой был измерен на гамма-спектрометре и передан на радиохимический Анализ. Не только изотопные продукты Чернобыльской аварии, но и ДП Были определены радон и торон, а также космогенный ^7Be . Результаты измерений размеров частиц, собранных на ЧАЭС, представлены на рисунке 6.14 [62]. почти 20 лет размеры носителей радионуклидных продуктов аварии Оставались стабильными: их АМАД находился в диапазоне 3–8 мкм. Разделения радионуклидов (^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{144}Ce и ^{239}Pu) по размеру частиц не наблюдалось. В то же время ^{212}Pb (СП торона) и ^7Be находились на значительно более мелких частицах с АМАД.

10



дент связаны с дисперсными частицами, образующимися при механических процессах и ветровом переносе пыли. Следует добавить, что в 1988–1991 годах, в период работы 1–3 энергоблоков ЧАЭС, в некоторых пробах был обнаружен ^{131}I . Его носителями были частицы с АМАД 0,3–1 мкм [63]. Кроме того, радиойод присутствовал в газообразной форме.

6.3

Аэрозоли в районе здания «Убежища»

6.3.1

Устройства и методы контроля радиоактивных аэрозолей в объекте «Укрытие»

Исследования и измерения радиоактивных аэрозолей внутри объекта «Укрытие» начались вскоре после его ввода в эксплуатацию (30 ноября 1986 года). Особую актуальность они приобрели в 1988–1991 годах после бурения скважин с целью поиска оставшегося в руинах здания реактора ядерного топлива.

Все плановые пробоотборы проводились с использованием аналитических фильтров АФА РМП-20 или АФА РСП-20, изготовленных из волокнистых полимерных материалов Петрянова. Использование фильтров РСП предпочтительнее, поскольку их основной фильтрующий слой выполнен из ультратонких перхлорвиниловых волокон диаметром около 0,5 мкм. Это обеспечивает улавливание аэрозолей в лобовом слое и позволяет проводить измерения радиоактивности без необходимости введения поправки на поглощение альфа-частиц волокнами. Фильтры выполнены в виде дисков площадью 20 см². Линейная скорость потока варьировалась от 50 до 150 см/с. Фильтры АФА обладают высокой эффективностью улавливания аэрозолей в широком диапазоне размеров частиц и скоростей потока [3]. Плановый отбор проб аэрозолей в объекте «Укрытие» осуществляется с помощью переносных воздуходувок, работающих от сети или аккумуляторов.

В помещениях с постоянным пребыванием персонала пробы аэрозолей отбираются один раз в сутки, а в объекте «Укрытие» — один раз в неделю. Однако при проведении ремонтных, строительных, дезактивационных работ, а также специальных исследований количество точек и периодичность отбора проб увеличиваются. Согласно статистическим данным, в 1992 году было отобрано 1200 проб. В дальнейшем их количество постоянно увеличивалось.

Максимальное количество проб (20 800) было получено в 2000–2003 годах. В 2006 и 2007 годах было отобрано около 10 000 проб. Снижение связано с реорганизацией системы радиационного контроля на объекте «Укрытие» и внедрением индивидуальных пробоотборников аэрозолей, фильтры или импакторные головки которых располагаются в зоне дыхания работающих [64]. В среднем такие приборы собирают около 1000 проб в год.

6.3.2

Контроль за выбросами из «Убежища»

Контроль выбросов из объекта «Укрытие» осуществляется в системе «Байпас», куда по воздуховоду поступают аэрозоли из бывшего центрального зала реактора №4.

радиометрическая установка РКС2-03 № 9 «Калина» и патрон с фильтром АФА.

В установке «Калина» производится автоматический отбор проб аэрозолей на фильтрующую ленту из материала Петрянова, измерение активности и передача результатов на пульт дежурного оператора. Смена ленты производится каждые 6, 12 или 24 часа. Фильтр АФА может быть снят и измерен по указанию дежурного оператора в любое время. Полученные результаты ложатся в основу расчета валового выброса из объекта «Укрытие» (суточного, месячного и годового).

Выброс воздуха из реактора № 4 через «байпас» осуществляется за счёт естественной тяги в трубе ВП-2. Её верх находится на высоте 150 м. При превышении выброса смеси долгоживущих бета-излучающих нуклидов 26 МБк/сут может быть принято решение о закрытии затвора «байпаса» и включении вентиляторов для транспортировки воздуха на фильтровальную станцию очистки и далее в ВП-2. Однако за 23 года, прошедшие с момента аварии, затвор в «байпасе» не закрывался. Это свидетельствует о нормальной аэрозольной обстановке в объекте «Укрытие». Проблема

выноса радиоактивных аэрозолей из помещений объекта «Укрытие», где размещены остатки ядерного топлива и продукты его деления, на протяжении многих лет привлекает внимание учёных и специалистов Службы радиационной безопасности. Первые исследования потоков воздуха в полости реактора с использованием гелиевой метки были проведены в 1988–1989 годах сотрудниками Радиевого института им. В.Г. Хлопина. Результаты показали, что потоки воздуха часто меняют направление и скорость. В 1990 году работы были продолжены, используя не только гелий, но и молекулярный тритий, ^{14}C (в составе метана) и ^{85}Kr . После этого было выбрано около 30 точек, где ежедневно измеряются температура, относительная влажность, скорость и направление потоков воздуха.

Выброс радиоактивных аэрозолей из объекта «Укрытие» происходит не только через «байпас» в трубу ВП-2, но и через многочисленные трещины в наружных конструкциях. Их общая площадь в конце 1980-х годов оценивалась в 1200 м². В дальнейшем, после проведения ремонтно-стабилизационных работ, большинство трещин было заделано. К концу 1990-х годов площадь отверстий стабилизировалась на уровне 120 м². Воздух поступает в объект «Укрытие» и выходит из него через трещины. Многое зависит от температуры и давления воздуха, направления и скорости ветра в окружающей среде, сезона года и ряда других факторов. Наблюдения показали, что потоки воздуха в трещинах нестабильны. Для точного измерения выноса радиоактивных аэрозолей измерительная аппаратура должна быть размещена во всех основных проемах. Однако это нецелесообразно. Кроме того, сложная радиационная обстановка затрудняет их обслуживание.

6.3.3

Бурение скважин в поисках оставшегося ядерного топлива

Обследование центральной части объекта «Укрытие» скважинами началось в 1988 году. Основной задачей был поиск остатков ядерного топлива. За три года было обследовано около 40 горизонтальных и наклонных скважин, в основном диаметром 172 мм. Протяженность некоторых из них достигала 20 м.

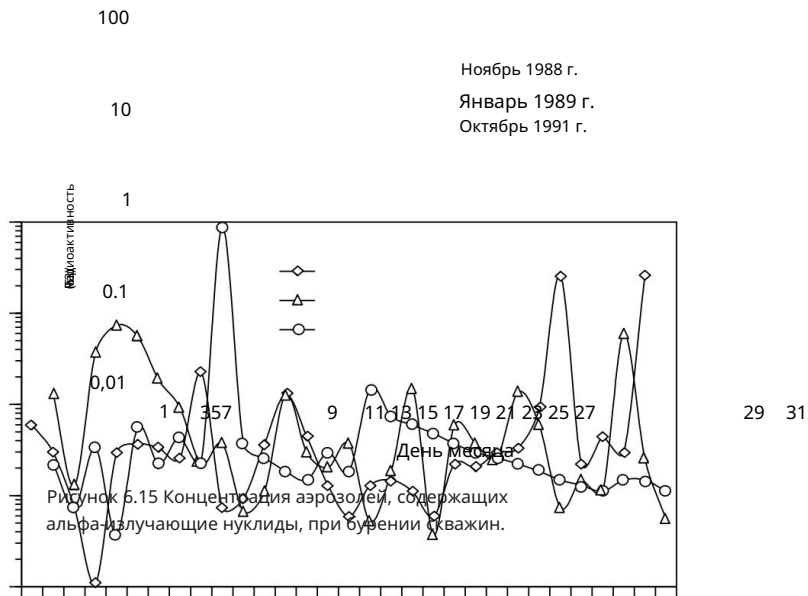
при проходке бетонных стен и перекрытий иногда происходил просып дезинтегрированного материала на пол из-за неточного извлечения керна и бурового инструмента. На наиболее интенсивной стадии бурение производилось около 1000 человек. Для снижения аэрозольного загрязнения воздуха проводилось пылеподавление локализующими и аккумулирующими растворами.

Примером резкого увеличения концентрации радиоактивных аэрозолей при бурении служат результаты измерений проб, отобранных в августе 1988 года в помещениях 207/5 и 427/2. При выключении буров концентрация альфа-аэрозолей в этих помещениях составляла 0,037 и 0,081 Бк/м³ соответственно.

В процессе бурения уровень загрязнения увеличился до 0,55 и 1,92 Бк/м³, то есть в 15–20 раз. При этом в машинном зале третьего блока, не связанном с объектом «Укрытие», концентрация составила 0,0022 Бк/м³.

Систематический отбор проб аэрозолей в указанных помещениях во время работ, проводившихся в 1988–1991 гг. (рис. 6.15), дал важную информацию. При выключении буров концентрация смеси альфа-излучающих аэрозолей обычно находилась на уровне 0,03 Бк/м³. При возобновлении процесса бурения количество радиоактивных веществ в воздухе резко возрастало на один-два порядка. В некоторых случаях концентрации увеличивались на три и даже четыре порядка. В помещении 427/2 пик концентрации 150 Бк/м³ был зафиксирован 22 ноября 1988 г. Нечто подобное произошло три года спустя, 10 октября 1991 г., в помещении 207/5, когда концентрация резко возросла до 90 Бк/м³, а на следующий день снизилась на три порядка.

Обобщенные результаты среднегодовых концентраций аэрозолей альфа-излучающих нуклидов в 1989–1991 гг. в семи основных помещениях, где проводилось бурение.



Номер комнаты	1989	1990	1991 (первая половина)
207/4	0,53	0,35	0,093
207/5	0,32	0,36	0,11
208/10	0,32	–	0,15
318	0,74	0,21	0,1
427/2	0,92	0,15	0,093
515	0,20	0,26	0,067
605	0,21	–	–

представлены в таблице 6.1. Как отмечено в [65], только дни, когда активны

В расчётах учитывались процессы бурения. Рисунок 6.15

показывает, что всплески концентрации аэрозоля были не очень длительными. Однако они повлияли на среднесуточные и даже среднегодовые значения.

В мае 1989 года, после завершения бурения, необходимо было снять металлическую платформа в комнате 208/10. К этому времени накопилось много пыли.

на полу, стенах и оборудовании. Вот почему аэрозоли, поднимающиеся в воздух,

В процессе резки металла к пыли добавляется пыль, которая появляется в результате

Перемещение людей и использование инструментов. Динамика концентраций

альфа-излучающих аэрозолей показаны на рисунке 6.16, из которого видно,

что начало работы сопровождалось резким ростом концентрации

радиоактивных аэрозолей в воздухе. В первый и второй дни работы

концентрации увеличились на два порядка от фоновому уровню

около 0,1 Бк/мЗ. Однако уже через 1 час после окончания работ загрязнение воздуха

значительно снизилась и в течение 8 ч практически вернулась к исходному значению.

После того, как центральная часть «Укрытия», включая шахту реактора, была

обследованы с использованием скважин, некоторые скважины были заглушены и диагностическое оборудование

По завершении интенсивного бурения в 1992 году концентрация

радиоактивных аэрозолей в дезактивированных помещениях объекта «Укрытие» продолжалось

снижается и за три года не превысила 0,08 Бк/мЗ по альфа-излучающим и

37 Бк/мЗ для бета-излучающих веществ.

6.3.4

Расчистка машинного зала четвертого энергоблока

Осенью 1988 года началась расчистка машинного зала реактора № 4.

В процессе строительства объекта «Укрытие» он был отделен от машинного зала

третьего блока с металлической стенкой. Среди операций с интенсивным пылеобразованием,

можно выделить снос крыши, сопровождающийся падением строительного материала

Фрагменты и очистка острова роботом-ковшом. Концентрация аэрозоля

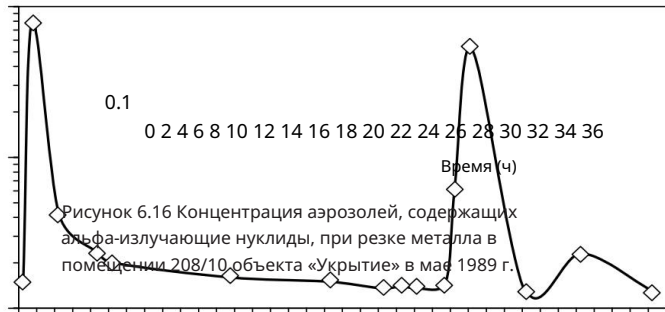


Рисунок 6.16 Концентрация аэрозолей, содержащих альфа-излучающие нуклиды, при резке металла в помещении 208/10 объекта «Укрытие» в мае 1989 г.

В воздухе иногда резко менялась концентрация аэрозолей в течение короткого времени. С 30 апреля по 25 мая специалистами Всесоюзного института неорганических материалов им. А.А. Бочвара [66] проводился оперативный контроль концентрации аэрозолей с одновременным измерением радиоактивности отдельных фракций. Была создана система, состоящая из лазерного аэрозольного спектрометра (для оптического определения гранулометрического состава аэрозолей) и импактора (для измерения как дисперсности, так и радионуклидного состава отдельных фракций). Результаты наблюдений показали, что после проведения работ общая концентрация аэрозолей увеличилась с $3,6 \times 10^4$ до 20×10^4 частиц/л. В воздухе появилось до 70 частиц/л диаметром более 7 мкм, тогда как до начала работ таких частиц практически не было. После завершения работы концентрация крупных аэрозолей (диаметром 1–10 мкм) быстро (примерно за час) снизилась в 5–10 раз. Концентрация субмикронных частиц (диаметром менее 1 мкм) снизилась значительно медленнее – в два раза за 2–3 часа.

Для улучшения аэрозольной и радиационной обстановки в машинном зале проведены работы по пылеподавлению и обработке поверхностей дезактивирующими растворами. После этого наблюдалось уменьшение количества частиц размером более 5 мкм и увеличение концентрации мелкодисперсных аэрозолей до 2×10^5 частиц на литр.

6.3.5

Укрепление опор балок на крыше «Укрытия»

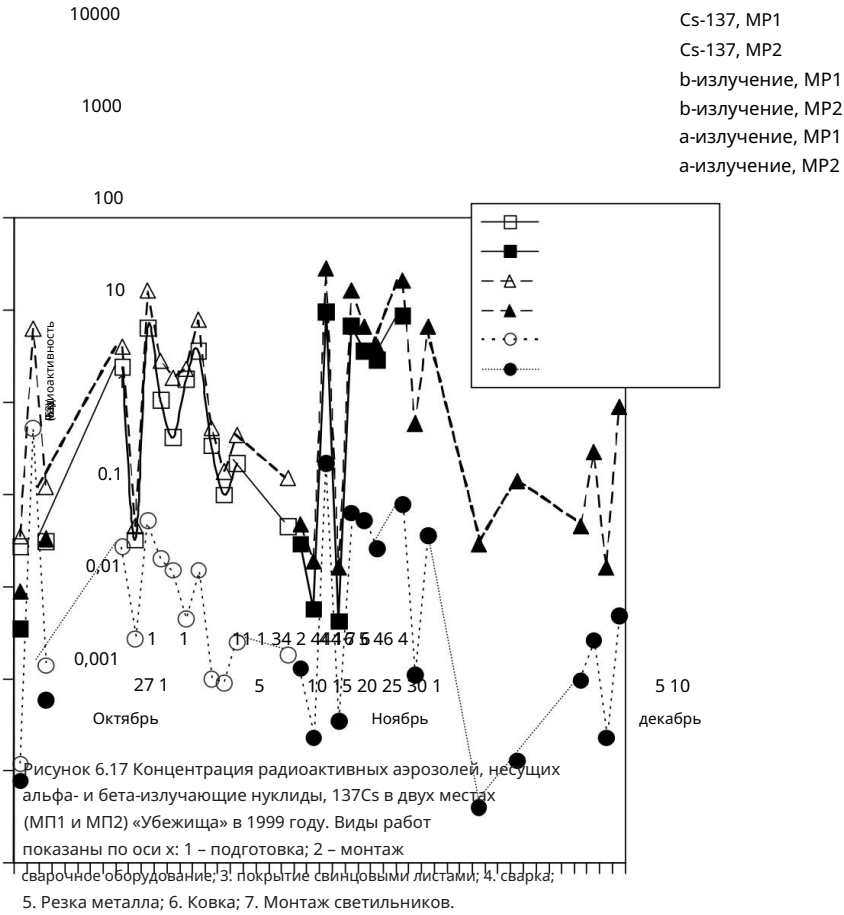
Осенью 1999 г. у западной стены реактора № 4 были укреплены основания под балками Б1/Б2 для предотвращения обрушения кровли объекта «Укрытие». Эти балки состоят из двутавровых металлических конструкций Б1 и Б2 высотой 3,2 м и длиной около 40 м. На балках уложен рулон из 27 труб диаметром 2 м, служащий полом над руинами центрального зала [67].

Специалисты объекта «Укрытие» контролировали радиационную, в том числе аэрозольную обстановку, при проведении стабилизационных работ. В ходе работ производился отбор проб аэрозолей.

проведено с помощью радиометра; концентрация ^{137}Cs была рассчитана на основе результаты гамма-спектрометрии образцов.

В октябре-декабре 1999 года были выполнены подготовительные работы: прокладка кабелей, сборка осветительного оборудования, транспортировка и монтаж сварочного оборудования, а также Крепление свинцовых листов для снижения облучения персонала. Кроме того, резка металла и сварка, очистка и прорезка бетонных конструкций перфоратором, а также Были проведены работы по подсыпке. Естественно, все работы сопровождались пылью. подъем и образование аэрозоля.

За полтора месяца с 27 октября по 13 декабря 1999 года уникальный Данные, представленные на рисунке 6.17, были получены в отношении контроля радиационного Ситуация. Самые высокие концентрации ^{137}Cs (более 1000 Бк/м³) были зафиксированы В процессе сварки. Для образцов, полученных вблизи оснований балок Б1/Б2, аэрозоль Состав зависел как минимум от трех факторов: пылеобразование во время работы



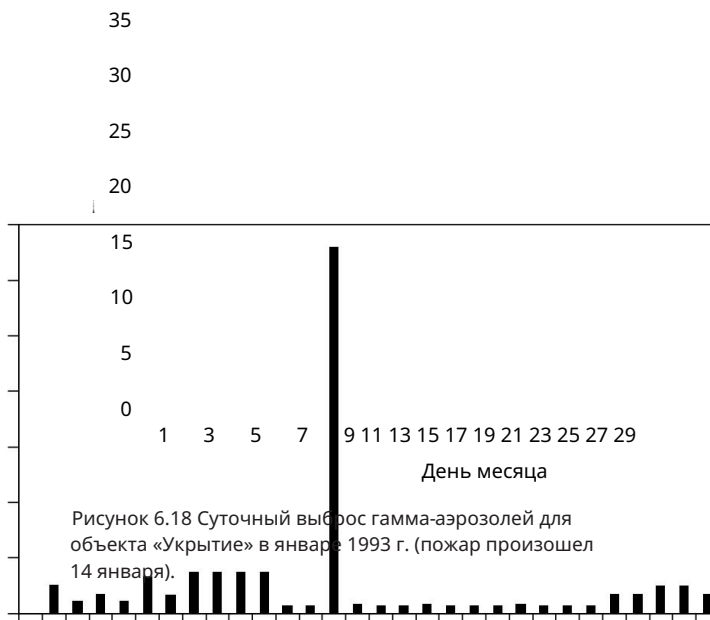
^{137}Cs и альфа-излучающие нуклиды существенно изменились, что видно на рисунке 6.17. Аэрозольная обстановка в период проведения работ прямо или косвенно оказала влияние и на другие помещения объекта «Укрытие».

6.3.6

Аэрозоли, образующиеся при пожарах в «Убежище»

После завершения острой фазы аварии на ЧАЭС на бывшем 4-м энергоблоке произошло семь пожаров. Наиболее опасные из них произошли в конце мая 1986 г. в помещениях 402/3 и 403/3, а также в январе 1993 г. в помещении 805/3 [68, 69]. В результате возгорания в помещении 805/3 (объем 2880 м³ – воздуховод вытяжной вентиляции) полностью сгорело 1 м³ шпал и 20 м кабелей (масса сгоревшего материала составила 3500 кг). Средняя скорость распространения пламени по поверхности кабеля составила 0,5 м/мин. Температура в зоне пожара превысила 800 С. В воздушную среду объекта «Укрытие» поступили токсичные и ядовитые продукты горения. Выход

радиоактивного дыма из объекта «Укрытие» происходил как через трещины в наружных конструкциях, так и через трубу ВП-2. Результаты гамма-спектрометрии на фильтре-сборнике, работающем в системе контроля воздуха, проходящего через «Байпас», показали, что 14 января произошло резкое увеличение концентрации радиоактивных аэрозолей (рисунок 6.18). Если в предшествующие и последующие дни января суточный выход смеси гамма-излучающих нуклидов варьировался в диапазоне 0,37–3,7 МБк/сут, то в день пожара он увеличился до 33 МБк/сут. При расходе воздуха в «Байпасе» 25 × 103 м³/ч среднесуточная концентрация составила 55 Бк/м³. Для расчета средней концентрации



больше, чем концентрация аэрозолей, выбрасываемых в обычные дни.

Опасность пожара с точки зрения образования и переноса радиоактивных продуктов связана также с возникновением мощных конвекционных потоков. Внутри объекта «Укрытие» могут возникнуть движения воздушных масс, превышающие по интенсивности и направлению обычные потоки. Кроме того, высокие температуры могут вызывать разрушение различных материалов и образование эрозионных аэрозолей.

6.3.7

Система пылеподавления

Снижение пылеподъёма всегда являлось первостепенной задачей при проведении технологических и исследовательских работ на объекте «Укрытие» и вокруг него. После ввода объекта «Укрытие» в эксплуатацию был начат комплекс работ по нанесению на строительные конструкции и оборудование специальных полимерных материалов для фиксации радиоактивных веществ на поверхностях. Первоначально для этой цели использовались ручные распылители. Эффективность локализирующего действия покрытий оценивалась путём взятия мазков с представительных проб до и после нанесения плёнки. Определяемая активность снижалась на 2–3 порядка.

Стационарная система пылеподавления, предназначенная для нанесения покрытий непосредственно на поверхность руин в бывшем центральном зале реактора 4, была создана в конце 1989 года. Напыление материалов осуществлялось с помощью 14 инжекторов, вводимых в воздушное пространство над руинами здания реактора через люки в крыше объекта «Укрытие». Однако распыление через люки в крыше позволяло обработать менее половины пространства крыши [70]. Для увеличения площади распыления в 2003 году было установлено еще 35 инжекторов. Концентрация аэрозолей в пространстве бывшего центрального зала при испытаниях новой системы многократно возрастала. Это было вызвано тем, что перед попаданием в инжекторы раствор вытеснял воздух из коллекторов. Достигая сухой поверхности руин, потоки сжатого газа поднимали пыль. Первые капли, ударяясь о поверхность и разбиваясь на части, также вызывали инерционный подъем пылевых частиц. В 2004–2005 годах на поверхности руин здания реактора была создана полимерная пленка толщиной 80–100 мкм [70].

Это значительно снизило пылеобразование при распылении растворов через форсунки [71]. Система введена в эксплуатацию в 2006 году. В соответствии с регламентом, замена плёнки производится один раз в год.

6.3.8

Контроль выброса радиоактивных аэрозолей через систему «Байпас»

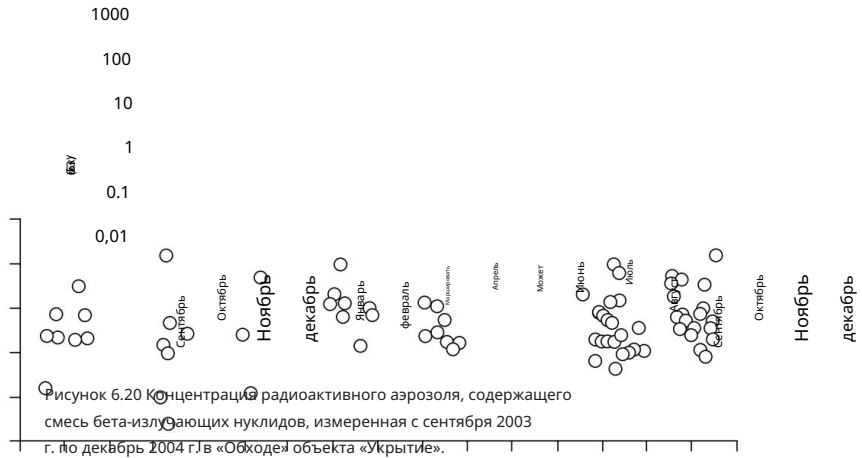
После ввода в эксплуатацию объекта «Укрытие» в ноябре 1986 года специалисты Службы радиационной безопасности ЧАЭС начали проводить плановые наблюдения за выходом из него радиоактивных аэрозолей с помощью аппарата «Байпас». Аэрозоли собирались через трубки длиной 35 м и диаметром 15 мм на фильтровальную ленту ЛФС-2, расположенную в радиометре «Калина», и на фильтры АФА РМП-20 или АФА РСР-20.



осаждения аэрозолей, описанные в [72]. Показано, что в зависимости от диаметра частиц аэрозолей, попадающих в «Байпас», их концентрацию можно снизить до 100%, особенно для частиц размером более 3 мкм.

Для устранения неисправностей, связанных с осаждением аэрозолей в трубках, отбор проб аэрозолей было решено осуществлять вентилятором, расположенным непосредственно в воздушном потоке «байпаса» (рисунок 6.19). Специалисты Института проблем безопасности АЭС начали проводить такой контроль в 2002 году. Вентилятор с пакетом трехслойных фильтров Петрянова откачивал 10–12 м³ воздуха в течение 2 ч со скоростью около 0,8 м/с. По завершении сеанса каждый слой фильтра измерялся радиометрами, определялись радионуклидный состав, концентрация и дисперсность аэрозолей. Для обеспечения изокINETИЧНОСТИ отбора проб аэрозолей перед пакетом фильтров устанавливалась коническая насадка, направленная навстречу потоку.

В 2002–2008 гг. на «Байпасе» было отобрано около 300 проб аэрозолей. На рисунке 6.20 представлены данные по объемной активности смеси бета-излучающих нуклидов продуктов аварии (β) с сентября 2003 г. по декабрь 2004 г. Как следует из рисунка 6.20, значения β в основном находились в области

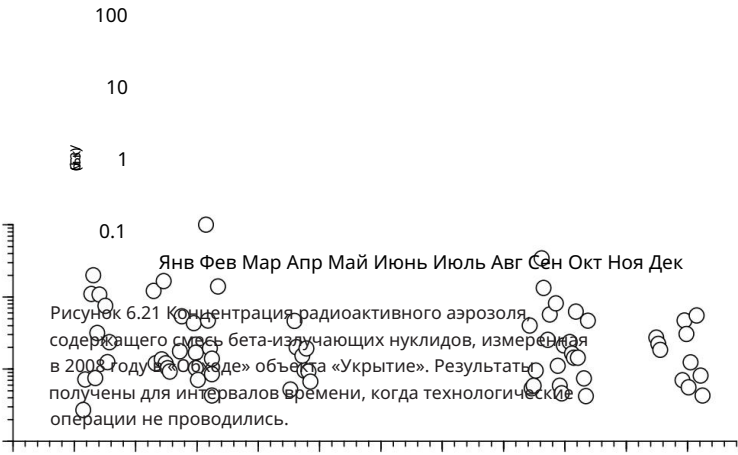


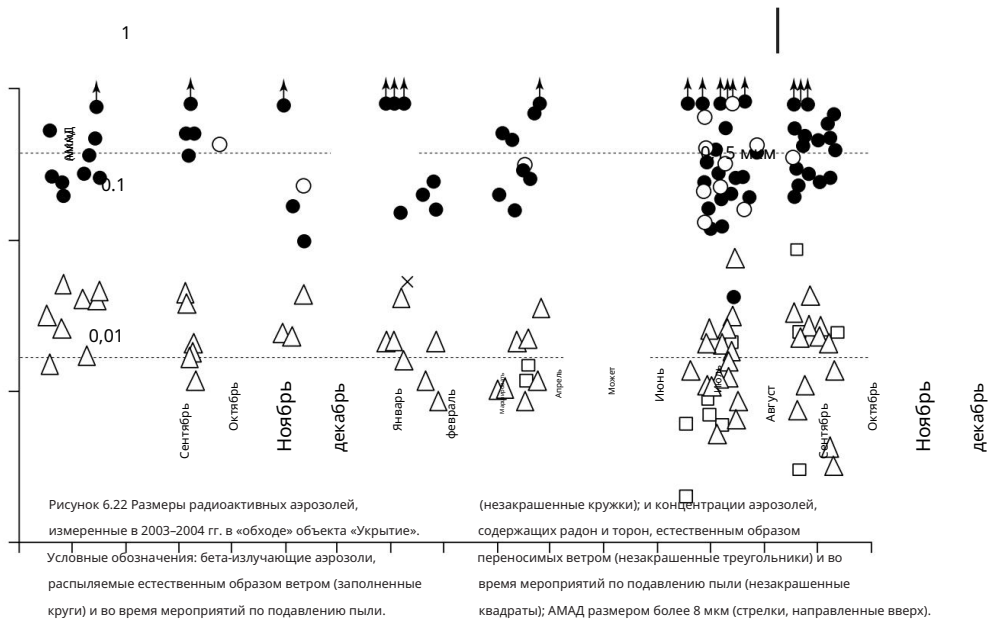
концентрации были согласованы и сильны. или нсанс, на один раз
В 2003 году при $\beta = 165 \text{ Бк/м}^3$ порывы ветра достигали 12–13 м/с. Через четыре месяца, 5 апреля 2004 года, была зафиксирована $\beta = 110 \text{ Бк/м}^3$. Этому предшествовали три дня (1–3 апреля) с порывами ветра 10–11 м/с и один день (4 апреля) с порывами ветра 8 м/с.

Значительное увеличение концентрации радиоактивных аэрозолей произошло после проведения интенсивных технологических работ в помещениях объекта «Укрытие», например, как отмечалось выше, при распылении полимерных растворов через инжекторы, расположенные под легкой кровлей объекта «Укрытие». Так, 11 февраля 2004 г., сразу после окончания работы инжекторов, среднее значение β в течение 2 ч отбора проб составило 164 Бк/м³. Аналогичные данные были получены и в последующие годы как при включении инжекторов, так и при проведении других работ. Так, в сентябре 2005 г. и в феврале 2006 г. при проведении стабилизационных мероприятий в южной части объекта «Укрытие», включая сварочные и долбежные работы, были зафиксированы не только значения β в диапазоне 500–1000 Бк/м³, но и аэрозоли с необычной окраской (черного и красного цвета).

На рисунке 6.21 представлены значения β за 2008 год, когда технологические мероприятия, проводившиеся в помещениях объекта «Укрытие», были незначительными, а основная часть стабилизационных работ была завершена в 2006–2007 годах. Сравнение данных на рисунках 6.20 и 6.21 показывает, что значения β снова в основном находились в диапазоне 1–10 Бк/м³: только в девяти из 72 проб, отобранных в 2008 году, β превышал 10 Бк/м³. Во всех этих случаях сильный ветер наблюдался в окружающей среде либо во время отбора проб, либо за несколько часов до него. Например, наибольшее значение $\beta = 100 \text{ Бк/м}^3$ было зафиксировано 8 апреля, когда, по данным метеостанции «Чернобыль», порывы ветра составляли 14 м/с. Спустя полгода (22 сентября) после порывов ветра 10 м/с β составила 34 Бк/м³.

Влияние ветра на аэрозольную обстановку внутри объекта «Укрытие» является одним из свойств данной конструкции. Оно обусловлено наличием трещин и эксплуатационных отверстий в его наружной конструкции. Более подробно влияние метеорологических условий на поведение аэрозоля в объекте «Укрытие» рассмотрено в [73].





В частности, отмечается, что в условиях слабого ветра и тумана концентрации аэрозольных продуктов аварии на Чернобыльской АЭС, как правило, низкие.

Обработка результатов измерений проб «Байпас» показала, что аэрозольные носители радионуклидов продуктов аварии на ЧАЭС обычно имели АМАД в диапазоне 1–10 мкм при значениях σ от 1,1 до 3,5. Данные за 2003–2004 гг. представлены на рисунке 6.22. Для 80 отобранных проб среднее значение составило АМАД = 3,8 мкм, а 67% проб имели АМАД от 1,7 до 8,5 мкм. Аналогичные данные были получены в 2005–2008 гг. Из этого следует, что носители радионуклидов чернобыльского генезиса, как правило, имеют дисперсионное происхождение. Фракционирования радионуклидов (^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{241}Am) частицами разных размеров не наблюдалось.

6.3.9

Радон, торон и их дочерние продукты в «Укрытии»

Среди радиоактивных аэрозолей, присутствующих в объекте «Укрытие», особое место занимают ДП радона (^{222}Rn) и торона (^{220}Rn). Они влияют на радиационную обстановку в объекте «Укрытие» и на выявление радиоактивных аэрозолей чернобыльского происхождения. Эти два газа выделяются из бетонных конструкций как бывшего 4-го реактора, так и новых элементов объекта «Укрытие» (каскадных и разделительных стен,

Грунт (в основном песчаный), в котором залегают фундаменты и нижние горизонты ЧАЭС. Некоторое количество торона может появиться из облученного топлива, оставшегося в руинах реактора № 4, в результате распада ^{232}U , образовавшегося за два года работы реактора до аварии. Цепочка из трёх последовательных альфа-распадов ^{232}U приводит к появлению тороносекущих ^{216}Po и ^{212}Pb .

Поскольку период полураспада ^{232}U составляет 72 года, торон будет образовываться из него в течение длительного времени.

При вдыхании воздуха, содержащего радон и торон, наибольшую опасность представляют их ДП. Во-первых, некоторые из них испускают альфа-частицы. Во-вторых, находясь в субмикронных аэрозолях, они проникают в нижние отделы лёгких, бронхи и альвеолы.

При контроле радиоактивных аэрозолей на объекте «Укрытие» ДП радона и торона являются мешающим фактором, поскольку затрудняют радиометрию проб.

В 1987 году это было отмечено специалистами Всесоюзного приборостроительного института при создании системы радиационного контроля и диагностики на объекте «Укрытие» [74]. По их данным, удельная активность аэрозолей ДП естественных радиоактивных газов в контролируемых помещениях в среднем составляла 150 Бк/м³. Поэтому при определении концентрации аэрозольных продуктов аварии на ЧАЭС фильтры с отобранными пробами необходимо выдерживать около 6 ч для уменьшения содержания ДП радона примерно в 1000 раз и около 4 сут для такого же уменьшения количества ДП торона. Однако есть и положительный момент: ДП радона и торона являются своеобразной меткой субмикронных аэрозолей.

Их можно использовать, например, для оценки эффективности работы ФП и респираторов.

Впервые долговременные наблюдения за ПД радона и торона были проведены в объекте «Укрытие» в декабре 2000 г. [75]. Систематический отбор проб из вентиляционного потока, поступающего в «Байпас», начался в 2002 г. Улавливание ПД радона и торона производилось одновременно с аэрозольными продуктами аварии на ЧАЭС в пакете трёхслойных фильтров Петрянова. Удельная активность ^{212}Pb в 2002–2008 гг. находилась в диапазоне 0,5–9 Бк/м³ (см. рисунок 6.23).

Это в 50–100 раз превышает оценки, полученные при одновременном отборе проб, проведенном по той же методике в марте–мае 2007 года в районе объекта «Укрытие» [76]. Таким образом, источник торона находился внутри объекта «Укрытие». Следовательно, ^{212}Pb также образовался внутри объекта «Укрытие», а не попал извне.

10

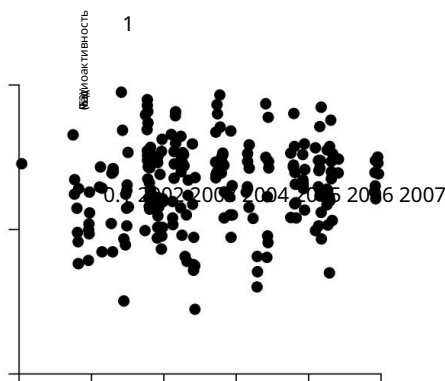


Рисунок 6.23 Концентрация радиоактивного аэрозоля, содержащего ^{212}Pb , в «обходе» объекта «Укрытие».

В ходе исследований, проведенных сотрудниками отделения радиационных технологий, материаловедения и экологических исследований Института проблем безопасности АЭС, установлено, что концентрация ^{212}Pb составила около 2 Бк/мЗ [77].

Носителями ПД радона и торона как в «Обводе», так и в «Укрытии» являются аэрозольные частицы с АМАД 0,05–0,4 мкм (см. рис. 6.22) [62, 76]. Согласно рис. 6.22, среднее значение АМАД = 0,15 мкм, что характерно для носителей ПД радона и торона в других регионах, как на открытом воздухе, так и в помещениях [78]. Это связано с тем, что носители ПД радона и торона, как правило, имеют конденсационное происхождение.

Исследования, проведенные в отдельных частях объекта «Укрытие», показали, что ДП радона и торона, как и сами материнские вещества, могут накапливаться при прекращении сквозняка через «Обвод». Обычно это происходит во второй половине весны, когда днем температура воздуха в районе ЧАЭС составляет около 0°C, а неотапливаемые помещения до 30°С внутри объекта «Укрытие» еще остаются холодными после зимы. Такие ситуации были зафиксированы в помещении 207/5 в последнюю декаду мая 2003 г. и 23–24 мая 2007 г. В первом случае концентрация ^{212}Pb составила 15 Бк/мЗ, во втором – 12–13 Бк/мЗ [76].

Обнаружение в помещениях объекта «Укрытие» концентрации радона более 100 Бк/мЗ и торона более 6 Бк/мЗ является негативным фактором, который ранее не учитывался при контроле радиационной обстановки.

За счет ингаляционного поступления аэрозольных носителей ПД этих благородных газов средняя годовая доза облучения персонала объекта «Укрытие» может составлять десятки процентов от максимальной эквивалентной дозы 20 мЗв/год.

Ссылки

1. Абагян, А.А., Асмолов, В.Г., Гуськова, А.К. и др. (1986) Информация об аварии на Чернобыльской АЭС и ее последствиях, подготовленная для МАГАТЭ. Энергия, 61 (5), 301–320.
2. Боровой, А.А., Богатов, С.А., Пазухин, Е.М. (1999) Саркофаги: современное состояние и воздействие на окружающую среду. Радиохимия, 41 (4), 390–401.
3. Филатов, Ю., Будыка, А. и Кириченко, В. (2007) Электропрядение микро- и нановолокон и их применение в процессах фильтрации и разделения, Бегелл-Хаус, Нью-Йорк.
4. Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И., Огородников Б.И. (1968) П.Ф. Волокнистые фильтрующие материалы, Знание, Москва.
5. Купный, В.И. (1996) Объект «Убежище»: вчера, сегодня, завтра в «Объекте»
- «Укрытие» – 10 лет. Основные результаты научных исследований. Чернобыль, с. 57–77.
6. Израэль Ю.А., Вакуловский С.М., Ветров В.А. и др. (1990) Чернобыль: Радиоактивное загрязнение природных сред, Гидрометеиздат, Москва (на русском языке)
7. Международная консультативная группа по ядерной безопасности (1988 г.) Заключительный отчет совещания по изучению причин и последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Доклад Международной консультативной группы по ядерной безопасности. Серия публикаций по биологической безопасности, № 75, INSAG-1. МАГАТЭ, Вен.
8. Международный Чернобыльский Проект (1991) Оценка радиологических последствий и оценка защитных мер. Технический отчет, отчет

- Использование атомной энергии (1986 г.)
Авария на Чернобыльской АЭС и ее последствия. Совещание МАГАТЭ по рассмотрению действия Договора, 25–29 августа, Вена.
10. Организация Объединенных Наций (1988) Кислота, Эффекты и риски ионизирующего излучения (Доклад Генеральной Ассамблеи). Научный комитет по действию атомной радиации (НКДАР ООН), ООН, Нью-Йорк.
11. Сивинцев, Ю.В. и Хрулев А.А.
(1995) Оценка радиоактивных выбросов при аварии 1986 года на четвертом энергоблоке Чернобыльской АЭС. Энергия, 78 (6), 403–417.
12. Гудиксен, П. Х. и др. (1989) Источник выбросов в Чернобыле, рассеивание в атмосфере и оценка дозы. Health Phys., 57, 697–706.
13. Талерко Н.Н. и Гаргер Э.К. (2006).
Оценка первичного выброса с разрушенного блока Чернобыльской АЭС путем моделирования процесса атмосферного переноса // Проблемы ядерной безопасности электростанций и Чернобыля, 5, 80–90.
14. Апсимон, Х. и др. (1989) Анализ распространения и отложения радионуклидов из Чернобыля по всей Европе. Proc. R. Общество Лондона, 425 (1869), 245–483.
15. Комиссариат атомной энергии
(1986) Чернобыльская авария, Отчет IPSN 2/86, Ред. 3, СЕА, Париж.
16. Перссон, К. и др. (1987) Чернобыльская авария. Метеорологический анализ путей попадания радионуклидов в Швецию и их осаждения на её территории. Ambio, 16 (1), 20–31.
17. Ковначка Л. и Яворски З. (1987).
Вертикальное распределение ¹³¹I и радиоцезия в атмосфере над Польшей после аварии на Чернобыльской АЭС. Acta Geophys. Полон., 35 (1), 101–109.
18. Мастаускас, А., Недвецкайте, Т., и Филистович, В. (1997) Последствия Чернобыльской катастрофы в Литве. Постерный доклад на Международной конференции «Десять лет после Чернобыля: подведение итогов по последствиям аварии», 8–12 апреля 1996 г., Вена, МАГАТЭ, т. 2, стр. 23–29.

Отчет о ситуации с радиоактивными осадками в Финляндии с 26 апреля по 4 мая 1986 г., май 1986 г., STUK-B-VALO 44.

20. Девелл, Л., Товедал, Х., Бергстром, У. и др. (1986) Первые наблюдения за радиоактивными осадками после аварии на реакторе в Чернобыле. Nature, 321, 192–193.
21. Девелл Л., Товедал Х., Бергстром У.
и др. (1986) Первоначальные наблюдения за осадками в Студсвик в результате аварии на реакторе в Чернобыле. Отчет № НП-86/56, Studsvik Energiteknik AB, Швеция.
22. Валкама И., Салонен М., Тойвонен, Х. и др. (1995) Перенос радиоактивных газов и частиц в результате аварии на Чернобыльской АЭС. Воздействие радиоактивных выбросов на окружающую среду, IAEA-SM-339/69, Международное агентство по атомной энергии, Вена, стр. 57–68.
23. Синкко К., Аалтонен Х., Мустонен Р. и др. (1987)
Радиоактивность воздуха в Финляндии после Чернобыльской аварии в 1986 году, Внутренний отчет, STUK-A56. Финский центр радиационной и ядерной безопасности, Хельсинки.
24. Финский центр радиационной и ядерной безопасности (1986) Промежуточный отчет. Радиационная обстановка в Финляндии 26.4 4.5.1986, STUK-B-VALO-44. Финский центр радиации и ядерного оружия Чистая безопасность, Хельсинки.
25. Финский центр радиации и ядерного Clear Safety (1986) Второй промежуточный отчет. Радиационная обстановка в Финляндии, 5–16 мая 1986 г., STUK-B-VALO-45. Финский центр радиационной и ядерной безопасности, Хельсинки.
26. Министерство здравоохранения и социального обеспечения Канады (1987)
Радиоактивность окружающей среды в Канаде – 1986. Ежегодный отчет по радиационному мониторингу, № 87-ENH-136. Министерство здравоохранения и социального обеспечения Канады, Оттава.
27. Селегей, В.В. (1997) Радиоактивное загрязнение Новосибирска – прошлое и будущее. Новосибирск, 162.
28. Поликарпов Г.Г., Егоров В.Н., Гулин С.Б. и др. (2008) в кн. Радиоэкологический ответ Черного моря на аварию на Чернобыльской АЭС (ред. Г.Г. Поликарпов и В.Н. Егоров), ECOSEA-Гидрофизика, Севастополь.

- Чернобыльская авария и ее ликвидация: двадцатилетний опыт.
Доклад группы экспертов Чернобыльского форума ООН «Окружающая среда». Доклад по оценке радиологической обстановки, МАГАТЭ, Вена.
30. Анспо, Л.Р. (2008) Окружающая среда
Последствия аварии на Чернобыльской АЭС и их ликвидация: 20-летний опыт. Чернобыль: оглядываясь назад, чтобы двигаться вперед. Материалы Международной конференции по Чернобылю: оглядываясь назад, чтобы двигаться вперед, 6–7 сентября 2005 г., Вена, стр. 47–76.
31. Международное агентство по атомной энергии (2006) Радиационная обстановка в бассейне реки Днепр: оценка проектной группы МАГАТЭ и рекомендации для стратегического плана действий, МАГАТЭ, Вена.
32. Украинский гидрометеорологический институт (2004) База данных радиационных измерений водных образцов.
Украинский гидрометеорологический институт, Киев.
33. Матущенко, А.М. (1996) В воздухе – Самолеты радиационной разведки. Чернобыль: Катастрофа. Подвиг. Уроки и выводы. Интер-Весы, Москва, стр. 436–456.
34. Мезелев, Л.М. (2002) Они были первыми. Часть 2. ЦНИИ Атоминформ, Москва.
35. Добрынин Ю.Л. и Храмцов ПБ.
(1993) Методология проверки дат и новые данные об источнике чернобыльского выброса. Radiat. Prot. Dosim., 50 (2–4), 307–310.
36. Борисов Н.Б., Вербов В.В., Кауров, Г.А. и др. (1992) Состав и концентрация газоаэрозольных радиоактивных веществ над руинами четвертого блока Чернобыльской АЭС и в отдаленной зоне в мае 1986 г. Охрана окружающей среды, проблемы экологии и контроля продукции, т. 1, НИИ технико-экономической информации в химической промышленности, Москва, с. 11–17.
37. Огородников Б.И. (1998) Ловушка для радиоактивных аэрозолей («фильтры Петрянова»). Энергетика, экономика, технологии, экология, 8, 34–39.
39. Борисов Н.Б., Огородников Б.И., Качанова, Н.И. и др. (1992) Наблюдение за газоаэрозольными компонентами радиойода и радиорутения в первые недели после аварии на Чернобыльской АЭС. Охрана окружающей среды, проблемы экологии и контроля продукции, т. 1, НИИ технико-экономической информации в химической промышленности, Москва, с. 17–24.
40. Будыка, А.К., Огородников, Б.И., Скитович, В.И. (1998) Оценка размера аэрозольных частиц с помощью трех фильтров. PARTEC 98, 7-й Европейский симпозиум по характеристике частиц, 10–12 марта 1998 г., Нюрнберг, Германия, Препринт III, стр. 1239–1245.
41. Будыка, А.К., Огородников, Б.И., Скитович, В.И. (1993) Метод фильтр-пакетов для определения размеров аэрозольных частиц. J. Aerosol Sci., 24 (Suppl. 1), S205–S206.
42. Беловодский Л.Е., Панфилов А.П. (1997) Обеспечение радиационной безопасности при строительстве объекта «Укрытие» и восстановлении 3-го блока Чернобыльской АЭС. Стендовый доклад на Международной конференции «Десятилетие после Чернобыля: подведение итогов аварии», 8–12 апреля 1996 г., Вена, МАГАТЭ, т. 2, с. 574–590.
43. Огородников Б.И., Будыка А.К., Скитович, В.И., и Тодосейчук, С.П. (1988) Исследование эффективности системы воздухообеспечения убежищ гражданской обороны на Чернобыльской АЭС. 1-й научно-технический семинар по основным результатам ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС, апрель 1988 г., Чернобыль, Сборник тезисов, с. 13.
44. Теплов П.Л., Шапошников Б.Г., Грошев И.М. и др. (1989) Изучение радиационной обстановки на Чернобыльской АЭС после аварии. Доклад на 1-м Всесоюзном научно-техническом совещании по итогам ликвидации последствий аварии.

- С. 40-133 (на русском языке).
45. Герасько В.Н., Ключников А.А., Корнеев, А.А. и др. (1997) Объект «Укрытие». История, состояние и перспективы, Интерграфик, Киев.
 46. Гаргер Э.К., Кузьменко Ю.И. (2007) Прогноз концентрации ^{137}Cs в приземном слое атмосферы 30-км зоны Чернобыльской АЭС. // Вероятност. ядерной безопасности электростанций и Чернобыля, 7, 96-102 (на укр. яз.).
 47. Бегичев С.Н., Боровой А.А., Строганов, А.А. и др. (1990) Реакторное топливо четвертого блока Чернобыльской АЭС «Нобиль», ИАЭ 5268/3, Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова, г. Москва.
 48. Комаров В.И., Малков В.Л., Смирнов Н.В. и др. (1997) Динамика концентрации радиоактивных атмосферных аэрозолей в районе Чернобыльской АЭС // Доклад на 1-м Всесоюзном научно-техническом совещании по итогам ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Чернобыль, т. 5, с. 115-121.
 49. Деревец, В.В., Киреев, С.И., Обризан, С.М. и др. (2001) Радиоактивное состояние зоны отчуждения. 15 лет после аварии. Бюл. экологии государственной зоны отчуждения, 17, 5-19 (на укр. яз.).
 50. НПО «Припять» (1994) Радиоактивное состояние окружающей среды и радиационная безопасность в зоне отчуждения Чернобыльской АЭС. Отчет НПО «Припять» № 1002 – Чернобыль.
 51. Огородников Б.И. (2002) Ориджин и компоненты радиоактивных аэрозолей на промплощадке объекта «Укрытие» Чернобыльской АЭС. Ат. Энергия, 93 (5), 375-383.
 52. Огородников Б.И., Павлюченко Н.И., Хан, В. Е. и Краснов, В. А. (2004) Связь концентраций радиоактивных аэрозолей в зоне «обвода» объекта «Укрытие» с погодными условиями // Проблемы Чернобыля, 15, 14-23.
 - и дисперсионной структуры на территории Чернобыльской АЭС в период лесных пожаров. Агроэкологический журнал, 3, 6-12.
 54. Будыка А.К., Огородников Б.И. (1995) Радиоактивные аэрозоли при пожарах на территориях, загрязненных продуктами аварии на Чернобыльской АЭС // Радиационно-биологическая служба. Радиоэкол., 35 (1), 102-109.
 55. Огородников, Б.И., Мирошниченко, А.В., Шарапов, А.Г. (2000) Поведение ^{137}Cs чернобыльского генезиса в аэрозолях и почве при температурах выше 0 °С. до 900 Международная конференция по Радиоактивность при ядерных взрывах и авариях, СПб., 24-26 апреля 2000 г., т. 1, Гидрометеоздат, М., с. 720-726.
 56. Пазухин Е.М., Боровой А.А., Огородников Б.И. (2004) Лесной пожар как фактор перераспределения в окружающей среде радионуклидов чернобыльского генезиса // Радиохимия, 46 (1), 93-96.
 57. Кашпаров, В.А., Лундин, С.М., Кадыгриб, А.М. и др. (2000) Лесные пожары на территории, загрязненной в результате аварии на Чернобыльской АЭС: ресуссионный рост радиоактивных аэрозолей и облучение пожарных. Журн. экологии и радиоактивности, 51, 281-298.
 58. Йощенко В.И., Кашпаров В.А., Процак, В.П. и др. (2006) Ресуспензия и перераспределение радионуклидов во время луговых и лесных пожаров в Чернобыльской зоне отчуждения: Часть 1. Огневые эксперименты. Журнал окружающей среды. Радиоактив. 143-163.
 59. Йощенко В.И., Кашпаров В.А., Левчук С.Е. и др. Ресуспензия и перераспределение радионуклидов при луговых и лесных пожарах в Чернобыльской зоне отчуждения: Часть II. Моделирование процесса переноса. Журн. окружающей среды. Радиоакт., 87, 260-278.
 60. Владимиров В.А., Малышев В.П. (2001) Итоги преодоления последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС // Чернобыль. Долг и мужество (ред. А.А. Дьяченко), Воениздат, Москва.
 61. Будыка А.К., Огородников Б.И., Скитович В.И. (1990) Продукт деления.

72. Будыка А.К., Огородников Б.И.

(2008) Радиоактивные аэрозоли чернобыльского происхождения в 1986–2007 гг. Европейская конференция по аэрозолям – 2008, Салоники, Тезисы доклада T07A020P.

63. Будыка А.К., Огородников Б.И.

(1999) Радиоактивные аэрозоли, образовавшиеся в результате Чернобыля. Журнал физической химии, 73 (2), 310–319.

64. Арясов, П., Нечаев, С., Дмитриенко, А., и Константиненко,

С. (2009) Программа мониторинга радиоактивных аэрозолей с использованием индивидуальных импакторов при работе на объекте «Укрытие» .

Сейф., 12 (1), 49–54 (на украинском языке).

65. Анализ текущей безопасности объекта «Укрытие» и

прогнозы развития ситуации (обновлённая версия) (1998). Ответственный исполнитель А.А. Боровой.

Услуги Тасис, Генеральный директорат по международным отношениям. Европейская комиссия. Брюссель. 103 с.

66. Полуэтов П. П., Коломейцев Г. Ю., Тимонин В. В.

(1994) Экспресс-контроль радиоактивности аэрозолей при восстановительных работах на Чернобыльской АЭС. Энергия, 76 (5), 435–441.

67. Немчинов Ю.И., Кривошеев П.И.,

Сидоренко, М. В. и др. (2006) От объекта «Укрытие» до конфайнмента четвертого блока Чернобыльской АЭС. Строительные аспекты (ред. П. И. Кривошеев и др.), Логос, Киев.

68. Азаров С.И., Токаревский В.В. (1997)

Оценка радиационной обстановки при пожаре на объекте «Укрытие». Энергия, 82 (3), 235–237.

69. Азаров, СИ (2001) Анализ

Поражающие факторы при пожарах на объекте «Укрытие». Энергия, 90 (4), 296–304.

70. Ключников А.А., Краснов В.А.,

Рудько В.М., Щербин В.Н. (2006) Объект «Укрытие»: 1986–2006, Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, Чернобыль.

71. Огородников Б.И., Хан В.Е., Краснов В.А., Ковальчук В.П. (2008).

в апреле 2008 г. Проблемы ядерной безопасности электростанций и Чернобыля, 10, 133–135 (на украинском языке).

72. Довыдьков С.А., Огородников Б.И.

(2007) Оценка выпадения радиоактивных аэрозолей в пробоотборном канале системы «Байпас» объекта «Укрытие». Проблемы ядерной безопасности электростанций и Чернобыля, 7, 110–115 (на укр. ядре).

73. Огородников Б.И., Скорбун А.Д.

(2007) Связь между выбросами радиоактивных аэрозолей из объекта «Укрытие» и метеорологической обстановкой. Влияние скорости ветра. Вероятность. Ядер. Безопасные электростанции и Чернобыль, 7, 103–109 (на украинском языке).

74. Залманзон Ю.Е., Фертман Д.Е.

(1989) Оценка возможности автоматизированного контроля загрязнения воздуха объекта «Укрытие» радиоактивными аэрозолями. Доклад на 1-м научно-техническом совещании по результатам ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС, Чернобыль, т. 7, с. 61–65.

75. Огородников Б.И., Будыка А.К.

(2001) Мониторинг радиоактивных аэрозолей на объекте «Укрытие». Энергия, 91 (6), 471–475.

76. Огородников, Б.И., Будыка, А.К., Хан, В.Е. и др. (2008)

Аэрозоли-носители ^{212}Pb в объекте «Укрытие». Prob. Nucl. Безопасные электростанции и Чернобыль, 9, 54–65 (на украинском языке).

77. Бадовский В.П., Ключников А.А.,

Кравчук, Т. А., Меленевский, А. Е., Щербин, В. Н. (2008) Мониторинг аэрозольной обстановки в некоторых подреакторных помещениях объекта «Укрытие» . Безопасные атомные электростанции и Чернобыль, 10, 99–110 (на украинском языке).

78. Постендорфер, Дж. (1994) Свойства и поведение радона и продуктов его распада в воздухе. J. Aerosol Sci., 25, стр. 219–263.

Часть II

Измерение и характеристика аэрозолей

Применение оптических методов для микрометрии и Измерения субмикронных частиц

Аладар Цитровски

В память о моем отце – докторе Аладе Читровском (врач)

7.1

Введение

В 1914 году Рихард Зигмонди (лауреат Нобелевской премии 1925 года) разработал прибор для наблюдения света, рассеянного малыми частицами – ультрамикроскоп (см. рис. 7.1) [1]. С тех пор изучение и применение этого прибора приобрело важное значение в коллоидной химии, гидрозолах, токсикологии и других областях, где микрометровые и субмикрометровые частицы играют существенную роль. Ряд других учёных середины XX века (см. следующий абзац), работавших в области оптики и оптотехники, также оказали прямое или косвенное влияние на область измерения частиц и создали нечто непреходящее для этой науки.

Эти знания, полученные в ходе оптических исследований аэрозолей и оптической техники, прочно укоренённые в прошлом, получили интенсивное развитие в последние десятилетия. Изучение рассеяния света и его приложений – разработка методов измерения рассеяния света, экстинкции и других оптических измерений, а также приборов, – особенно ускорившееся после создания лазера Чарльзом Таунсом, Александром Прохоровым и Николаем Басовым (лауреатами Нобелевской премии 1964 года), – стало сферой деятельности сотен исследовательских центров по всему миру.

Общим для этих методов является возможность проведения бесконтактных измерений в режиме реального времени, преимущественно *in situ*, с коротким временем измерения и высокой точностью. Поскольку носителем информации является сам свет, в большинстве случаев измерение может производиться на расстоянии от образца. Следующим преимуществом оптических методов является возможность одновременного определения ряда различных параметров: концентрации, распределения по размерам, комплексного показателя преломления (действительной и мнимой частей), плотности и т. д.

Цели этой главы: (i) дать краткий обзор существующих методов и теорий рассеяния света, (ii) рассмотреть современное состояние их применения для измерения частиц в микрометровом и субмикрометровом диапазоне, (iii) продемонстрировать



Рисунок 7.1 Ультрамикроскоп Ричарда Зигмонди и темнопольное изображение. Работы Зигмонди и Баммана [1].

некоторые примеры различных приборов для измерения частиц, подкрепляя разработку новых счётчиков и измерителей размеров воздушных частиц, (iii) описать также новых методов определения их оптических свойств, электрического заряда, плотности и т. д., (iv) дать краткое сравнение различных приборов и (v) представить краткий анализ возможных дальнейших применений.

После краткого изложения истории рассеяния света и представления основ двух теорий рассеяния света в следующих двух разделах мы представляем классификацию оптических приборов для измерения частиц. Затем описывается развитие счётчиков и измерителей размера частиц в воздухе и жидкости. В следующем разделе рассматриваются новые методы измерения электрического заряда, плотности и комплексного показателя преломления аэрозольных частиц. Кратко описываются принцип работы и новинки приборов, а также их преимущества и ограничения. В заключение мы сравниваем технические характеристики нескольких коммерчески доступных приборов с недавно разработанными и анализируем их дальнейшее применение.

Мы надеемся, что эта глава поможет лучше понять оптические методы, применяемые для характеристики аэрозолей.

7.2

Оптические методы измерения частиц

Рассеивание света происходит из-за возмущения показателя преломления n_i в среде, через которую он распространяется. Такие возмущения могут быть вызваны, например: изобарической флуктуацией; адиабатической флуктуацией, вызванной давлением, распространяющимся посредством упругой волны (например, акустической); флуктуацией анизотропии; флуктуацией концентрации; а также изменением показателя преломления, вызванным взвешенными в воздухе или жидкости частицами, оптические свойства которых отличаются от свойств окружающей среды. Следовательно, если световой

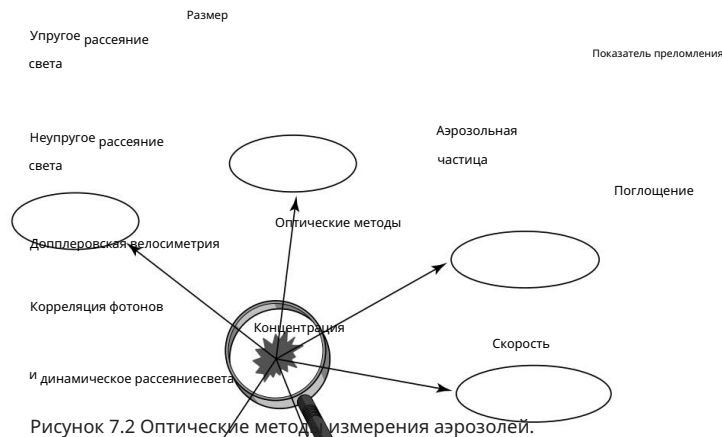
или в чистой прозрачной жидкости все эти виды рассеяния света, вызванные флуктуацией молекул, за исключением последнего, соответствующего взвешенным частицам, обычно можно пренебречь. Этот тип рассеяния света был впервые обнаружен Араго [2] и Гови [3] и экспериментально исследован Тиндалем [4] для частиц, меньших длины волны падающего белого света.

Тиндаль обнаружил, что рассеянный свет имеет голубоватую окраску, в то время как прошедший свет имеет красную окраску, и наблюдал поляризацию света, рассеянного под углом 90° . Интенсивность рассеяния света и ее угловая зависимость (индикатриса рассеяния света) могут быть определены оптическими параметрами среды и оптическими и геометрическими параметрами частиц. Первая теория рассеяния света была описана Рэлеем между 1871 и 1899 годами, и до сих пор считалось, что она применима для частиц, малых по сравнению с длиной волны (диаметр $d < 0,05$ мкм для $\lambda = 0,5$ мкм) [5–8]. Для этих частиц закон рассеяния Рэлея предсказывает, что полное рассеяние пропорционально d^6 и обратно пропорционально λ^4 .

Когда размеры рассеивающих частиц сравнимы с длиной волны, требуется анализ теории рассеяния Ми. Ми разработал свою более сложную теорию рассеяния света в 1908 году [9]. В этой теории эффективность рассеяния демонстрирует быструю флуктуацию с длиной волны. Эффективности рассеяния, экстинкции и поглощения определяются, соответственно, как отношение сечений рассеяния, экстинкции и поглощения к геометрической площади поперечного сечения. Когда рассеивающие частицы намного больше длины волны, сечение рассеяния становится независимым от длины волны и равным удвоенной площади поперечного сечения частиц. Зависимость от диаметра частиц ослабевает с увеличением диаметра частиц: для $0,3 \text{ мкм} < d < 0,6 \text{ мкм}$ рассеяние пропорционально d^2 . Рассеянное излучение в теории Ми зависит от поляризации, а нормированные амплитуды потока, рассеянного на определенный угол, могут быть описаны двумя факторами, которые зависят от оптических и геометрических свойств частицы, отличающихся от оптических свойств окружающей среды, и от угловой зависимости амплитуды рассеяния [9].

Более сложные теории рассеяния света, учитывающие также фактор формы, однородность и другие параметры частиц, были развиты значительно позже ван де Хюлстом, Керкером, Ходкинсоном и другими [10–13]. Рассеяние света, соответствующее центрам, вызванным флуктуациями молекул, получило интенсивное развитие после создания термодинамической теории флуктуаций Смолуховским [14] и Эйнштейном [15] между 1905 и 1908 годами. Молекулярное рассеяние света было разработано на основе теории флуктуаций Кабаном [16], Страттом (сыном лорда Рэлея) [17] и Вудом [18]. На основе теории молекулярного рассеяния Путцейсом и Бросто [19] и Дебаем [20] были определены молекулярно-массовые и размерные распределения полимеров, электролитических растворов и т. д., а фазовые переходы изучались Гинзбургом [21].

До сих пор мы предполагали, что возмущения показателя преломления n_1 , вызванные флуктуациями молекул, заморожены в пространстве. В реальных случаях



Эти возмущения постоянно движутся, что изменяет спектр рассеянного света. Впервые это явление наблюдал Бриллюэн [22]. Он обнаружил, что в спектре монохроматического рэлеевского рассеянного света присутствуют также две дополнительные линии [22]. Это явление, названное упругим рассеянием, наблюдали также Мандельштам [23], а позднее Раманом [24], Ландсбергом [25], Кабаном [26–28] и Фабелинским [29–31].

Теория рассеяния Ми может быть использована в измерениях частиц для определения размера и концентрации частиц, что описано в [32–48]. Основываясь на предыдущих экспериментах по рассеянию света [49–51], разработка счетчиков и измерителей размеров частиц в воздухе началась в середине двадцатого века и ускорилась в 1960-х годах после изобретения лазеров. Распределение размеров частиц в счетчиках одиночных частиц определяется путем сравнения зарегистрированных высот импульсов оптических сигналов, соответствующих потоку одиночных частиц через небольшую освещенную зону, со стандартной калибровочной кривой, полученной для набора однородных частиц известного диаметра. Плотность частиц может быть рассчитана из уравнений движения в случае ускоряющихся частиц. Электрический заряд может быть измерен путем анализа траектории частиц, движущихся в электрическом поле. Показатель преломления может быть определен из прямого и обратного. Скорость частиц можно измерить с помощью лазерного доплеровского метода. Эти методы кратко изложены на рисунке 7.2 и описаны в следующих разделах.

7.3

Краткий обзор теорий рассеяния света

Рассеяние света можно описать как взаимодействие света с веществом, приводящее к изменению направления, интенсивности, иногда поляризации и – в случае неупругого рассеяния – длины падающей световой волны.

направление падения света, поэтому рассеяние происходит вследствие неоднородности оптических свойств среды. Рассеяние обычно сопровождается поглощением, что приводит к ослаблению световой энергии, распространяющейся в первоначальном направлении, и преобразованию её в другую форму энергии. Как описано в предыдущем разделе, многие авторы теоретически и экспериментально изучали явления рассеяния и поглощения света при взаимодействии света с различными средами, поэтому для подробного описания заинтересованный читатель может обратиться к ранее упомянутым источникам. В этом разделе мы представляем два основных подхода: (i) для отдельных частиц (сфер), размер которых значительно меньше длины волны падающего света, и (ii) для частиц, размер которых сравним или больше длины волны падающего света. Поскольку соотношения между интенсивностью рассеяния и свойствами частиц в этих двух случаях различны, коэффициент рассеяния β_r можно

$$\beta_r = \beta_M + \beta_R \quad (7.1)$$

где β_M соответствует частицам, размер которых сравним или больше длины волны падающего света (рассеяние Ми), а β_R соответствует частицам, размер которых меньше длины волны падающего света (рассеяние Рэлея). Обе компоненты зависят от оптических и геометрических параметров частиц, угла рассеяния, концентрации и длины волны падающего света.

Для малых сферических частиц ($a < \lambda$), когда падающий свет линейно поляризован и концентрация частиц не слишком велика (многokrатным рассеянием можно пренебречь) – в случае рэлеевского рассеяния – коэффициент рассеяния будет [36]

$$\beta_R = \frac{8\pi^4 a^6 N}{\lambda^4} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (7.2)$$

где λ — длина волны света, a — радиус, N — концентрация, n — показатель преломления частицы, θ — угол рассеяния. Как мы видим, в этом случае интенсивность рассеяния пропорциональна шестой степени радиуса частицы и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны. Молекулярное рассеяние света в атмосфере (возникающее из-за оптической неоднородности, вызванной флуктуацией показателя преломления из-за стохастического движения молекул) также может быть описано этим типом рассеяния, где более короткие длины волн рассеиваются гораздо сильнее (что объясняет голубой цвет неба). Расчеты показывают, что β_R зависит от длины волны: в диапазоне $0,6 < \lambda < 1,0$ мкм β_R изменяется на один порядок величины, а в диапазоне $1,0 < \lambda < 10$ мкм — почти на четыре порядка.

Когда размер частиц не слишком велик и не слишком мал по сравнению с длиной волны света, для точного прогнозирования рассеяния необходимо использовать теорию рассеяния Ми. Эта теория представляет собой точное решение уравнения Максвелла для рассеивающих сфер с комплексным показателем преломления. Мы представляем здесь лишь основные положения и окончательный результат этой теории – полный вывод можно найти в монографии ван де Хюльста [10]. В случае рассеяния Ми рассеянный свет зависит от поляризации, и мы обозначаем их как $S_1(\theta)$ и $S_2(\theta)$.

Нормировка производится относительно амплитуды падающего на поперечное сечение частицы (сферы).

Согласно теории рассеяния Ми

$$\begin{aligned} S_1(\theta) &= \sum_{m=1}^{2M+1} \frac{1}{m(m+1)} [a_m \pi m(\cos \theta) + b_m \tau m(\cos \theta)] \\ S_2(\theta) &= \sum_{m=1}^{2M+1} \frac{1}{m(m+1)} [b_m \pi m(\cos \theta) + a_m \tau m(\cos \theta)] \end{aligned} \quad (7.3)$$

где

$$\begin{aligned} \pi m(\cos \theta) &= \sin \theta \, P_m^1(\cos \theta) \\ \tau m(\cos \theta) &= d \, \theta \, P_m^1(\cos \theta) \end{aligned}$$

P_m^1 — ассоциированный полином Лежандра, а коэффициенты a_m и b_m заданы к

$$\begin{aligned} a_m &= \frac{\psi_m(n\hat{x})\psi_m(x) - n\hat{\psi}_m(n\hat{x})\psi_m(x)}{\psi_m(n\hat{x})\xi_m(x) - n\hat{\psi}_m(n\hat{x})\xi_m(x)} \\ b_m &= \frac{n\hat{\psi}_m(n\hat{x})\psi_m(x) - \psi_m(n\hat{x})\psi_m(x)}{n\hat{\psi}_m(n\hat{x})\xi_m(x) - \psi_m(n\hat{x})\xi_m(x)} \end{aligned} \quad (7.4)$$

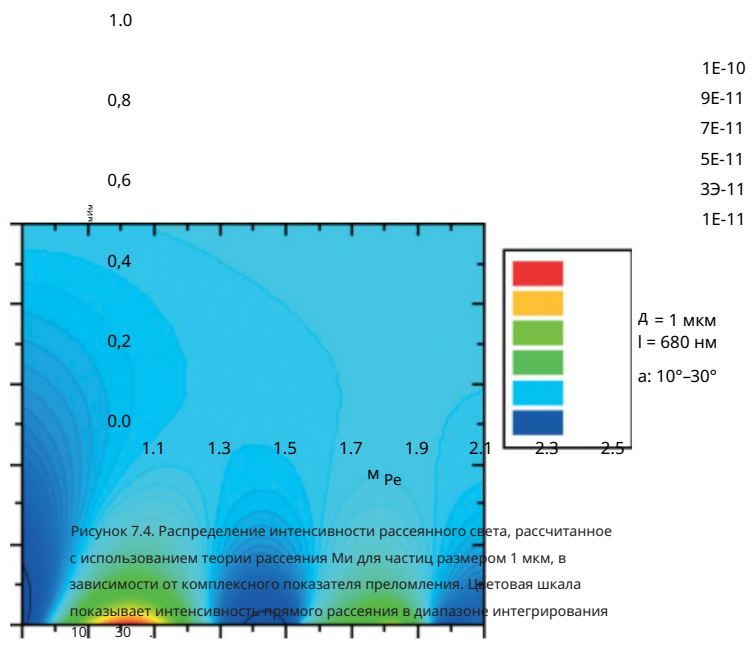
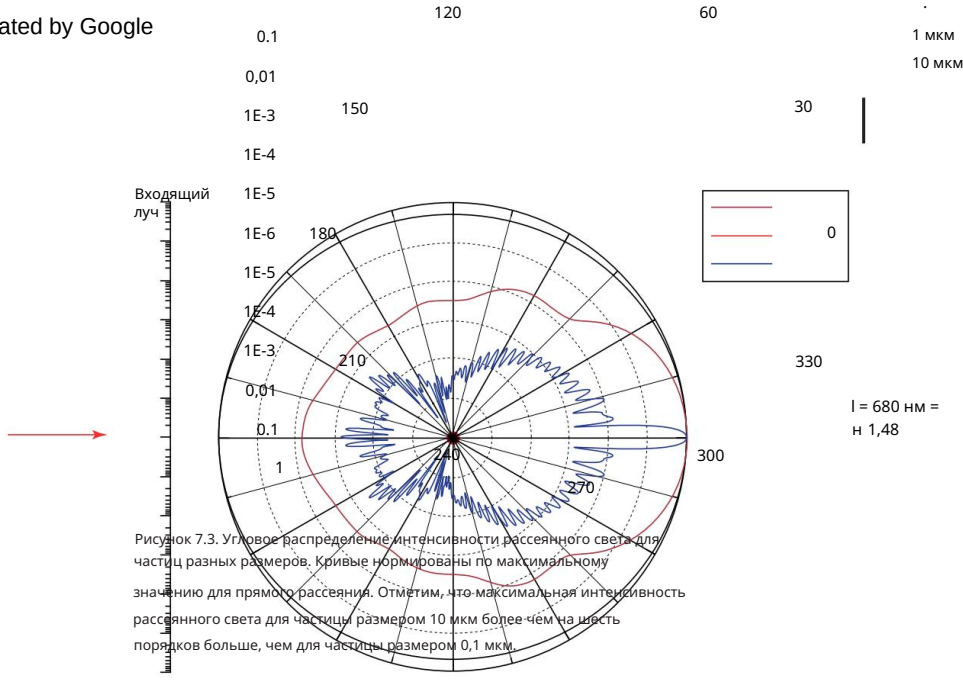
где

$$\begin{aligned} \psi_m(x) &= \pi x/2 J_{m+1/2}(x), \quad \xi_m(x) = \pi x/2 J_{m+1/2}(x) + (-1)^m j_{m-1/2}(x) \\ x &= ka = \frac{2\pi a}{\lambda} \end{aligned}$$

В этих уравнениях a_m и b_m – коэффициенты, характеризующие геометрические и оптические параметры рассеивающей частицы, πm и τm описывают угловую зависимость рассеянного света, ξm и ψm – функции Риккати-Бесселя, J_m – функции Бесселя, a – радиус сферы (частицы), x – размерный параметр – отношение длины окружности сферы к длине волны. Как видим, в данном случае коэффициент рассеяния состоит из двух компонент – одна связана с геометрическими и оптическими параметрами частиц, а другая описывает угловое распределение рассеянного света (см. рисунок 7.3).

В случае полидисперсной смеси частиц преобладает рассеяние на более крупных частицах (рассеяние Ми). При этом зависимость от длины волны не столь сильна, как в случае более мелких частиц.

Как следует из теории рассеяния Ми, интенсивность рассеянного света также зависит от комплексного показателя преломления. Эта зависимость особенно важна в оптических методах измерения аэрозолей, таких как оптическая оценка размеров частиц, поскольку обычно мы пытаемся определить распределение размеров смеси, содержащей частицы с различным показателем преломления. Зависимость интенсивности показана на рисунке 7.4 для



Если падающий свет когерентен и монохроматичен (например, лазерный луч), то при наличии соответствующего детектора, работающего в режиме счёта фотонов, можно наблюдать зависящие от времени флуктуации интенсивности рассеянного света (динамическое рассеяние света). Эти флуктуации возникают вследствие того, что частицы достаточно малы, чтобы совершать хаотическое тепловое движение (броуновское движение), и, следовательно, расстояние между ними постоянно меняется. Конструктивная и деструктивная интерференция света, рассеянного соседними частицами, приводит к флуктуациям интенсивности на детекторе, которые, будучи обусловлены движением частиц, содержат информацию об этом движении. Таким образом, анализ временной зависимости флуктуации интенсивности позволяет определить коэффициент диффузии частиц, из которого, используя уравнение Стокса-Эйнштейна и зная вязкость среды, можно рассчитать гидродинамический радиус или диаметр частиц. Совместно с Фабелински мы измерили такую временную зависимость флуктуации интенсивности, используя методы фотонной корреляции и специальные малошумящие фотоумножители для счёта фотонов [49, 44, 51]. С помощью этого оборудования мы измерили автокорреляционную функцию интенсивности, которую можно описать как ансамблевое среднее значение произведения сигнала на его задержанную версию как функцию времени задержки. В данном случае сигнал представляет собой число фотонов, зарегистрированных за один интервал дискретизации. При коротких задержках корреляция высока, и со временем, по мере диффузии частиц, она уменьшается до нуля, а экспоненциальное убывание корреляционной функции характерно для коэффициента диффузии частиц. Данные обычно собираются в диапазоне задержек от 100 нс до нескольких секунд, в зависимости от размера частиц и вязкости среды. Анализ автокорреляционной функции в терминах распределения частиц по размерам выполняется путём численной подгонки данных под расчёты, основанные на предполагаемых распределениях. Для полностью монодисперсного образца характерна одноэкспоненциальная зависимость, подгонка которой под расчётное распределение частиц по размерам относительно проста. На практике полидисперсные образцы дают ряд экспоненциальных зависимостей, и для процесса подгонки было разработано несколько довольно сложных схем. Один из наиболее распространённых сегодня методов известен как метод наименьших квадратов с неотрицательными ограничениями (NNLS). Некоторые программы для корреляции, например, программа Brookhaven Correlator, включают этот метод наряду с другими подходами к решению этой проблемы.

Распределение размеров частиц можно рассчитать либо предполагая некую стандартную форму, например, логарифмически нормальное, либо без каких-либо подобных предположений. В последнем случае, с определёнными ограничениями, становится возможным характеризовать многомодальные или асимметричные распределения. Диапазон размеров, для которого подходит динамическое рассеяние света, обычно составляет субмикронметры, с некоторой возможностью работать с частицами диаметром до нескольких микронметров. Нижний предел размера частиц зависит от рассеивающих свойств рассматриваемых частиц (относительного показателя преломления частицы и среды), интенсивности падающего света (мощности и длины волны лазера) и конфигурации детектора и оптики.

Динамическое рассеяние света, также известное как квазиупругое рассеяние света (QELS) и фотонная корреляционная спектроскопия (PCS), особенно подходит для определения

7.4

Классификация оптических приборов для измерения частиц

Оптические приборы для измерения частиц можно дополнительно классифицировать в зависимости от того, содержит ли зона измерения одну или несколько частиц одновременно. Сначала будут рассмотрены многочастичные приборы, а затем приборы прямого считывания показаний, основанные на рассеянии света в одиночку.

7.4.1

Многочастичные инструменты

Фотометры рассеяния света представляют собой приборы с многочастичной зоной обнаружения, в которых свет, рассеянный частицами в зоне обнаружения, падает на детектор вне оптической оси. По мере увеличения числа частиц увеличивается количество света, достигающего детектора. Угловая диаграмма рассеяния от сферы является сложной функцией диаметра частицы, показателя преломления и длины волны. Фотометры прямого рассеяния, использующие лазерный источник света и оптику, аналогичную микроскопии темного поля, производятся серийно. Узкий конус света сходится на облаке аэрозоля, но затемнённая диафрагма препятствует его прямому попаданию на фотодетектор; на детектор попадает только свет, рассеянный в направлении, близком к прямому. Показания этих приборов измеряются по массовой или числовой концентрации, но калибровка может меняться в зависимости от состава и распределения размеров измеряемых частиц [52].

В интегрирующих нефелометрах частицы освещаются в длинном измерительном объёме, и рассеянный свет достигает детектора под углом примерно от 8 до 170° от оси. Это упрощает сложную зависимость углового рассеяния, суммируя рассеяние практически по всему диапазону углов. В некоторых случаях было показано, что рассеяние хорошо коррелирует с концентрацией массы в атмосфере. При использовании нефелометров в среде с сажевыми частицами следует проявлять осторожность, поскольку рассеяние будет ослаблено из-за поглощения света. В этом случае концентрация частиц будет ниже ожидаемой [52, 53].

Многочастичный светорассеивающий прибор, использующий для сбора рассеянного света с большой длиной пути, называется лидаром (Light Detection and Rangeing) [54]. Используется мощный импульсный лазер, а временной анализ рассеянного света позволяет определить пространственное распределение частиц. Этот тип приборов использовался для картирования непрозрачности дымового шлейфа вблизи дымовой трубы. Если распределение размеров и состав частиц неизвестны, можно провести только качественное сравнение концентрации аэрозоля в различных местах.

Другой метод, аналогичный рассеянию, — это метод лазерной дифракции. Это многочастичный метод, который можно использовать только для измерения распределения частиц по размерам аэрозольных или гидрозолевых частиц; концентрацию частиц невозможно измерить.

Эталометр используется для измерения концентрации взвешенных углеродсодержащих частиц, включая аэрозольную черную сажу (ЧС) или элементарный углерод (ЭУ). Эталометр использует непрерывную фильтрацию и оптическое пропускание для измерения концентрации ЧС практически в реальном времени. Эталометры разработаны для ряда специальных применений и измеряют поглощение на различных длинах волн. Компания Magee Scientific Inc. выпускает двухволновую версию (880 и 370 нм) для измерения ароматических органических соединений, таких как табачный дым, свежие выхлопные газы дизельных двигателей и древесный дым, а также семиволновые эталометры, работающие в диапазоне 370–950 нм, для изучения оптических свойств атмосферы, переноса радиоактивных

7.4.2

Одночастичные инструменты

Счётчики частиц, основанные на рассеянии света, оптические счётчики частиц (ОСЧ) или спектрометры используют малый объём измерения, измеряемый либо сфокусированной лампой накаливания, либо лазерным источником. В таких приборах важно избегать ошибок совпадений, возникающих при наличии более чем одной частицы в объёме измерения. Производитель прибора указывает максимально допустимую концентрацию частиц. Как правило, коммерческие приборы измеряют концентрацию до 106 частиц на литр. При превышении этого предела концентрации обычно используется разбавление образца, что снижает точность определения. Диапазон диаметров частиц, с которыми могут работать приборы с одиночными частицами, составляет 0,3–10 мкм.

ОПС нашли широкое применение, сначала для мониторинга чистых помещений, а в последнее время — в исследованиях загрязнения воздуха в населенных пунктах и промышленной гигиены. Был создан ряд лабораторных приборов, использующих метод рассеяния отдельных частиц. Критический обзор таких приборов представлен Чижье и Стюартом [56]. Принцип, используемый в этих приборах, вероятно, будет использован в следующем поколении коммерческих счётчиков частиц.

Счётчики ядер конденсации (СЧК) используются для измерения общей концентрации частиц в воздухе размером значительно меньше 0,5 мкм, которые невозможно обнаружить непосредственно методом рассеяния света. Принцип действия этих приборов основан на принципе адиабатического расширения или охлаждения в камере, насыщенной парами. Пар конденсируется на ядрах, и частицы достигают определяемого конечного диаметра. Затем их количество подсчитывается методом рассеяния света. Прибор измеряет общую концентрацию ядер, поскольку конечный размер частиц практически не зависит от количества присутствующих ядер. В настоящее время используются три типа приборов. Первый — ручной, в котором однократное расширение происходит в камере, насыщенной водяным паром. Во втором типе расширения происходят циклически, два раза в секунду, в меньшей камере, насыщенной водяным паром. Разработан третий тип, в котором частицы непрерывно проходят через спиртовую камеру и растут при охлаждении [57].

В вышеперечисленных приборах для получения информации непосредственно измеряется взаимодействие света с частицей (или частицами). Движение частицы не имеет знач

Изучение. В аэродинамических счётчиках частиц аэродинамический диаметр частицы можно измерить, определив её скорость в ускоряющемся потоке, измеряя время пролёта частицы между двумя точками в области ускорения после аэродинамической фокусировки соплом. Коммерчески доступные приборы разработаны для аэрозолей в диапазоне 0,5–10 мкм. Преимущество этого метода заключается в том, что он не зависит от оптических свойств частиц, при условии, что рассеянный свет может быть обнаружен [58–67].

Изучение рассеяния света и разработка приборов для его измерения, особенно счётчиков и измерителей частиц, в последние два-три десятилетия были обусловлены расширением рынка технологий для чистых помещений. В конце 1960-х – начале 1970-х годов было создано несколько крупных фирм по производству фотополимерных центров (ОПЦ) и измерителей, в основном в США (TSI, Hiac-Royco, Climet, Met-One, Amherst, Particle Measuring Systems), Англии (Malvern) и Германии (Polytec, Topas и другие).

В конце 1980-х годов рынок приборов для измерения рассеяния света расширился, как и число компаний. Одновременно увеличилось число технологий, требующих приборов для мониторинга чистых помещений – теперь технологии чистых помещений используются не только в микроэлектронике, но и в фармакологии, медицине, фотохимической промышленности, в ряде отраслей упаковочной промышленности, в лакокрасочной промышленности, в производстве точной механики и оптики, в производстве фильтров и т. д. Что касается предприятий, то производство оборудования для мониторинга чистых помещений увеличилось примерно до 30, но влияние старых компаний, имеющих широкую сервисную сеть, по-прежнему сильно.

Другая область применения счётчиков и измерителей размеров частиц, основанных на рассеянии света, — это область измерения высокой концентрации частиц, например, контроль качества воздуха в промышленности, мониторинг окружающей среды, токсикология, тестирование аэрозолей, контроль состояния здоровья и т. д. Для этих целей компаниями Amherst, TSI, Topas, Grimm, Technoorg и другими был разработан ряд приборов.

Подробный анализ более 20 приборов, выпускаемых 15 производителями, представлен в разделе 7.8, где описаны основные параметры и сравнение различных приборов, имеющихся в продаже.

В следующих разделах мы опишем некоторые счетчики частиц в воздухе и жидкости, разработанные различными авторами и группами.

7.5

Разработка счетчиков и измерителей размеров частиц в воздухе и жидкости

Счётчики частиц в воздухе и жидкости основаны на одном и том же принципе: подсчёт и измерение размера частиц (по одной) при их прохождении через освещаемый измерительный объём. Для определения концентрации одновременно измеряется расход (анализируемый объём). Главное отличие

воздух или газы, поэтому нижний предел размера обычно выше.

Различные геометрии детектирования света, применяемые в различных счётчиках частиц, приводят к широкому спектру конструкций приборов. Поскольку зависимость интенсивности рассеянного света от показателя преломления частиц менее выражена вблизи угла рассеяния 90° , в большинстве счётчиков частиц, используемых в воздухе, используется геометрия перпендикулярного рассеяния.

В некоторых счётчиках частиц, например, в двухволновом оптическом спектрометре частиц (DWOPS), описанном в разделе 7.7, возможно одновременное измерение и некоторых других параметров (в DWOPS — комплексного показателя преломления).

В счётчиках частиц Tora используется специальная геометрия отбора проб и детектирования, обеспечивающая измерение очень высоких концентраций. Некоторые счётчики частиц оснащены дополнительными модульными блоками для измерения определённых аэрозолей — например, счётчики частиц Grimm оснащены модульным блоком для измерения полиароматических углеводородов или наночастиц, который можно подключать к различным приборам Grimm.

Разработаны специальные типы жидкостных счётчиков частиц для фармакологических и гематологических исследований. Эти приборы обычно предназначены для измерения концентрации особых частиц, например, концентрации эритроцитов и лейкоцитов в крови (Diatron Ltd), для измерения концентрации аэрозольных лекарственных препаратов и т.д. скоро.

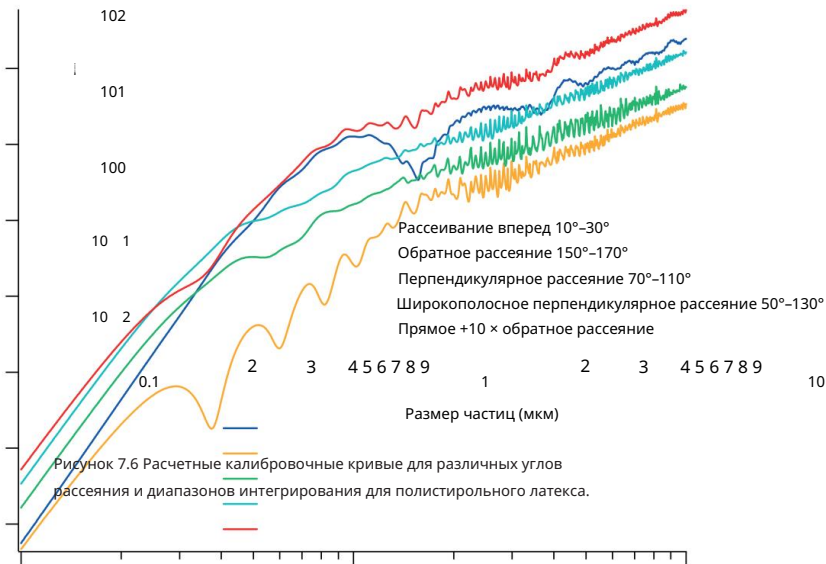
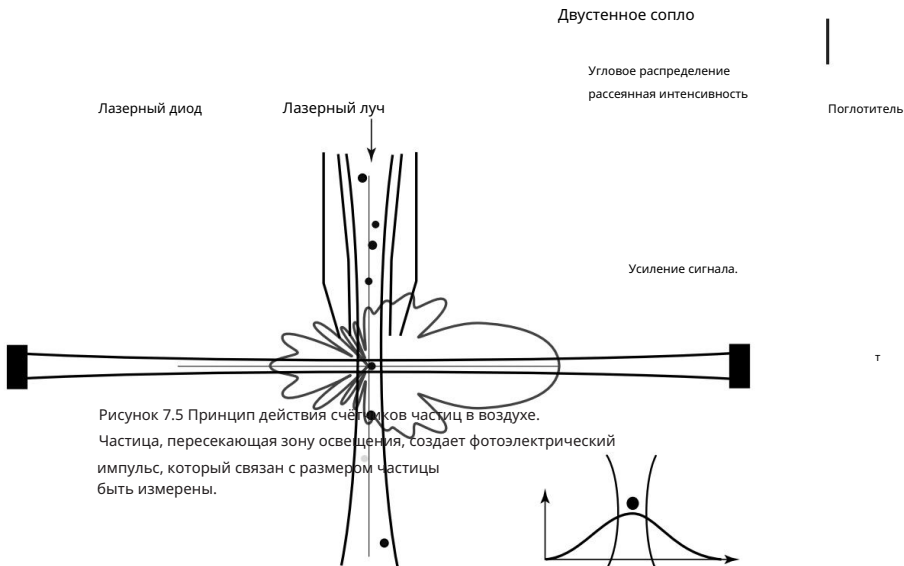
7.5.1

Разработка счетчиков частиц в воздухе

Принцип действия счётчиков частиц в воздухе показан на рисунке 7.5. Контролируемый аэрозоль пропускается через освещённую зону и рассеивает свет лазерного луча во всех направлениях. Часть этого рассеянного света под определённым углом приёма улавливается оптической системой детектора. Амплитуда фотоэлектрического сигнала, генерируемого на детекторе частиц, пересекающей освещённую зону, сравнивается со стандартной калибровочной кривой, полученной для набора известных частиц.

Калибровочные кривые, рассчитанные с использованием теории рассеяния Ми для различных углов рассеяния и интегрирования, представлены на рисунке 7.6. Как видно, особенно в случае прямого и обратного рассеяния, соотношение между размером и интенсивностью рассеяния в определённых диапазонах размеров неоднородно: длиннопериодные осцилляции при обратном рассеянии выражены в диапазоне 0,4–1 мкм, а при прямом рассеянии — в диапазоне 1–3 мкм. В случае перпендикулярного рассеяния более короткопериодные осцилляции выражены в диапазоне 2–5 мкм, но если измерять распределение по размерам, эта геометрия ещё лучше. В этом случае зависимость от показателя преломления частиц также менее выражена.

Для дальнейшего анализа мы также построили графики расчётов комбинации прямого и обратного рассеяния, которые мы применили на нашем новом анализаторе аэрозолей, описанном в разделе 7.7. Этот прибор способен измерять не только размер

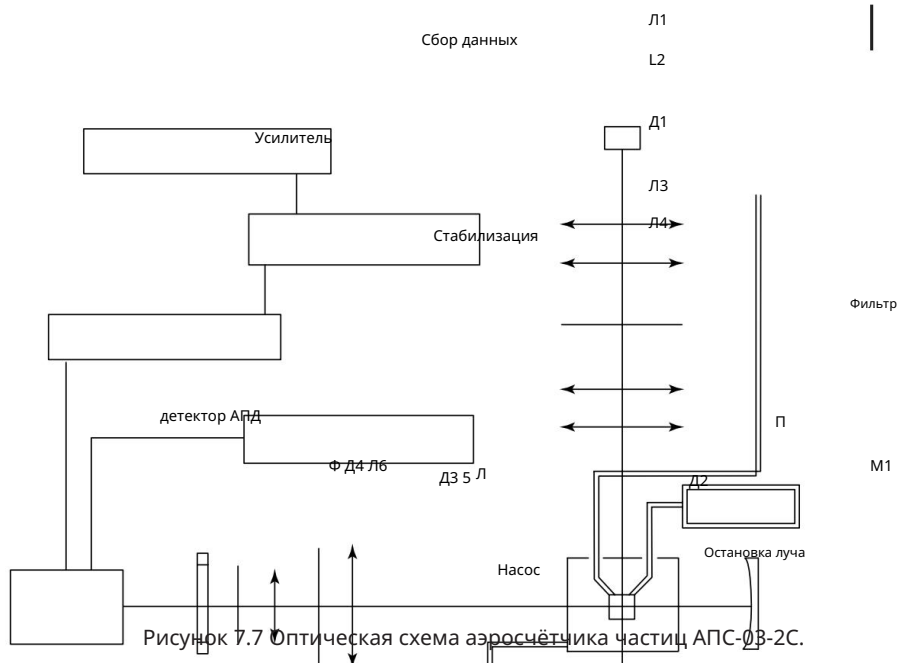


Предыдущие исследования измерения распределения размеров частиц в аэродинамических измерителях размера частиц [59, 60, 68] показали, что приборы, работающие посредством измерения скорости каждой отдельной частицы в набегающем потоке аэрозоля, ускоренном через сопло с отверстием, занижают аэродинамический диаметр в среднем на 25% [61, 62], даже в случае частиц правильной формы, не имеющих сферической формы. Причина такого занижения заключается в том, что эти приборы работают в условиях ультростоксовского течения (в зоне измерения частицы с аэродинамическим диаметром более 1 мкм имеют число Рейнольдса больше 1 [63]). Аналогичные эффекты получаются и при измерении капель жидкости размером более нескольких микрометров, поскольку жидкие сферы искажаются при прохождении области сильного ускорения в коническом сопле [64, 65]. Согласно [66, 69], результаты измерений зависят от плотности частиц даже в случае сферических частиц. Эти же приборы переоценивают размер частиц, плотность которых значительно превышает единицу. В связи с этим некоторые производители ввели в программное обеспечение функцию коррекции отклонений плотности частиц [67]. Дополнительная проблема заключается в том, что калибровочные кривые, полученные при пониженном давлении окружающей среды, отличаются от данных производителя, что указывает на необходимость повторной калибровки прибора при возникновении условий, отличных от стандартных [70].

Здесь мы описываем конструкцию светорассеивающего воздушного счетчика частиц, который отличается от известных ОРС, которые имеют геометрию рассеяния вперед и нижний предел регистрации 0,5 мкм [71], от счетчиков частиц, которые имеют нижний предел регистрации 0,1–0,3 мкм, имеющими большой недостаток, заключающийся в размещении камеры отбора проб внутри лазерного резонатора и пропускании частиц через открытый резонатор лазера [72–74], и от счетчиков частиц, в которых рассеянный свет собирается двумя эллиптическими зеркалами [75].

В данном устройстве подсветка и детектирование света осуществляются вне лазерного резонатора, а постоянная стабилизация фотодетектора сочетается с аэродинамической фокусировкой исследуемого аэрозольного потока. Предел обнаружения системы по размерам не изменяется и остаётся низким (0,2 мкм).

Оптическая схема нашего прибора показана на рисунке 7.7. Свет от лазера падает на систему фокусирующих линз L1 – L4 и диафрагму D1. Соответствующий диаметр и положение светового пятна внутри герметичной оптической камеры достигаются тонкой настройкой линзы L3. Контролируемый воздух прогоняется через вертикальное сопло, которое расположено в точке Р перпендикулярно плоскости рисунка. Кривизна зеркала M1 точно соответствует расхождению пучка, поэтому луч отражается сам в себя. Таким образом, свет, рассеянный против направления детектирования, отражается обратно к детектору. Благодаря такому расположению собираемая интенсивность света увеличивается примерно в два раза. Более того, таким образом оптическая система может быть легко настроена. Диафрагма D2 очень важна, так как она уменьшает количество света, рассеянного оптическими элементами и механическими частями системы.



Собирающая оптика состоит из линз L5 и L6 и диафрагм D3 и D4. Измерительный объём размером приблизительно $400 \times 500 \times 500$ мкм³ виден собирающей оптикой под углом 60°. Этот относительно большой собирающий угол позволяет интегрировать колебания интенсивности света, рассеянного крупными частицами, что особенно важно в случае геометрии рассеяния под углом 90°. Идеальная юстировка зеркала M1 достигалась путём мониторинга сигнала фотоумножителя при прохождении отдельных частиц через измерительный объём.

Испытуемый воздух прокачивается через оптическую камеру высокопроизводительным диафрагменным насосом. Аэродинамическая фокусировка исследуемого воздуха осуществляется двухстенным конфокальным соплом. Воздух поступает во внутреннее входное отверстие сопла; поток чистого воздуха (после прохождения фильтра с нулевым счётом) выходит через внешнее входное отверстие, окружая исследуемый воздух и ускоряя его. Внутри внешнего входного отверстия внутренний воздух может быть герметично отрегулирован таким образом, чтобы быть совмещённым с первым по вертикали. После выбора соответствующих условий давления и параметров аэродинамической фокусировки положение и диаметр сужения потока исследуемого воздуха согласуются с оптическим лучом.

В данной системе фотоумножитель постоянно стабилизирован для получения стандартного выходного сигнала в ответ на стандартный оптический входной сигнал.

эквивалентна свету, рассеянному самыми крупными частицами. Эта частота вычитается из подсчитанного числа частиц в соответствующем диапазоне размеров. В систему встроен стабилизатор, компенсирующий флуктуации фотоумножителя путем управления его анодно-катодным напряжением через цепь обратной связи. Свет, рассеянный измеряемыми частицами, фильтруется узкополосным фильтром F, настроенным на длину волны лазерного излучения.

Диапазоны размеров были выбраны в соответствии со стандартами для измерений распределения размеров частиц. Нижний предел первого диапазона размеров составляет 0,3 мкм, однако предел обнаружения составляет 0,2 мкм. Система обработки данных, управляемая компьютером, обеспечивает настройку параметров измерения, управление процессом измерения и отображение измеренных данных в нескольких режимах. Соединение между оптомеханической частью и управляющим компьютером осуществляется по стандартному интерфейсу RS-232 или USB со скоростью 9600 бод, что позволяет использовать любой IBM-совместимый компьютер. С помощью ПК можно задать количество циклов измерения, продолжительность одного цикла, уровни срабатывания сигнализации для каждого диапазона размеров.

Калибровочные измерения проводились с использованием аэрозольного генератора PG 100 Pacific Instruments с полистирольным латексом от Particle Measuring Systems Inc. и Dow Chemical Inc. Эти калибровочные частицы имеют низкое стандартное отклонение (от 0,7% до небольшого процента) диаметра [76]. На первом этапе калибровки для лучшего разрешения распределение амплитуд импульсов фотоумножителя, соответствующих определенному размеру калибровочных частиц, анализировалось многоканальным анализатором Norland 5500 [77]. Типичное распределение для моодисперсного калибровочного латекса размером 1,1 мкм показывает два максимума. Подобные эффекты наблюдались также Пинником в счетчиках рассеяния света типа Кноллеберга [78].

Это явление связано с коагуляцией [79], поэтому второй максимум соответствует двойной группировке аэрозольных частиц.

В данном устройстве основным источником конечной ширины линии разрешения по размеру является неравномерность интенсивности освещающего света в оптической камере. Наилучшим приближением для неё является гауссова форма. Статистика регистрации света фотоумножителем в данном случае играет второстепенную роль. Если принять правило, согласно которому интегральная интенсивность рассеянного света пропорциональна поверхности частицы [80, 81], то, исходя из этого распределения, можно предположить, что полная ширина распределения на полувысоте равна четверти диаметра частицы. Благодаря этому существующее число предельных размеров (0,3, 0,5, 1,0, 3, 5, 10 мкм) может быть как минимум

Основной причиной, ограничивающей концентрацию измеряемого аэрозоля, является скопление частиц в измерительном объеме. Это приводит к неверному определению размера и количества частиц. Если предположить, что интервал между моментами прибытия двух частиц подчиняется закону Пуассона, то простой расчёт позволяет сделать вывод, что для 92%-ной уверенности в том, что две частицы не попадут в освещённую область одновременно, интервал между ними должен быть в 10 раз больше. Однако для этого требуется, чтобы средний интервал между моментами прибытия превышал 25 мкс. Расход данного прибора составляет около 3 л/мин. Это означает, что можно измерять концентрации частиц до $0,8 \times 10^7$ частиц на литр.



Рисунок 7.8 Счетчики частиц в воздухе АПК-03-20 и АПК-01-02 производства Technoorg, Венгрия

точностью более 10%. Этот относительно высокий предел концентрации позволяет применять его для измерения чистоты помещений, но и в сильно загрязнённых помещениях, где концентрация частиц превышает допустимую, возникает проблема. При оптических измерениях размера частиц, основанных на анализе рассеянного света, наши измерения распределения размеров также содержат ошибки, связанные с формой и неравенством показателей преломления частиц. Анализ подобных ошибок представлен в [82].

На рисунке 7.8 представлены фотографии описанного и аналогичного счётчика частиц в воздухе (оба производства ООО «Техноорг-Линда»). В последние годы этот прибор применялся для мониторинга чистых помещений [83–85], испытаний различных типов фильтрующего оборудования (ламинарных боксов, климатических и воздухоочистных систем в операционных, высокотехнологичных лабораториях), контроля гранулометрического состава и концентрации частиц в ингаляционных камерах для токсикологических

Измерение концентрации городских аэрозолей в Будапеште. Этот прибор также применялся для мониторинга качества воздуха на промышленных предприятиях Венгрии – фотохимическом заводе Forte (Вак), фармацевтической фабрике Chinoi (Будапешт), фармацевтической фабрике Parma и заводе Viscosa (Ньергешуйфалу) – а также в операционных нескольких больниц [86–98].

7.5.2

Разработка жидкостных счетчиков частиц

Счетчик частиц жидкостного типа LPC-1-200 предназначен для измерения распределения размеров и концентрации частиц, взвешенных в различных жидкостях, вязкость которых составляет примерно от 0 до 100 Па. Этот счетчик частиц может использоваться для проверки чистоты исходных растворов в различных областях: фармакологии, гематологии, биологии, токсикологии, здравоохранении, жидкостях полупроводниковых процессов, гидравлических жидкостях, контроле окружающей среды, фотохимической промышленности, нефтеперерабатывающей промышленности, контроле просеивания и эффективности очистки и т. д. [99–101].

Оптическая схема измерительной камеры представлена на рисунке 7.9. Принцип измерения распределения размеров и концентрации взвешенных в жидкости частиц основан на рассеянии или экстинкции света (теоретический подход основан на теории рассеяния Ми). Однако, поскольку распределение скоростей частиц в ламинарном потоке жидкости достаточно равномерно, для определения размера исследуемых частиц (в определённом диапазоне размеров и для узкой пластинчатой области равномерного освещения), помимо измерения амплитуды импульса, можно использовать длительность импульса оптического сигнала (рисунок 7.10), соответствующую потоку одиночной частицы через освещённую зону. Преимущество этого метода заключается в том, что при измерении оптического сигнала по экстинкции падающего света исследуемыми частицами полученное таким образом распределение размеров меньше зависит от показателя преломления исследуемых частиц, чем в случае геометрии рассеяния под углом 90° , используемой в воздушном счётчике частиц. Более того, если диапазон размеров превышает несколько микрометров, то из-за хорошего разрешения измерения временного интервала в микросекундном или миллисекундном диапазоне метод может иметь более высокое разрешение, чем метод, основанный на обычно используемых измерениях высоты импульса.

На рис. 7.11 представлены фотографии описанного и аналогичного жидкостного счётчика частиц (оба производства компании «Техноорг-Линда»). В LPC-1-200 интегрированы методы, основанные на измерении амплитуды и длительности импульсов с использованием системы обработки сигналов, состоящей из 64-канального амплитудного анализатора с логарифмическим предусилителем для анализа амплитуды импульсов и системы более высокого разрешения, состоящей из 128-канального амплитудного анализатора для измерения длительности импульсов.

Испытуемая жидкость прокачивается через небольшую освещённую зону высокопроизводительным перистальтическим насосом с шаговым двигателем, управляемым компьютером. Частота вращения насоса регулируется в широком диапазоне в зависимости от

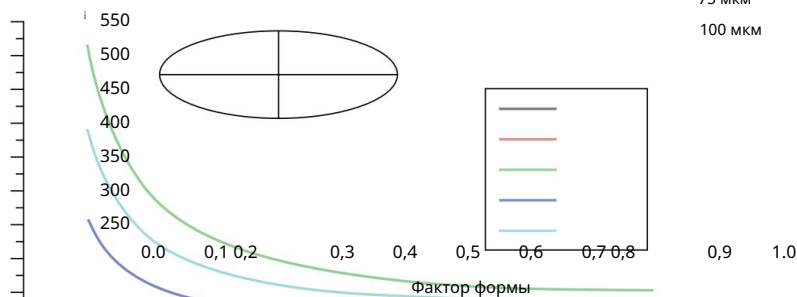
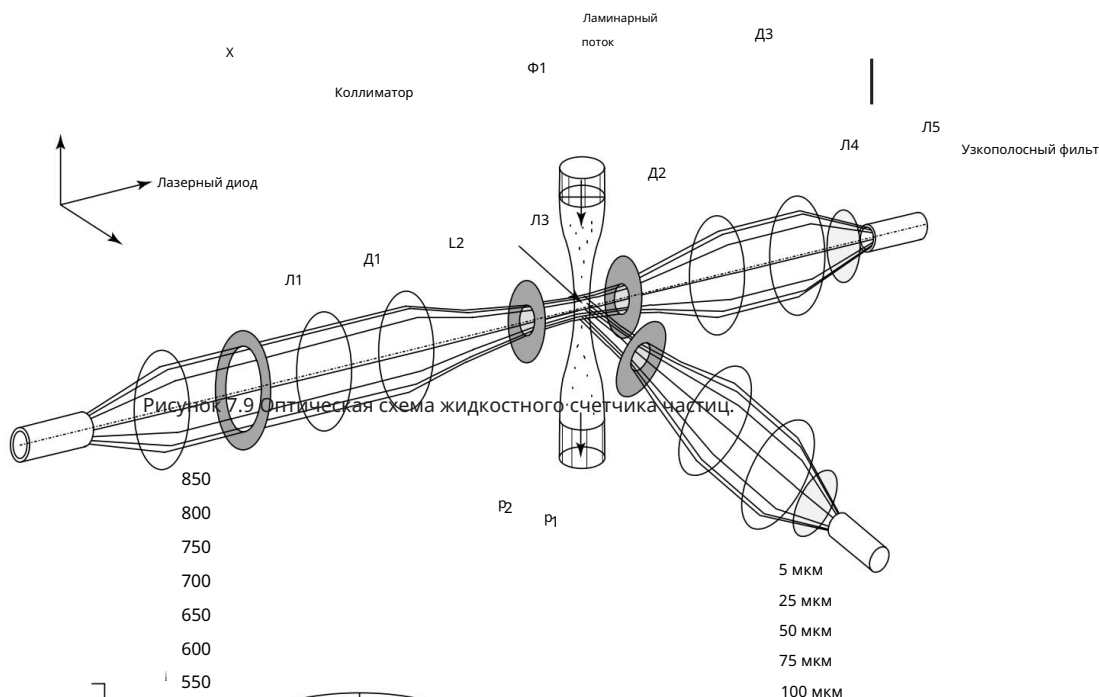
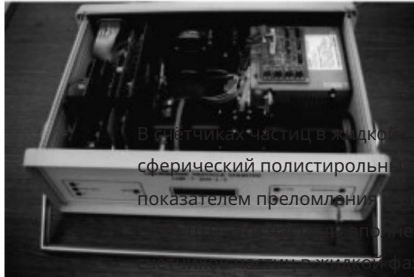
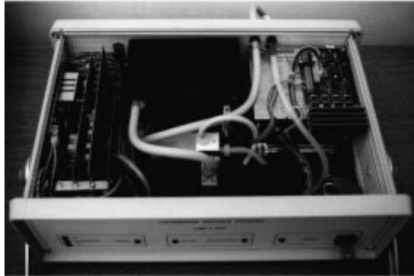


Рисунок 7.10 Жидкостные счетчики частиц Technoorg, Венгрия.

вязкость и объём исследуемой жидкости. Также измеряется контролируемый расход жидкости, что позволяет определить не только распределение частиц по размерам, но и концентрацию отдельных частиц. Интенсивность света подсветки в начале измерения автоматически подстраивается под прозрачность исследуемой жидкости и контролируется в процессе измерения. Расход жидкости также непрерывно контролируется и стабилизируется на заданном уровне.

Калибровка ОФП играет всё более важную роль в подтверждении достоверности измерений распределения размеров и концентрации взвешенных частиц, поскольку калибровка зависит не только от стандартного отклонения размера калибровочных частиц, но и от их оптических свойств.



В калибровке частиц в жидкой фазе обычно используется монодисперсный или полидисперсный сферический полистирольный латекс с известным распределением размеров, известным показателем преломления, известным внешним видом, подтвержденным электронной микроскопией. Они подходят для калибровки счётчиков частиц в воздухе, но для жидкой фазы, работающих в диапазоне размеров свыше 100 мкм,

существуют три дополнительные проблемы. В жидкостях коагуляция частиц полистирола не только в дублеты, но и в триплеты и мультиплеты, вероятно, будет более существенной; а верхний предел размера может превышать размеры коммерчески доступного полистирольного латекса. Третья проблема заключается в том, что стандартное отклонение более крупных частиц полистирола значительно больше, чем у более мелких. В некоторых случаях калибровка в этом диапазоне осуществляется путём аппроксимации калибровочной кривой, но, очевидно, это не так точно. Таким образом, необходим новый тип калибровочных частиц. Мы использовали металлические сферы, полученные ультразвуковым испарением из жидкого металлического расплава, имеющего низкий коэффициент коагуляции. Стандартное отклонение размера таких частиц составляет несколько процентов. Чтобы предотвратить осаждение

Измерение распределения размеров вплоть до такого диапазона важно, например, при тестировании фармакологических ингредиентов, полученных путём измельчения твёрдых природных веществ, эмульгированных в исходной жидкости. Компьютерная система обработки данных обеспечивает настройку параметров измерения, контроль процесса измерения, отображение измеренных данных и их хранение.

С помощью ПК мы можем задать количество циклов измерения, длительность одного цикла, уровни сигнализации для каждого диапазона размеров и т. д.

7.6

Новые методы определения электрического заряда и плотности частиц

После разработки различных воздушных и жидкостных счетчиков частиц была предложена возможность расширения лазерного метода измерения размеров аэрозолей для получения распределения размеров частиц и заряда [103]. Эта возможность может быть реализована путем использования электрического поля, перпендикулярного как аэрозольной струе, так и лазерному лучу. Отклонение заряженных частиц в электрическом поле приводит к изменению интенсивности рассеянных световых импульсов из-за неоднородного поперечного распределения интенсивности лазерного луча. Распределение аэрозольных частиц по амплитудам рассеяния измеряется при нескольких значениях напряженности поля. Полученный таким образом набор распределений может быть преобразован в двумерное распределение размеров и заряда. Предположим, что сфокусированная воздушная струя, содержащая аэрозольные частицы, пересекает лазерный луч. Если к пластинам конденсатора приложить напряжение, заряженные аэрозольные частицы будут отклоняться от своей первоначальной траектории.

Амплитуда рассеянного светового импульса, обнаруженного в эксперименте и создаваемого частицей, пересекающей лазерный луч, зависит от величины отклонения.

Для простоты предположим, что в отсутствие электрического поля струя аэрозоля пересекает ось лазерного луча. Частица размером a , отклонившаяся от своей первоначальной траектории на расстояние l (зависящее от E , q и a), вызывает световой импульс, интенсивность которого зависит от напряженности электрического поля внутри конденсатора, радиуса частицы a и её заряда q . Анализируя пробы аэрозоля при различных значениях E_i , $i = 1, 2, 3, \dots, i_{\max}$, можно определить количество частиц, создающих интенсивность рассеянного света Y_i при фиксированном значении E_i . Другими словами, можно определить $NE_i(Y_i)$ – функцию распределения аэрозольных частиц по Y_i . Если каждой зависимости $NE_i(Y_i)$ поставить в соответствие определённый диапазон значений E_i от $E_i - dE_i/2$ до $E_i + dE_i/2$, то функция $NE_i(Y_i)$ может быть преобразована в нормированное двумерное распределение аэрозольных частиц по E_i и Y_i . Задача состоит в том, чтобы получить распределения заряда и размеров аэрозольных частиц из зависимости N_2 с помощью одномерных функций распределения [102]. Точность расчёта функций распределения определяется отношением ширины l воздушной струи, содержащей аэрозоли, $K_{\text{эа}}(l)$. Этот вывод можно сделать с помощью характерному радиусу лазерного луча (в идеале следует использовать

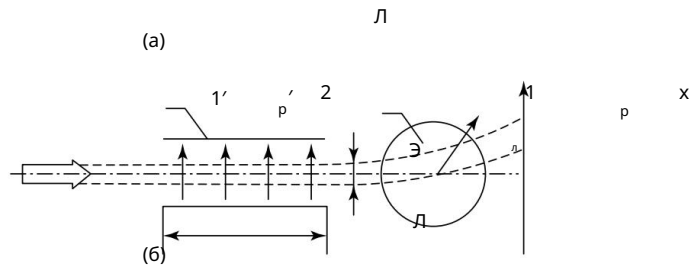


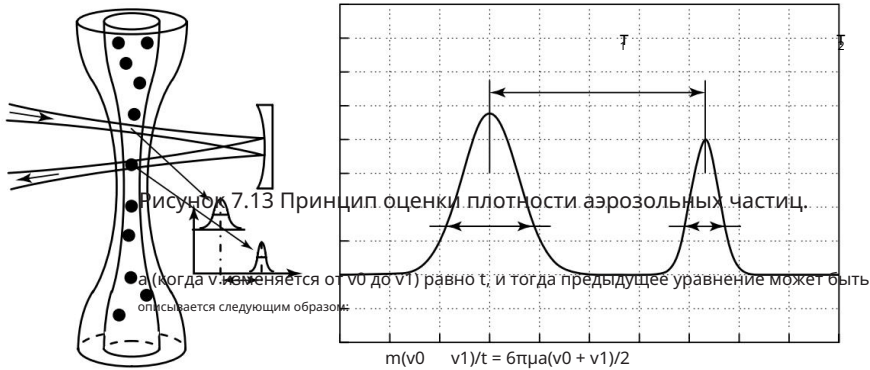
Рисунок 7.12 Схема измерения электрического заряда на аэрозольных частицах. (струя воздуха должна быть как можно тоньше). При $I/a < 0,2$ точность предлагаемого метода выше, чем у традиционных, основанных на амплитуде рассеяния света [102]. Однако такая возможность реализуется только для стационарных (в течение времени измерения) состояний аэрозоля. Оценить этот недостаток можно, если диапазон распределения заряда не слишком широк, так что достаточно измерить распределение аэрозольных частиц по амплитудам рассеяния при фиксированном значении поля. В этом случае можно проводить два измерения одновременно, освещая струю аэрозоля в двух разных точках [102]. В первом пятне лазера для определения распределения частиц по размерам используется традиционная для лазерных измерителей обработка рассеянного сигнала. Таким образом, пройдя через электрическое поле конденсатора, частицы попадают во второе пятно лазера, где одновременно производится второе измерение, позволяющее определить распределение заряда.

Таким образом, использование электрического поля для отклонения заряженных частиц в поперечном направлении относительно лазерного луча в аэрозольном анализаторе позволяет определить двумерные функции распределения размеров и заряда малых аэрозольных частиц. Проведенные эксперименты показывают применимость данного метода.

Определение плотности аэрозольных частиц основано на измерении времени пролёта частицы между двумя освещёнными пятнами в области ускорения аэродинамической фокусировки после сопла (рис. 7.13). Движение частицы с начальной скоростью v описывается уравнением Стокса

$$m \frac{dv}{dt} = 6\pi\eta a v$$

Где m — масса частицы, $A = v/t$ — ускорение, μ — динамическая вязкость воздуха (или газа), a — радиус частицы, $v = (v_0 + v_1)/2$ — средняя скорость, t — время между импульсами. При малом расстоянии между двумя освещёнными точками время прохождения этого расстояния с ускорением



Принимая во внимание, что массу сферической частицы можно записать как

$$m = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho, \text{ плотность } \rho \text{ можно записать как:}$$

$$\rho = \frac{9 \mu k V t}{2 a^2 v}$$

Поскольку μ известно, а можно определить из измерения размера, а t и v можно определить из эксперимента, можно измерить плотность частиц.

7.7

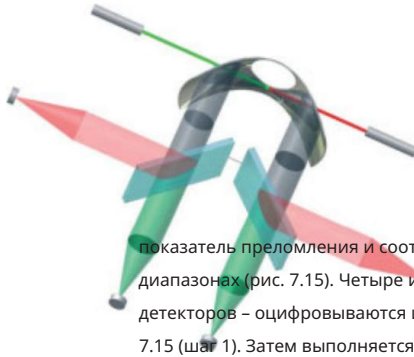
Анализаторы аэрозолей для измерения комплексного показателя преломления аэрозоля Частицы

Как мы видим из предыдущих разделов, интенсивность рассеянного света от частицы зависит не только от его размера, но и от комплексного показателя преломления. Когда мы измеряем рассеяние под разными углами с разными диапазонами интегрирования, используя соответствующее программное обеспечение, основанное на обобщенной теории рассеяния света, преломления. Также можно получить индекс измеряемой частицы. Более полный Информация может быть получена с использованием двух различных длин волн и их комбинации прямого и обратного рассеяния для каждой обнаруженной частицы. Этот принцип был недавно введен для одновременного измерения размера и комплексной рефракции индекс аэрозольных частиц [103–107].

Метод основан на двухволновой системе освещения, где рассеянный свет собирается в четырех угловых диапазонах, в прямом и обратном рассеянии.

направления по сравнению с двумя лазерными лучами освещения (рис. 7.14).

Измеренный и оцифрованный квартет затем сравнивается с заранее рассчитанной таблицей с использованием теории рассеяния Ми. Строки таблицы содержат размер, комплекс



показатель преломления и соответствующие четыре сигнала рассеяния в четырёх угловых диапазонах (рис. 7.15). Четыре измеренные амплитуды интенсивности рассеяния – отклики детекторов – оцифровываются и картируются в соответствии с процедурой, показанной на рис. 7.15 (шаг 1). Затем выполняется поиск (шаги 2 и 3) для нахождения наиболее подходящей строки в таблице оценок с помощью разработанного программного обеспечения. Измеренный размер и комплексный показатель преломления окончательно берутся из соответствующей строки оценочной таблицы (шаг 4). На рисунке 7.16 представлена фотография описанного двухволнового оптического спектрометра частиц (производства Envi-Tech Ltd).

Разрешение и точность метода зависят от многих параметров, например, от нестабильности системы потока пробы, неопределенности в электронике освещения и детектирования, используемого аналого-цифрового преобразователя, а также от размеров оценочного стола. Комплексное численное и экспериментальное исследование показало осуществимость метода [108].

Калибровка прибора проводилась с использованием лабораторных стандартов частиц. Для каждого детектора были определены масштабные коэффициенты, позволяющие связать интенсивности рассеянного света, рассчитанные по теории Ми, с откликами детектора.

Для оценки эффективности метода частицы были получены из суспензии с помощью пневматического распыления и электростатической классификации для получения монодисперсного распределения. Эти частицы затем вводились в измерительный объем прибора после аэродинамической фокусировки. Четыре сигнала с четырёх детекторов были получены четырёхканальной системой пикового детектирования, использующей определённую логику для минимизации влияния возможных перекрёстных помех между каналами. Обнаруженные сигналы были оцифрованы, и с использованием масштабных коэффициентов был выполнен поиск по таблице оценки для определения размера частиц и комплексного показателя преломления.

Для тестовых измерений использовались лабораторные стандартные частицы различных размеров из водной суспензии, частицы диэтилгексилсебацата (DEHS), полученные из раствора изопропилового спирта-DEHS, парафиновое масло и углеродоподобные поглощающие частицы, полученные из черных чернил, разбавленных чистой дистиллированной водой.

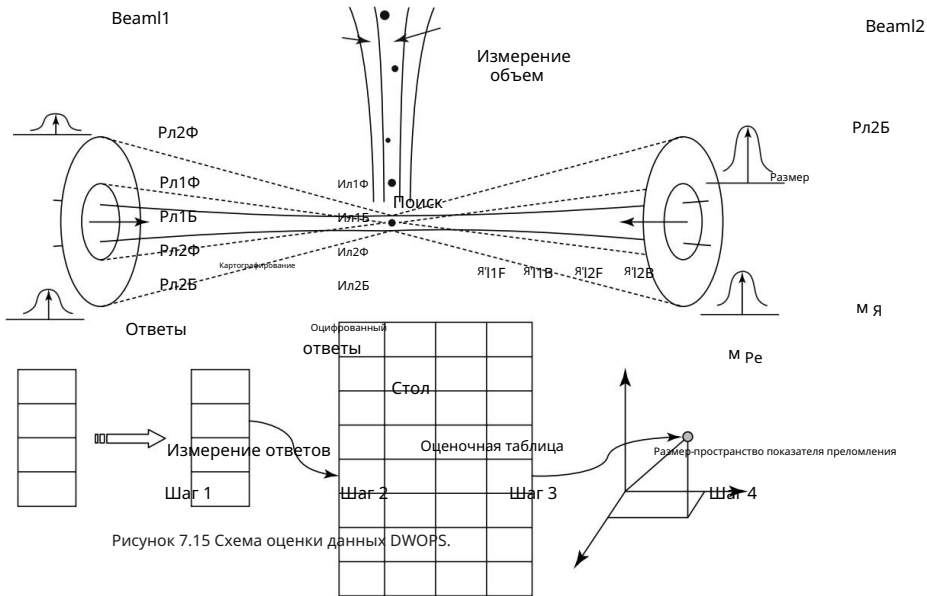


Рисунок 7.16 Двойная длина волн
Оптический спектрометр частиц (Ан-
анализатор), разработанный Envi-Tech Ltd,
Венгрия.

Сравнение коммерчески доступных инструментов и анализ тенденций
Дальнейшее развитие приборов

В этом разделе мы представляем параметры коммерчески доступных приборов –
счетчиков прямого считывания рассеянного света отдельных частиц и измерителей для

имеет место (описано в [109]).

В зависимости от конструкции и области применения счётчики частиц подразделяются на портативные воздушные счётчики частиц, дистанционные счётчики частиц, коллекторные счётчики частиц и ручные счётчики частиц. В таблице 7.1 представлен краткий обзор и краткое описание основных характеристик и возможностей приборов основных производителей. Производители перечислены в [110–119].

7.8.1

Портативные счетчики частиц

Портативные счетчики частиц представляют собой полнофункциональную систему мониторинга воздуха, встроенную в один компактный блок. Благодаря исключительной универсальности, мобильности и высокой скорости измерения расхода воздуха, они могут быть экономично использованы для контроля загрязнения посредством сертификации или мониторинга чистых помещений. Эти счетчики, как правило, оснащены встроенными принтерами, дисплеями, сигнализацией и портами ввода-вывода, такими как последовательный порт, RJ-45 или USB, для подключения к компьютеру. Некоторые портативные счетчики частиц также имеют другие функции, такие как измерение температуры, относительной влажности, перепада давления и скорости воздуха. Данные с этих датчиков также можно загрузить на компьютер. Большинство портативных счетчиков частиц разных производителей предназначены для решения одной и той же задачи, но выпускаются в различных комплектациях.

7.8.2

Дистанционные счетчики частиц

Это небольшие счетчики частиц, которые используются стационарно, как правило, внутри чистого помещения, для непрерывного мониторинга уровня частиц 24 часа в сутки, семь дней в неделю. Эти небольшие счетчики, как правило, не имеют локального дисплея и подключаются к сети других счетчиков частиц и других типов датчиков для мониторинга общей производительности чистого помещения. Эта сеть датчиков обычно подключается к системе мониторинга объекта, системе сбора данных или программируемому логическому контроллеру. Эта компьютерная система может интегрироваться в базу данных и/или систему оповещения/сигнализации тревоги, а также может иметь функцию отправки электронных сообщений для уведомления персонала объекта или технологического процесса о превышении заданных пределов параметров окружающей среды. Дистанционные счетчики частиц доступны в различных конфигурациях: от одноканальных до моделей, способных одновременно обнаруживать до восьми каналов; они могут иметь диапазон обнаружения частиц от 0,1 до 100 мкм и могут иметь один из различных вариантов выходного сигнала, включая 4–20 mA, RS-485 Modbus, Ethernet и импульсный выход.

[illegible]

Устройства (устройства)						
Производитель	Модель	Имя	Статус	Устройства	Оборудование	Детали
Аппаратура	3600E	Компьютер	Нет	Вперед	—	АВ
	ФАМ-1	Микропроцессор	Нет	Вперед	Вин	АВ
	ФССП	Регистратор	Нет	Вперед	Чел	АВ
	АСАП	Регистратор	Нет	ЗЗ	Вин	В.15-
	ЛПК	Регистратор	Нет	Вперед	Чел	Вд
	3755	Лазерный прибор	Лазерный	Вперед	Чел	ВБ
	ВЛХ	Лазерный прибор	Нет	Вперед	ММ	ВВ
	ПКМ	Лазерный прибор	Исходный	Вперед	Вин	ВВ
	ВВВ	Лазерный прибор	ВВВ	—	Переносная	ВБ
	ХС	Лазерный прибор	Выводная	Переносная	Переносная	ВВ
Калибровка	ВВВ	ВВВ	Нет	ВВ	ВВ	ВВ
	ЛБ-1-200	ВВВ	Лазерный	ВВВ	ВВ	ВВ
	ВВВ	ВВВ	Лазерный	ВВ	Чел	ВБ
Тонал	ВВВ	ВВВ	Нет	ВВВ	ВВВ	ВВВ

Это модифицированные портативные счётчики аэрозольных частиц, подключаемые к системе секвенционного отбора проб. Система секвенционного отбора проб позволяет одному счётчику частиц отбирать пробы в нескольких точках, используя ряд трубок, забирающих воздух из нескольких точек в чистой комнате (до 32). Они, как правило, дешевле, чем дистанционные счётчики частиц, однако каждая трубка контролируется последовательно.

7.8.4

Ручные счетчики частиц

Это небольшие автономные счётчики частиц, которые легко транспортировать и использовать. Хотя производительность $0,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($1/10$ кубического фута в минуту) ниже, чем у более крупных портативных с производительностью $2 \text{ м}^3/\text{ч}$ (1 кубический фут в минуту), портативные счётчики подходят для большинства тех же задач. Однако при сертификации и испытаниях в чистых помещениях может потребоваться более длительное время отбора проб. Большинство портативных счётчиков частиц оснащены изокинетически подключаемыми зондами для отбора проб.

Дальнейшее развитие приборов может осуществляться за счет расширения диапазонов размеров, а также объединения подсчета и измерения частиц с другими возможностями, например, определением электрического заряда, показателя преломления, плотности частиц и т. д.

7.9

Выводы

Рассеяние света и его применение в различных областях измерения частиц, таких как изучение кинетической стабильности и агрегационного поведения коллоидных дисперсий и суспензий, исследование макромолекул, полимеров и мицеллярных систем, кинетика коагуляции коллоидных частиц, горное дело, обработка материалов, анализ геологических ингредиентов и жидких суспензий, а также изучение кинетики и динамики аэрозолей и т. д., являются сферой деятельности сотен исследовательских центров по всему миру.

Ряд исследовательских компаний и институтов разработали серию счётчиков и измерителей частиц в воздухе и жидкости с конкурентоспособными техническими характеристиками. Эти устройства успешно применяются в мониторинге чистых помещений, при испытаниях в ламинарных боксах, при мониторинге загрязнения воздуха, в медицине, токсикологии, фармакологии, химии, при испытании фильтров, при мониторинге промышленной среды, в экспериментах по проникновению воздуха в ядерные установки, в гематологии и т. д. [120–134].

Помимо демонстрации применимости для этих целей, полученные новые результаты также служат для возможной оценки будущих приложений и дают информацию о концентрации, распределении размеров, плотности, показателя преломления, поглощении, экстинкции и факторе формы частиц в воздухе в различных местах.

Около 30 крупных компаний по всему миру занимаются производством приборов для измерения рассеяния лазерного света, разрабатывают и расширяют возможности новых устройств, а также расширяют области их применения.

Ссылки

1. Зигмонди, Р. и Бахманн, В. (1914) *Handhabung des Immersionul-tramikroskops*. Коллоид З., XIV (6), 18–30.
2. Араго Ф. (1858) *Oeuvres*, vol. 7, Париж, стр. 10.
3. Гови, Г. (1860) *CR Acad. Sci.*, Париж, 51, 360, 699.
4. (a) Тиндаль, Дж. (1869) На синем цвет неба, поляризация небесного света и поляризация света облачной материей вообще. *Филос. Mag.*, 37, 384; (б) Тиндалл, Дж. (1869) О синем цвете неба, поляризации небесного света и о поляризации света облачной материей вообще. *Proc. R. Soc.*, 17, 223.
5. (a) Рэлей, Лорд (1899). О свете неба, его поляризации и цвете. *Scientific Papers*, т. I, University Press, Кембридж, стр. 87–110; (b) Перепечатано в книге Рэлей, Лорд (1964). Научные труды, т. 1, Dover, Нью-Йорк.
6. Рэлей, Лорд (1899) Об электричестве трогательная теория света, Научные труды, т. I, University Press, Кембридж, стр. 518–536.
7. Рэлей, Лорд (1903) О прохождении света через атмосферу, содержащую малые частицы во взвешенном состоянии, и о происхождении голубого цвета неба, *Scientific Papers*, т. IV, University Press, Cambridge, стр. 397–405.
8. (a) Рэлей, Лорд (1871) О рассеянии Распространение света малыми частицами. *Филос. Mag.*, 41, 447–454; Перепечатано в (б) Рэлей, Лорд (1964) Научные труды, т. 2, Dover, Нью-Йорк.
9. Ми, Г.А. (1908) Вклад в оптика мутных сред. *Ann. Phys. (Лейпциг)*, 25 (4), 377–445.
10. ван де Хульст, Х.К. (1957) Рассеяние света малыми частицами, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
11. Керкер, М. и др. (1966) Цветовые эффекты при рассеянии белого света микронными и субмикронными сферами. *J. Opt. Soc. Am.*, 56, 1248–1258.
12. Керкер, М. (1969) Рассеяние света и других электромагнитных излучений, Academic Press, Нью-Йорк.
13. Ходкинсон, Дж. Р. (1966) Оптическое измерение аэрозолей, в книге «Наука об аэрозолях» (ред. К. Н. Дэвис), Academic Press, Нью-Йорк, стр. 287–357.
14. Смолуховский, М. (1908) Молекулярно-кинетическая теория опалесценции фон Гасена в критических исследованиях, sowie einiger Verwendter Erscheinungen. *Энн. Физ.*, 25, 205.
15. Эйнштейн, А. (1910) Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitgemischen в der Nähe der Kritischen Zustandes. *Энн. Физ.*, 33, 1275.
16. Кабанн Ж. (1915) Sur la Diffusion de la lumière par l'air, *CR Acad. Sci.*, Париж, 160, 62.
17. (a) Стратт, Р. Дж. (1918) Рассеяние света газами, его поляризация и интенсивность. *Proc. R. Soc.*, 94, 453; (b) Стратт, Р. Дж. (1918) Рассеяние света газами, его поляризация и интенсивность. *Proc. R. Soc.*, 95, 155.
18. Вуд, Р. В. (1920) Рассеяние света воздухом и голубой цвет неба. *Философская магия*, 39, 423.
19. Путцейс, П. и Бросто, Дж. (1935) Перевод Faraday Soc., 31, 1314.
20. Дебай, П. (1944) Журнал прикладной физики, 15, 338.
21. Гинзбург, ВЛ (1955) О рассеянии свет вблизи точки фазового перехода

22. Бриллюэн, Л. (1922) Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps, transparent homogène; влияние термического возбуждения. Энн. Физ. (Париж), 17, 88.
23. Мандельштам Л. И. (1926) К вопросу о рассеянии света неоднородной среды. Zs. FHO, 58, 381-414.
- Раман, С.В. (1928) Новый тип Вторичное излучение. Природа, 121, 3048.
25. Ландсберг Г.С. (1927) Молекулярное рассеяние света в твиорде тиле, И. Рас-сеяние света в кристалльном кварце. и его температурная зависимость. З. Физика, 43, 733.
26. Кабранес, Дж. и Дауре, П. (1928) Проанализируйте спектроскопию света, «получив молекулярную диффузию», монохроматическое излучение в жидкости. ЧР акад. Sci., Париж, 186, 1533.
27. Кабанн, Ж. (1927) Распространение света в жидкостях. Контрольный эксперимент по теоретическим формулам. 'J. Phys. Радий, 8, 321.
28. Кабанн, Ж. (1929) Молекулярная диффузия света. Университетская пресса Франции, Париж.
29. Фабелинский, И. Л. (1957) Некоторые вопросы рассеяния света в жидкостях, Успехи физических наук, 63, 355.
30. Фабелинский И. Л. (1958) Молекулярное рассеяние света в жидкостях. Труды Физического Института Академии наук, 9, 181.
31. Фабелинский И. Л. (1965) Молекулярные рассеяния света. Глава IV, Изд. Наука, Москва, стр. 220-233.
32. Страттон, Дж. А. (1941) Электромагнитная теория, Макгроу-Хилл, Нью-Йорк.
33. Розенберг, Г. В. (1960) Рассеяние Света в земной атмосфере. Успехи физ. наук, 71 (2), 173-213.
34. Маккартни, Э.Дж. (1977) Оптика Атмосфера, рассеяние молекулами и частицами, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
35. Пенндорф, Р. (1962) Угловое рассеяние Ми. J. Opt. Soc. Am., 52, 402-408.
36. Леви, Л. (1968) Прикладная оптика, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
- Макгроу-Хилл, Нью-Йорк.
38. Борен, К. Ф. и Хаффман, Д. Р. (1983) Поглощение и рассеяние света малыми частицами, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
39. Шифрин, К.С. (1951) Рассеяние света в мутной среде, Москва-Ленинград (ныне Санкт-Петербург).
40. Физическая энциклопедия, Изд. Совет-етская энциклопедия, т. 3, Москва (1991).
41. Лоуэн, А.Н. (1949) Таблицы функций рассеяния для сферических частиц, Серия прикладной математики, т. 4, Национальное бюро стандартов, Вашингтон, округ Колумбия.
42. Кампхерт, Р.О. и др. (1952) Угловое распределение интенсивности света, рассеянного крупными каплями воды. J. Opt. Soc. Am., 42, 226-231.
43. Пенндорф, Р. и Голдберг, Б. (1956) Новые таблицы функций рассеяния Ми для сферических частиц, части 1-5, Амплитудные функции а и б. Отчёт AFRCRTR-56-204, AFCL, Бедфорд, Массачусетс. AD 98767-AD 98771, NTIS, Спрингфилд, Вирджиния.
44. Пангонис, У. Дж. и Хеллер, У. (1957) Угловые функции рассеяния сферических частиц, Издательство Университета Уэйна, Детройт.
45. Гизе, Р. Х. и др. (1961) Таблицы, связанные с функциями рассеяния и сечениями рассеяния частиц согласно теории Ми. Абх. Немецкой академии наук, Берлин, Kl. Math. Phys. Tech., 6.
46. Данек, Б.Э. (ред.) (1983) Измерение взвешенных частиц методом квазиупругого рассеяния света, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
47. Аллен, П.В. (ред.) (1959) Методы характеристики полимеров, Butterworths Scientific, Лондон.
48. Пенндорф, Р. (1957) Таблицы показателя преломления для стандартного воздуха и коэффициента рассеяния Рэлея для сферической области между 0,2 и 20 мкм и их применение в атмосферной оптике. J. Opt. Soc. Am., 47, 176-182.
49. Зайцев В.П., Кривохижа С.В., Фабелинский И.Л., Цитровский А., Чайков Л.Л., Яни П. (1986).

- Письма ЖЭФ, 43, 112–116.
50. Кривохижа С.В., Луговая О., Фабелинский И.Л., Чайков Л.Л., Цитровский А., Яни П. (1993). Температурная зависимость радиуса корреляции флуктуации концентрации раствора гваякол-глицерин. ЖЭФ, 103, 115–124.
 51. Чайков Л.Л., Фабелинский И.Л., Кривохижа С.В., Луговая О., Цитровский А., Яни П. (1994). Спектр рассеяния света в области верхней, нижней и двойной критической точки в растворе гваякол-глицерин. Ж. Рамановская спектроскопия, 25 (7–8), 463–468.
 52. Ваггонер, А.П. и Чарлсон, Р.Дж. (1976) Измерение оптических параметров аэрозоля, в книге «Мелкие частицы» (ред. ВУН Лю), Academic Press, Нью-Йорк, стр. 511–534.
 53. Лиллефельд, П. (1982) в книге «Аэрозоли в горнодобывающей и промышленной рабочей среде» (редакторы В. А. Марпл и Й. Х. Лю), Ann Arbor Science Publishers, Энн-Арбор, Мичиган, стр. 879–895.
 54. Кук, К.С. и др. (1972) Удаленный Измерение пропускания дымового шлейфа с помощью лидара. Appl. Opt., 11, 1742–1848.
 55. Барт, Х.Г. (ред.) (1984) Современные методы анализа размера частиц, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк, стр. 137–157.
 56. Чижье, Н. и Стюарт, Г. (1984) Анализ размера частиц и распыления. Опция. Англ., 23, 554.
 57. Брикар, Дж. и др. (1976) Обнаружение ультратонких частиц с помощью непрерывного потока счётчика ядер конденсации, в книге «Тонкие частицы» (ред. ВУН Лю), Academic Press, Нью-Йорк, стр. 565–580.
 58. Уилсон, Дж. К. и Лю, Б. Х. (1980) Измерение аэродинамического размера частиц методом лазерной доплеровской велосиметрии. J. Аэрозольная наука, II, 139.
 59. Ремираз, Р.Дж. Агарваль, Дж.К., Квант, FR и Sem GJ (1983) в книге «Аэрозоли в горнодобывающей и промышленной рабочей среде», т. 3, «Приборы» (редакторы VA Marple и YH Liu), Ann Arbor Science Publishers, Коллингвуд, стр. 879–895.
 - ments, т. 3, Инструментарий (ред. VA Marple и YH Liu), Ann Arbor Science Publishers, Коллингвуд, стр. 861–877.
 61. Маршал, И.А., Митчелл, мировой судья, и Гриффитс, У. Д. (1991) Поведение частиц правильной формы несферического типа в аэродинамическом анализаторе частиц TSI. J. Aerosol Sci., 22 (1), 73–89.
 62. Маршал, И.А. и Митчелл, Дж.П. (1991) Поведение несферических частиц в аэрозольном распылителе Malvern. API, Отчёт о ходе работ, Технологический отчёт AEA AEA RS 5167, март–август.
 63. Барон, П.А. (1986) Калибровка и использование аэродинамического измерителя размера частиц APS 3300. Aerosol Sci. Technol., 5, 55–67.
 64. Маршал, И.А. и Митчелл, Дж.П. (1992) Поведение сфероидальных частиц в аэродинамических времяпролетных измерителях размера частиц. J. Aerosol Sci., 23 (Suppl. 1), 297–300.
 65. Гриффитс, У. Д., Айлс, П. Дж. и Воган, Н.-П. (1986) Поведение аэрозоля капель жидкости в APC 3300. Дж. Аэрозольная наука, 17 (6), 921–930.
 66. Ван, Х.К. и Джон, В. (1987) Поправка на плотность частиц для аэродинамического измерителя размера частиц. Aerosol Sci. Technol., 6, 191–198.
 67. Ван, Х.К. и Джон, У. (1989) Простая итерационная процедура для коррекции влияния плотности в аэродинамическом измерителе размера частиц. Aerosol Sci. Technol., 10, 501–505.
 68. Гриффитс, У. Д., Айлс, П. Дж. и Воган, Н. П. (1986) Калибровка аэродинамического измерителя размера частиц APS 33 и его применение. TSI J. Part. Instrum., 1 (1), 3–9.
 69. Анант, Г. и Уилсон, Дж. К. (1988) Теоретический анализ характеристик аэродинамического классификатора частиц TSI. Аэрозольные научные технологии, 9, 189–199.
 70. Chen, BT, Cheng, YS, и Yeh, HC (1985) Характеристики аэродинамического анализатора частиц TSI. Aerosol Sci. Технологии, 4, 89–97.
 71. TSI Incorporated, Particle Instruments Group (1989, 1990) Субмикрометрический анализатор, технология частиц, Сент-Пол, Миннесота.
 72. Херринг, С.В. (1989) Приборы для отбора проб воздуха для оценки атмосферных

- истов, Цинциннати, Огайо, стр. 489–500, 503–507.
73. Барт, Х. Г. и Сан, СТ (1985) Анализ размера частиц. *Anal. Chem.*, 57 (5), 151R–175R.
74. Беляев С.П., Никифорова Н.К., Смирнов, В.В., и Шелчков, Г.И. (1981) Оптико-электронные методы исследования аэрозолей, Энергоиздат, Москва.
75. Либерман, А. и Бейтс, А.Д. (1983) в «Аэрозолях в горнодобывающей и промышленной рабочей среде», т. 3, «Приборы» (ред. В. А. Марпл и Й. Х. Лю), Ann Arbor Science Publishers, Коллингвуд, стр. 811–824.
76. Митчелл, Дж. П. (1992) Стандарты аэрозолей. *Журнал аэрозольных наук*, 23 (Приложение 1), 289–292.
77. Цитровски, А., Яни, П. и Феррари, А. (1990) Проектирование и разработка лазерного воздушного счетчика частиц. Труды симпозиума IMECO по измерениям и контролю в промышленности, Балатонфюред, Венгрия, стр. 335–342.
78. Пинник, Р.Г. и Розен, Дж.М. (1979) Реакция счетчиков рассеяния света Кнолленберга на несферические дублетные аэрозоли полистирольного латекса. *J. Aerosol Sci.*, 10, 533–538.
79. Грин, Х.Л. и Лейн, У.Р. (редакторы) (1964) в книге «Облака частиц: пыль, дымы и туманы», Е. и FN Spon, Лондон, стр. 138–170.
80. Хайндс, WC (1982) Технология аэрозолей, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк, стр. 337–340.
81. Геббхард, В.Дж., Бланкенберг, П., Борман, С., и Рот, К. (1983) Vergleichsmessung optischen Partikelzahlern. *Стауб, Рейнхальт, Люфт*, 43 (II), 439–447.
82. Рейст, П.К. (1984) Введение в науку об аэрозолях, Macmillan, Лондон.
83. ANSI (1976) Федеральный стандарт 209B, Чистые помещения. Американский национальный институт стандартов, Нью-Йорк.
84. Купер, Д.В. (1986) Обоснование Предлагаемая поправка к Федеральному стандарту 209B. *Журнал окружающей среды*, 3–4, 25–29.
85. IES (1984) Рекомендуемые частицы для тестирования чистых помещений, IES-CC-006-84T,
86. Цитровски, А. и Яни, П. (1993) Новая конструкция счетчика частиц в воздухе, рассеивающего свет, и его применение. *Опция Англ.*, 32 (10), 2557–2562.
87. Цитровски, А. и Яни, П. (1993) Конструкция и применение светорассеивающего счётчика частиц в воздухе, разработанного в KFKI. *J. Aerosol Sci.*, 24 (Suppl. 1), S227–S228.
88. Czitrovsky, A. и Jani, P. (1993) Характеристики нового типа универсального воздушного счетчика частиц. *SPIE*, 1983, 998–999.
89. Цитровский А., Яни П., Полуэктов, ПП, Коломейцев Г.Ю., Ефанкин В.Г. (1993) Новый метод лазерного анализа аэрозольных частиц для определения распределения электрического заряда, размеров, плотности и концентрации. *SPIE*, 1983, 969–970.
90. Czitrovsky, A. и Jani, P. (1994) Эффективность отбора проб с помощью счетчика отдельных частиц APC-03-2. *J. Aerosol Sci.*, 25 (Suppl. 1), 465–466.
91. Czitrovsky, A., Frecska, J., Matus, L. и Jani P. (1994) Исследование аэрозоля, выделяющегося из нагретого топливного стержня легководного реактора, и его свойств. Труды IV Международной конференции по аэрозолям, Лос-Анджелес, Калифорния, стр. 784–785.
92. Цитровски, А. и Яни, П. (1995) Примеры применения счетчиков частиц в воздухе АПК-03-2 и АПК-03-2A в условиях сильного загрязнения. *J. Aerosol Sci.*, 26 (Suppl. 1), 793–794.
93. Czitrovsky, A., Frecska, J., Jani, P., Matus, L., и Nagy, A. (1996) Распределение размеров аэрозолей, выделяющихся из нагретых топливных стержней легководного реактора. *J. Aerosol Sci.*, 27 (Suppl. 1), 467–468.
94. Цитровский А., Чонка П.Л., Яни П., Рингельханн А. и Бобвос Дж. (1996). Экспериментальное исследование зависимости распределения размеров и концентрации пылевых частиц от высоты в городе Будапешт. *J. Aerosol Sci.*, 27 (Suppl. 1), 117–118.
95. Цитровский А., Чонка П.Л., Яни П., Рингельханн А. и Бобвос Дж. (1996). Сравнение различных методов измерения загрязнения воздуха пылью

96. Яни П., Надь А. и Цитровский А.
(1996) Определение размера аэрозольных частиц с использованием фотонно-корреляционного лазерного доплеровского анемометра. *J. Aerosol Sci.*, 27 (Suppl. 1), 531–532.
97. Цитровский А., Чонка П.Л., Яни П., Рингельханн А. и Бобвос Дж. (1996).
Измерение уровня загрязнения воздуха пылью в Будапеште. Труды 15-й ежегодной конференции Американской ассоциации по исследованию аэрозолей, Орландо, Флорида, стр. 210.
98. Цитровский А., Чонка-П.Л., Яни П., Рингельханн А. и Бобвос Дж.
(1996) Комплексное измерение загрязнения воздуха пылью в городе Будапешт. *Proc. SPIE*, 2965, 103–112.
99. Czitrovsky, A. and Jani, P. (1994) Конструкция и применение жидкостного счетчика частиц LPC-1-200. *J. Aerosol Sci.*, 25 (Suppl. 1), 447–448.
100. Czitrovsky, A., Mosoni, T., and Jani, P. (1995)
Калибровка и примеры применения жидкостного счётчика частиц LPC-1-200. *J. Aerosol Sci.*, 26 (Suppl. 1), 791–792.
101. Czitrovsky, A. and Jani, P. (1996) в книге *Aerosols Dynamics, Behavior and Measurement* (ред. A. Czitrovsky), KFKI, Будапешт, стр. 71–75 (на венгерском языке).
102. Кашцев В.А., Полуэтов П.П., Семикин, А. Н., Цитровский, А. и Яни, П.
(1992) Измерение заряда и распределения размеров аэрозольных частиц с помощью лазерного анализатора частиц. *Лазерная физика*, 2 (4), 613–616.
103. Надь, А., Шимански, В.В., Гольчевски, А., Гал, П. и Читровски, А. (2007)
Численное и экспериментальное исследование характеристик двухволнового оптического спектрометра частиц (DWOPS). *J. Aerosol Sci.*, 38, 467–478.
104. Шиманский, В.В., Надь, А., Цитровски, А., и Яни, П. (2002)
Новый метод одновременного измерения размера аэрозольных частиц, комплексного показателя преломления и плотности частиц. *Измерительные науки и технологии*, 13, 303–307.
105. Цитровский А., Яни П., Надь А., Шиндлер, К., и Шимански, У.В.
Размер и показатель преломления методом многоугольного детектирования. *J. Aerosol Sci.*, 31, 761–762.
106. Надь, А., Шимански, В.В., Цитровски, А., и Яни, П. (2001)
Моделирование нового оптического анализатора аэрозольных частиц для одновременного измерения размера, комплексного показателя преломления и плотности. *J. Aerosol Sci.*, 32, 83–84.
107. Надь, А., Шимански, В.В., Гольчевски, А., Гал, П. и Читровски, А. (2007)
Численное и экспериментальное исследование характеристик двухволнового оптического спектрометра частиц (DWOPS). *J. Aerosol Sci.*, 38 (4), 467–478.
108. Szymanski, WW, Nagy, A., and Czitrovsky, A. (2009) Проблемы и перспективы оптической спектрометрии частиц. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Перевод*, 110, 918–929.
109. Цитровский А., Надь А. и Яни П.
(1999) Разработка нового счётчика частиц для одновременного измерения распределения размеров, концентрации и оценки фактора формы частиц в жидкости. *Proc. SPIE*, 3749, 574–575.
110. Par-Tec 200/300, Руководство по эксплуатации, Lasentec LSI Inc., 523 North Belt East, Suite 100, Хьюстон, Техас 77066, США.
111. Лазерный счетчик частиц TSI Mod. 3775, руководство по эксплуатации, TSI Inc., 500 Cardigan Road, PO Box 64394, St. Пол, Миннесота 55164, США.
112. Измеритель частиц Malvern Mod. 3600, руководство по эксплуатации, Malvern Instruments Inc., 187 Oaks Road, Framingham, MA 01701, США.
113. Счетчик аэрозольных частиц Hiac-Royco Mod. 5100, руководство по эксплуатации, Hiac-Royco Inc., 141 Jefferson Drive, Menlo Park, CA 94025, США.
114. Счетчик частиц в воздухе Climet Mod. CI 6400, руководство по эксплуатации, Climet Instruments Co., PO Box 151, Redlands, CA 92373, США.
115. Модификация PMS. Лазерный излучатель LPC-525 Счетчик, руководство по эксплуатации, Particle Measuring System Inc., 1855 South

6. Счетчик частиц в воздухе АПК-032А,

Руководство по эксплуатации, Technoorg-Linda
ООО, Роза у. 24, Будапешт 1077,
Венгрия.

117. LQB-1-200 Жидкостный парти-

Счетчик cle, Инструкция по эксплуатации,
Technoorg-Linda Ltd, Rozsa u. 24,
Будапешт 1077, Венгрия.

118. Topas, Серия LAP, Руководство по эксплуатации,

Топас ГмбХ, Хофманнштрассе 37,
Дрезден, D-01277, Германия.

119. Dantec, Руководство по эксплуатации,

Измерительная техника Div., Сковлунде,
Дания.

120. Яни П., Цитровский А., Надь А. и

Хаммель, Р. (1999) Исследование
распределение размеров и концентрации
аэрозолей, выпущенных в CODEX AIT
эксперименты. J. Aerosol Sci., 30 (Suppl.
1), 101–102.

121. Яни П., Надь А. и Цитровский А.

(1999) Распределение размеров наночастиц
Измерение в экспериментах по корреляции
фотонов. Proc. SPIE, 3749, 458–459.

122. Яни П., Надь А., Липп З.,

и Цитровский, А. (2000)
Корреляция Velosizer–фотон LDA
система. J. Aerosol Sci., 31, 390–391.

123. Яни П., Липп З., Надь А. и

Цитровский, А. (2001) Распространение
статистика задержек рассеянных интенсивностей.
Журнал аэрозольных наук, 32, 87–88.

124. Яни П., Конорчик М., Надь А.,

и Читровски, А. (2001) Вероятность
Распределение рассеянных интенсивностей. J.
Аэрозольная наука, 32, 563–564.

125. Яни П., Надь А., Липп З. и

Цитровский, А. (2001) Одновременное
измерение скорости и размера
наночастиц в экспериментах по
корреляции фотонов. Proc. SPIE, 4416,
236–240.

126. Шиманский, В.В., Надь А.,

Цитровски, А., и Яни, П. (2002)
Новый метод одновременного
измерение размера аэрозольных частиц,
Комплексный показатель преломления и
плотность частиц. Измерительные науки и технологии, 13,
303–307.

Читровски, А. (2002) Распределение

вероятностей рассеянных интенсивностей. J.

Аэрозольная наука, 33 (5), 697–704.

128. Цитровский А., Надь А. и Яни, П.

(2003) Экологический мониторинг
загрязнения атмосферы
аэрозоли. Журнал аэрозольных наук, 34 (Приложение 1),
C953–C954.

129. Яни П., Надь А. и Цитровски,

А. (2003) Полевые эксперименты для
измерение статистики времени пролета
рассеянных интенсивностей по ансамблю
аэрозольных частиц. Журнал аэрозольных наук, 34
(Приложение 1), S1209–S1210.

130. Винд Л., Хофер Л., Вртала А., Надь,

А. и Шимански, В.В. (2003) Оптические
эффекты, вызванные нерастворимыми
включения в микрокаплях и
Значение для измерения аэрозолей. J.
Aerosol Sci., 34 (Suppl. 1),
C1245–C1246.

131. Гольчевский А., Надь А., Галь П.,

Цитровский, А., и Шиманский, В.В.
(2004) Моделирование производительности и
отклик двухволнового оптического
спектрометра частиц (DWOPS). J.
Aerosol Sci., 35 (Suppl. 1), S839–S840.

132. Винд Л., Хофер Л., Надь А., Винклер,

П., Вртала А., и Шимански, В.В.
(2004) Рассеяние света каплями
с включениями и их влиянием на оптическое
измерение аэрозолей. J. Aerosol
Наук., 35, 1173–1188.

133. Фаркаш, А., Балаш-азы, И., Читровский,

А., и Надь, А. (2005) Моделирование
терапевтическое и радиоаэрозольное
осаждение. J. Aerosol Med., 18 (1), 102–104.

134. Хозер З., Мароти Л., Виндберг П., Матус

Л., Надь И., Дьенес Д.,
Хорват М., Пинтер А., Баласк М., Цитровский А.,
Яни П., Надь,
А., Прокопьев, О., и Тот, Б. (2006)
Поведение испытанных твэлов ВВЭР
в условиях тяжелой аварии в
Объект CODEX. Ядерные технологии, 154 (3),
302–317.

8

Обратная задача и измерения аэрозолей

Валерий Александрович Загайнов

8.1

Введение

Любое измерение связано со сравнением конкретного измеряемого параметра с некоторым стандартным. Однако, помимо стандартного набора требований, предъявляемых к любому измерению, измерения аэрозольных систем обладают особыми дополнительными характеристиками. Хотя точного определения понятия «аэрозольная частица» не существует, все понимают, что оно означает. Помимо этой стилистической проблемы, существует и более существенная сложность: измерения аэрозолей часто являются косвенными. Одной из основных задач аэрозольной науки и техники является репрезентативное определение распределения размеров частиц (РЧД). В то же время эта проблема является одновременно очень острой и неоднозначной для решения. На пути к решению этой проблемы есть два препятствия. Во-первых, любое контрольное оборудование имеет определённую чувствительность, которая может оставить значительное количество частиц неучтёнными. В этих случаях концентрация таких частиц может превышать концентрацию подсчитанных аэрозолей. Во-вторых, определённая неопределённость связана с обратной задачей, поскольку все измерения аэрозолей являются косвенными. В частности, любой аэрозольный монитор обеспечивает некоторое интегрированное значение СПМ, которое затем должно быть математически преобразовано в точное распределение размеров реального аэрозоля.

Эту главу следует начать с повторения утверждения о том, что все измерения аэрозолей являются косвенными. Например, измерение спектральной плотности распределения (СПР) фактически означает измерение одной из следующих характеристик аэрозоля: светорассеивающей способности аэрозольных частиц, броуновского движения частиц, способности частицы приобретать электрический заряд и соответствующей подвижности заряженной частицы в электрическом поле. Последующее преобразование измеренных параметров в реальную СПР требует ряда математических действий, часто связанных с неоднозначностью решения. Кроме того, любой прибор имеет определённые пределы обнаружения, что приводит к ситуациям, когда частицы, находящиеся за пределами диапазона чувствительности, вообще не могут быть обнаружены или могут быть обнаружены с эффективностью менее 100%. Это может существенно исказить реальный спектр размеров частиц и их концентрацию. В этой главе будут рассмотрены приборы и теоретические подходы к решению этой проблемы.

Конечные результаты. С математической точки зрения сложность связана с тем, что процедура решения обратной задачи (переход от экспериментальных данных к СПМ) приводит к получению сложных конечных уравнений со сложными, неоднозначными или неустойчивыми решениями.

При восстановлении спектральной плотности мощности (СПМ) по данным измерений крайне важно знать, какой тип измерений был выполнен: дифференциальный или интегральный. В первом случае интересующая величина измеряется напрямую, а во втором случае спектр частиц «спрятан» в данных измерений.

В частности, если распределение размеров частиц можно представить как вектор x , а фактически измеренное значение — как вектор P , то соотношение между этими значениями будет следующим:

$$P = Ax \quad (8.1)$$

где A — матрица отклика. Если матрица A имеет элементы, сравнимые с 1, а размерности векторов x и P совпадают, то уравнение (8.1) становится линейным, и неизвестные значения x можно просто вычислить по измеренным значениям P .

Также, если определитель матрицы A отличен от 0, то задача может быть решена однозначно:

$$x = A^{-1} P \quad (8.2)$$

К сожалению, эти математически благоприятные ситуации возникают только в случаях, когда измерения можно считать дифференциальными. В других случаях, когда определитель матрицы A близок к нулю, элементы матрицы A получаются интегральными соотношениями, превращая измерения в интегральные, что приводит к неустойчивости решения. Для предварительной оценки типа проводимого измерения можно использовать понятие чисел обусловленности [1]:

$$C = \|A\| \|A^{-1}\| \quad (8.3)$$

Как можно понять, неопределенности, связанные с получением исходных данных, приводят к ошибкам в восстановленной спектральной плотности мощности. Связь между наборами данных можно представить следующим образом:

$$\frac{x}{x} = C \frac{P}{P} \quad (8.4)$$

Исходя из этого уравнения, если числа обусловленности C велики, то могут возникнуть большие экспериментальные ошибки P/P и, соответственно, можно ожидать значительной неопределенности в восстановлении окончательных спектральных плотностей x/x . Числа обусловленности обычно связаны с конкретными методами измерения. Например, при измерении спектра частиц с помощью импактора числа обусловленности составляют около 1,2. С другой стороны, в случаях использования циклонов или элюидаторов числа обусловленности будут на два порядка больше, достигая значений около $C = 2 \times 10^2$. Такая же величина чисел обусловленности соответствует и измерениям, выполненным методом дифференциального анализа подвижности. Наконец, следует отметить, что один из самых сложных случаев связан с

В данной главе рассматриваются различные стратегии, позволяющие преобразовать наборы данных, полученные различными аэрозольными приборами, в репрезентативные параметры для характеристики частиц. Также обсуждаются возможные источники ошибок и аналитические процедуры, позволяющие минимизировать эти ошибки.

8.2

Формы представления распределения размеров частиц

Очень важно выбрать оптимальную форму представления данных о СПМ. Итоговая иллюстрация (графическая или табличная) обычно содержит измеренный или математически реконструированный спектр размеров частиц и их концентрацию. Как правило, способ представления определяется лицом, проводящим измерения. Однако во многих случаях форма представления ограничена процессами, протекающими в конкретной аэрозольной системе. Например, если источники новых частиц равномерно распределены в пространстве и частицы образуются из мономеров (пересыщенного пара), то спектр размеров частиц определяется процессами нуклеации, конденсации, испарения, коагуляции и диффузии к границе системы. Следовательно, для преобразования исходных данных в репрезентативный конечный результат необходимо решить уравнения, описывающие конкретные процессы, происходящие в системе.

Обычно спектральная плотность мощности

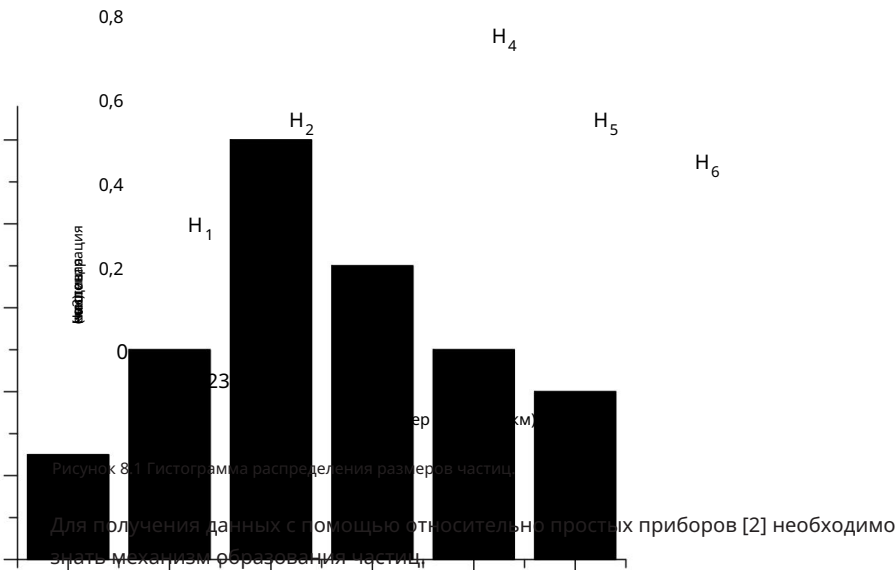
$$\frac{1}{N_0} \frac{dN}{dx} f(x) = dx \quad (8.5)$$

где x — геометрия частицы (радиус, диаметр, площадь поверхности и т. д.), N_0 — общее число частиц в системе, а $N(x)$ — число частиц с размером меньше x . Соответственно, число частиц в диапазоне размеров от x до $x + dx$ будет равно $dN = N_0 f(x) dx$, а функция распределения плотности мощности в этом случае имеет норму, равную 1. Такое определение функции распределения плотности мощности удобно тем, что соответствующий момент ($k = 1$) этой функции распределения соответствует усредненному значению функции и т. д.:

$$\overline{x^k} = \int x^k f(x) dx \quad (8.6)$$

В то же время поиск подходящей функции порой представляет собой весьма сложную задачу. Более того, системы с источниками, равномерно распределёнными в пространстве, встречаются крайне редко, поскольку большинство из них состоит из множества случайно действующих источников, неравномерно распределённых по системе. Единственный способ работы с такими системами — усреднение данных спектральной плотности мощности (СПМ) по времени и пространству.

Более благоприятная ситуация связана с характеристикой распределения плотности частиц (PPS) в системах, где равномерно распределённые источники генерируют новые частицы. Такие системы можно наблюдать в контролируемых лабораторных условиях или в некоторых естественных атмосферных условиях [2]. В этом случае распределение плотности частиц во всём диапазоне размеров можно было бы математически построить на основе данных, полученных для крупных частиц, которые л



Чаще всего распределение размеров представляется либо частотным, либо кумулятивным распределением. Экспериментальные данные, как правило, представляются в виде гистограммы, как показано на рисунке 8.1. На рисунке 8.2 показано распределение размеров частиц или кумулятивная кривая, а также плотность распределения размеров частиц. Иногда слово «плотность» опускается. Кумулятивное представление спектральной плотности распределения удобно для многих приложений (например, для проектирования оборудования для контроля качества воздуха), поскольку показывает общий вклад частиц размером меньше интересующего нас.

Вышеуказанные простые и удобные гистограммы могут быть получены непосредственно с помощью некоторых типов приборов, например, каскадного импактора или оптического счетчика, которые способны напрямую количественно определять количество аэрозоля в определенных диапазонах размеров. Однако в случаях, когда сбор данных основан на косвенном измерении определённого параметра системы с последующим математическим построением набора данных СПМ, требуется более сложный подход. В этом случае требуется определённая обработка значений,

$$x = \sum x_i f(x_i) \quad (8.7)$$

и усредненная ширина распределения,

$$\sigma = \sqrt{\sum x_i^2 f(x_i) - x^2} \quad (8.8)$$

где

$$x^2 = \sum x_i^2 f(x_i) \quad (8.9)$$

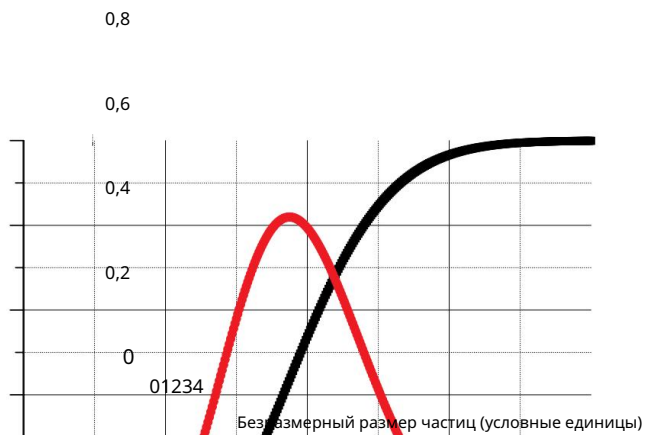


Рисунок 8.2 Распределение размеров частиц и плотность распределения размеров частиц.

В случаях, когда распределение по размерам или кумулятивное распределение по размерам имеют определенное применение, для представления данных можно использовать различные подходы к построению теоретических распределений. В области аэрозольных исследований наиболее часто используются нормальное распределение, логнормальное распределение и гамма-распределение (подробное описание см. в главе 1). Теперь попробуем разобраться, как можно построить эти распределения по размерам.

8.3

Дифференциальные и интегральные измерения

Как обсуждалось выше, многие виды измерений являются косвенными. Это означает, что фактический интересующий параметр невозможно измерить (сравнить с соответствующим эталоном) напрямую. В таких случаях для получения интересующего результата необходимо выбрать, измерить и математически преобразовать (например, проинтегрировать) некую функцию этого параметра, которую можно измерить напрямую:

$$P(n) = \int_0^{\infty} p(x, n) \psi(x) dx \quad (8.10)$$

Здесь $\psi(x)$ — функция СПМ (параметр интереса), $P(n)$ — измеренная величина (например, проникновение частицы через диффузионную батарею), которая зависит от некоторых других параметров (в данном случае от количества экранов ступени диффузионной батареи), а $p(x, n)$ — ядро интегрального уравнения (в данном случае проникновение частицы размером x через диффузионную батарею с n экранами).

Как можно понять, форма ядра интегрального уравнения $p(x, n)$ играет ключевую роль. Как уже обсуждалось, если оно близко к дельта-функции или ступенчатой функции Хевисайда,

В спектрометрии (DAS) для восстановления спектрального распределения необходимо решить уравнение диффузии и использовать его для интегрального измерения проникновения частиц через ступень DAS. Другим показательным примером интегрального измерения является случай, когда частицы осаждаются под воздействием внешнего электрического поля (например, в колонке DMA). В этом случае восстановление распределения частиц по размерам может быть выполнено путем решения дифференциального уравнения, описывающего траекторию частицы как функцию параметров поля [3–6]:

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= ur(r, z) + ZrEr(r, z) \\ \frac{dz}{dt} &= uz(r, z) + ZrEz(r, z) \end{aligned} \quad (8.11)$$

где r и z — радиальная и продольная координаты частицы в цилиндре соответственно, $ur(r, z)$ и $uz(r, z)$ — скорость частицы вдоль радиуса и оси цилиндра соответственно, Zr — электрическая подвижность, а $Er(r, z)$ и $Ez(r, z)$ — электрическая напряженность вдоль радиальной и продольной координат соответственно.

Эти примеры наглядно демонстрируют разницу между дифференциальными и интегральными измерениями. Для дифференциальных измерений число обусловленности близко к 1. Для интегральных измерений отклонение числа обусловленности от 1 становится значительным и может достигать 104. При дифференциальных измерениях проблема преобразования измеренных данных в спектральную плотность мощности (СПМ) является устойчивой и напрямую связана только с экспериментальными ошибками. В случае интегральных измерений проблема становится неустойчивой, и малые экспериментальные ошибки приводят к большим результирующим неопределенностям.

В настоящее время отсутствие универсального оборудования для характеристики частиц в нанометровом диапазоне размеров диктует необходимость выбора прибора, удовлетворяющего условиям, предъявляемым к конкретному измерению, включая принцип работы, математическое обеспечение и т. д. Рассмотрим теперь два основных метода измерений: дифференциальный анализ подвижности и диффузионную аэрозольную спектрометрию, которые наиболее часто используются для характеристики частиц в нанометровом диапазоне размеров.

8.4

Анализ дифференциальной подвижности

Дифференциальные анализаторы подвижности широко используются для измерения аэрозольных частиц нанометрового размера в широком диапазоне концентраций [3–6]. Различные сценарии работы прибора могут соответствовать как дифференциальному, так и интегральному типу измерений [3].

Принцип действия устройства основан на движении заряженных частиц в газовой фазе под действием электрического поля. Предположим, что аэрозольная частица имеет электрический заряд q . Тогда, при её движении в

в газе-носителе, которое можно было бы математически количественно описать, чтобы найти связь между электрическими и механическими параметрами процесса. Кроме того, во время своего движения в электрическом поле частица сталкивается с молекулами газа, что добавляет больше неопределенностей к процессу, требуя рассмотрения механизмов диффузии для точной количественной оценки процесса. Для описания движения диффундирующей частицы необходимо решить уравнение (8.11) и получить в результате геометрию траектории частицы в газовой фазе. В то же время этот подход не учитывает диффузионный тип движения [6]. Для учета диффузии траекторию частицы можно получить более точно, введя диффузионную поправку [6]. Однако наиболее точных результатов можно добиться, решая уравнение диффузии с учетом действующего на частицу электрического поля.

Обычно ДМА строится как цилиндрический конденсатор с электрическим полем, создаваемым между коаксиальными поверхностями из-за разности потенциалов V_0 на них [7]. Аэрозольные частицы вводятся в ДМА через узкую щель, расположенную в верхней части устройства между внешней поверхностью цилиндра радиусом r_2 и внутренним цилиндром радиусом r_1 . Расход газа-носителя аэрозоля обозначается как Q_a . Буферный газ или фильтрованный воздух с расходом Q_{sh} стратегически вводится в пространство между двумя цилиндрами одновременно с аэрозольным образцом, чтобы создать равномерный экран, покрывающий образец и обеспечивающий эквивалентное расстояние, которое каждая частица проходит до поверхности внутреннего цилиндра. Прикладывается разность потенциалов, при этом положительный вывод, как правило, подключается к внешнему цилиндру, а отрицательный – к внутреннему. Во время работы устройства аэрозольные частицы дрейфуют к внутреннему цилиндру под действием электрического поля и диффузии и попадают в узкую щель отбора проб, расположенную в его нижней части. Как можно понять, при любой напряженности поля только частицы с очень узким распределением размеров успешно достигают щели, в то время как более мелкие и более крупные частицы сталкиваются с поверхностью внутреннего цилиндра выше и ниже щели отбора проб. Частицы, успешно достигшие щели, могут быть подсчитаны конденсационным счетчиком частиц (КЧ) (см. главу 7) или использованы в качестве потока монодисперсного аэрозоля для лабораторных или промышленных применений. Кроме того, устройство может быть использовано для определения плотности распределения частиц полидисперсного аэрозоля. В этом режиме напряженность поля, подаваемого на ДМА, постепенно изменяется в определенном диапазоне напряжений, чтобы обеспечить попадание частиц соответствующих размеров в щель отбора проб. КЧ подсчитывает частицы, проникающие через щель отбора проб, а плотность распределения частиц рассчитывается на основе количества частиц соответствующих размеров, зависящего от напряженности поля.

Передаточная функция для ДМА (Z_p) связана с вероятностью попадания частицы с известной электрической подвижностью Z_p в щель выборки. Передаточная функция была представлена Кнутсоном и Уитби [3] как

$$Z_p = \frac{Q_{sh}}{2\pi L V_0} \ln r_2 \quad (8.12)$$

$$z_p = \frac{Qa}{p_1} \ln r^2 - 2\pi L V_0 \quad (8.13)$$

Для вышеупомянутой операции ДМА в режиме континуума, используемой для получения информации о спектральном распределении полидисперсного аэрозоля, необходимо внести некоторые поправки в передаточную функцию, чтобы учесть временную зависимость разности потенциалов V_0 . В этом случае передаточная функция также станет зависимой от времени (Z_p, t) и может быть представлена как

$$(Z_p, t) = \frac{\int_{p_1}^{p_2} U_z(r) 2\pi r c_{out}(Z_p, r, t) dr}{Q_{sc0}(Z_p)} \quad (8.14)$$

где $c_{out}(Z_p, r, t)$ – концентрация частиц с электрической подвижностью Z_p , r – расстояние между осью цилиндра и положением частицы в момент времени t , $c_0(Z_p)$ – концентрация частиц с электрической подвижностью Z_p на входе в ДМА, а $U_z(r)$ – распределение скорости потока по радиусу цилиндра. Траекторию движения частицы можно рассчитать из уравнений движения частицы:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= U_z(r) \\ dr &= Z_p E(r, t) dt \end{aligned} \quad (8.15)$$

где $E(r, t)$ — распределение электрического поля в цилиндрическом устройстве. Этот параметр может зависеть от времени и представляется в виде

$$E(r, t) = r \frac{V(t)}{\ln(r_1/r_2)} \quad (8.16)$$

— Зависимость от времени можно аппроксимировать следующим выражением:

$$E(r, t) = \frac{r_1}{p} a e^{t/\tau} \quad (8.17)$$

где a и τ — константы, зависящие от параметров системы.

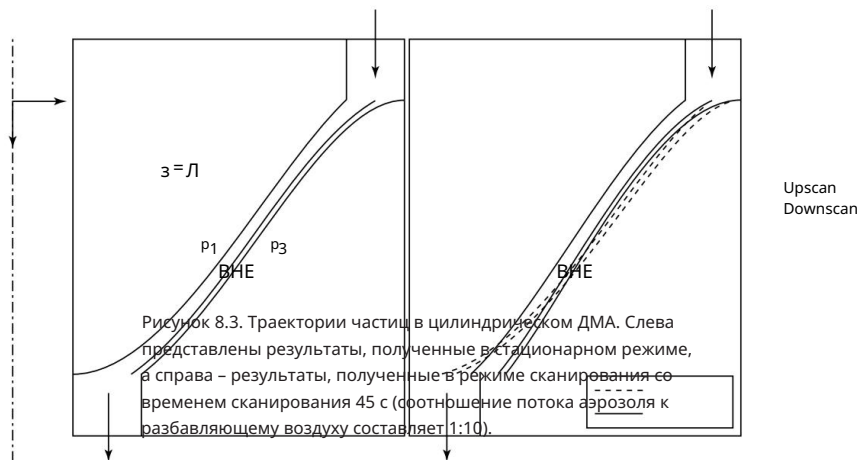
Как можно понять, постоянное изменение разности потенциалов вызывает неустойчивости, которые не позволяют установиться устойчивому потоку заряженных частиц. Такая нестабильность создаёт дополнительный источник погрешности. В то же время, как показано в [7], если изменение разности потенциалов происходит медленно, то оно не оказывает существенного влияния на корректность измерений. Результаты, полученные как для стационарного, так и для медленного сканирования режимов измерений, представлены на рисунке 8.3.

Как видно из графиков, траектории частиц, полученные при сканировании режима разности потенциалов, имеют некоторые неопределенности, связанные с их положением. Эти неопределенности в основном связаны с шириной аэрозольного потока. Сплошные и пунктирные линии представляют собой сканирование разности потенциалов вверх и вниз соответственно. С увеличением времени сканирования погрешность измерений соответственно уменьшается. Как видно, разница в кривизне траекторий, полученных для двух режимов работы ДМА,

Р

З

З=0



Наиболее ярко выражено на стадии приближения частицы к внутреннему цилиндру. Как показано в [8], течение можно считать стационарным, за исключением некоторых областей вблизи поверхностей внутреннего и внешнего цилиндров. Было показано, что на входе в ДМА течение газа является поршневым, а при определенной длине устройства к выходу становится вязким. Оба типа течения были рассмотрены для применения в [9]. Различие в поведении течения было оценено методом Монте-Карло [6] для оценки влияния броуновского движения на смещение траектории частицы. Было обнаружено, что диффузионное движение приводит к расширению пучка траекторий частиц с одинаковым зарядом и размером, и, соответственно, одинаковой электрической подвижностью. Аналитический подход был использован [7] для определения, что при относительно больших временах сканирования (90–300 с) все представленные методы дают практически одинаковые результаты, причем наибольшее расхождение находится в пределах нескольких процентов. Однако при сокращении времени сканирования (30–45 с) расхождение результатов, полученных с помощью разных математических моделей, достигает 10% и более. Кроме того, для достижения максимально возможной точности восстановленной спектральной плотности мощности (СПМ) необходимо учитывать неопределенности, вносимые конденсационными увеличителями частиц и оптическими счетчиками [10].

В последнее время были предложены миниатюрные и многоканальные ДМА [11, 12]. Миниатюризация была достигнута путём замены конденсационного увеличителя частиц и оптического счётчика системой, способной измерять заряд частиц. Несмотря на всю привлекательность этого подхода, он обладает рядом недостатков, связанных, главным образом, с необходимостью измерения очень малых зарядов и токов (10⁻¹⁵ А и менее). Кроме того, некоторые частицы способны приобретать несколько элементарных зарядов, которые стано

достаточно точным, особенно для малых частиц, поскольку эффективность зарядки таких частиц очень мала. Тем не менее, он может обеспечить относительно точные результаты для частиц размером от 50 до 500 нм.

Теперь оценим вклад диффузии в движение частиц в электрическом поле, который обычно не учитывается при восстановлении спектральной плотности мощности (СПМ) по необработанным результатам измерений. Рассмотрим упрощённый вариант процесса, включающий движение аэрозольных частиц между двумя заряженными плоскими пластинами. Он не имеет существенных отличий от стандартного цилиндрического устройства, но позволяет гораздо нагляднее продемонстрировать ситуацию читателю.

Рассмотрим сначала процесс диффузии заряженной частицы, движущейся в потоке газа в электрическом поле. Если предположить, что каждая частица имеет электрический заряд e , радиус r и коэффициент диффузии D , то движение частицы в макроскопическом потоке газа будет состоять из двух микроскопических потоков: диффузии и движения под действием электрического поля:

$$\mathbf{j} = -D \nabla c + B F c + v c \quad (8.18)$$

где $c(r, t)$ — концентрация частиц в точке r в момент времени t , $F = eE$ — величина электрического поля, B — подвижность частиц, которая связана с коэффициентом диффузии соотношением $D = BkT$, а v — макроскопическая скорость потока.

Учитывая, что расстояние между заряженными пластинами x_0 много меньше их размеров, электрическое поле между ними можно считать однородным. Если разность потенциалов между пластинами равна U , то напряжённость электрического поля равна $E = U/x_0$. Учитывая, что ось x направлена перпендикулярно от одной пластины к другой, а ось y совпадает с вектором скорости газа, уравнение (8.18) можно переписать в виде

$$j_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{e U}{x_0} c, \quad j_y = v c \quad (8.19)$$

Как можно понять, знак «минус» перед вторым членом в скобках означает, что направления оси x и вектора E противоположны. Векторы i_x и i_y являются единичными векторами вдоль осей x и y . Для вывода уравнения диффузии для концентрации частиц сначала запишем уравнение непрерывности для $c(x, y, t)$, которое с учётом соотношения (8.19) принимает вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (8.20)$$

Для установившихся условий $\partial c / \partial t = 0$, и подстановка (8.19) в (8.20) даёт

$$D \nabla^2 c = 0 + v y \frac{\partial c}{\partial x} \quad (8.21)$$

В этом уравнении не учитывается перенос частицы за счёт диффузии вдоль оси y , поскольку он пренебрежимо мал по сравнению с переносом частицы со скоростью $v y$. Для решения уравнения (8.21) необходимо добавить некоторые граничные условия. Прежде всего, предположим, что частица после столкновения захвачена пластиной и остаётся на ней.

$$c(x=0) = c(x=x_0) = 0 \quad (8.22)$$

Чтобы решить уравнение (8.21), сначала перепишем его в виде $c(x, y) = c(x)c(y)$, и

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{c(x)} \frac{dc(x)}{dx} \right) + \frac{1}{c(y)} \frac{dc(y)}{dy} = -\lambda^2 c(y) \quad (8.23)$$

Для продольного направления результат для $c(y)$ получается как $e^{-\lambda y}$

$$c(y) = e^{-\lambda y} \quad (8.24)$$

Для поперечного направления решение для $c(x)$ имеет вид

$$c(x) + c''(x) + c(x) = 0 \quad (8.25)$$

Характеристическое уравнение для дифференциального уравнения второго порядка (8.25) можно записать в виде

$$z^2 + z + x_0 k T = 0 \quad (8.26)$$

с решением

$$z_{1,2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 - 4x_0 k T}}{2} \quad (8.27)$$

Решение для $c(x)$ в уравнении (8.25) можно записать как

$$c(x) = c_1 e^{\frac{-1 + \sqrt{1 - 4x_0 k T}}{2} x} + c_2 e^{\frac{-1 - \sqrt{1 - 4x_0 k T}}{2} x} \quad (8.28)$$

Для удовлетворения граничных условий при $x = 0$ необходимо применить $c_2 = 0$. Для удовлетворения граничных условий при $x = x_0$ необходимо решить уравнение

$$\frac{1}{c(x_0)} \frac{dc(x_0)}{dx} = 0 \quad (8.29)$$

что дает решение в виде $\pi^2 n^2 x_0^2$

$$\lambda^2 = \frac{\pi^2 n^2}{x_0^2} \quad (8.29)$$

Наконец, решение уравнения (8.21) равно

$$c(x, y) = \sum_n \frac{1}{x_0} \sin \left(\frac{\pi n x}{x_0} \right) e^{-\frac{\pi^2 n^2 x_0^2}{4x_0 k T} y} \quad (8.30)$$

начальные условия. Пусть аэрозольные частицы попадают в пространство между параллельных пластин через тонкую щель шириной x . Концентрация Частицы в этой точке принимают за c_0 . Распределение концентрации в пространстве между пластинами можно получить, решив уравнение (8.30), предполагая, что ряд Коэффициенты c_n определяются для начальных условий. Распределение концентрации на входе в пространство можно записать как

$$c(x, y = 0) = c_0 \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{2\pi^2 n^2 D}{x^2}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{x_0}\right) \right) \quad (8.31)$$

Принимая во внимание ортогональные отношения, коэффициенты ряда равны рассчитывается как

$$c_n = \frac{4kT}{2x_0 kT} \exp\left(-\frac{2\pi^2 n^2 D}{x^2}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{x_0}\right) + \frac{2\pi^2 n^2 D}{x^2} \exp\left(-\frac{2\pi^2 n^2 D}{x^2}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{x_0}\right) \quad (8.32)$$

Подстановка (8.30) в (8.32) дает

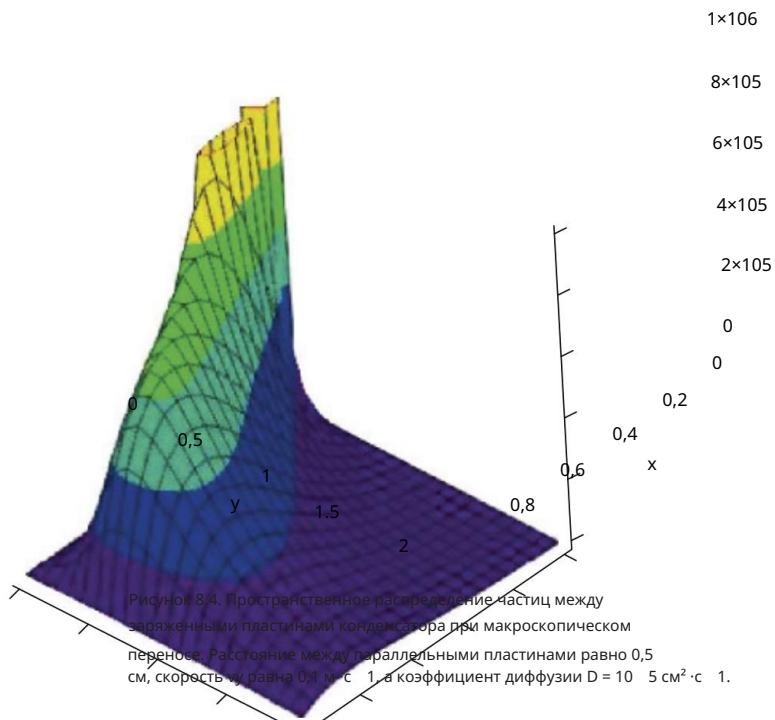
$$c(x, y) = \frac{4kT}{2x_0 kT} \exp\left(-\frac{2\pi^2 n^2 D}{x^2}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{x_0}\right) + \frac{2\pi^2 n^2 D}{x^2} \exp\left(-\frac{2\pi^2 n^2 D}{x^2}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{x_0}\right) \quad (8.33)$$

Решение уравнения (8.21) с граничными условиями (8.22) и начальными условиями (8.31) показано на рисунке 8.4. Как видно, диффузионные процессы ответственны за расширяя пучок траекторий частиц, предотвращая эти траектории от представлены в виде четко определённых линий. На этом основании можно сделать вывод, что Процесс диффузии может внести значительную неопределенность в рассмотрение процесса движения частиц в электрическом поле.

8.5

Диффузионная аэрозольная спектрометрия

Диффузионные аэрозольные спектрометры обычно используются для измерения аэрозолей. Распределение размеров и концентрации. Принцип работы устройства DAS основан на способности аэрозольных частиц отклоняться от линий траектории газа из-за диффузии. Этот процесс, связанный с размером частиц, отвечает за возможное столкновение с поверхностью вдоль траектории движения газа. Если геометрия Если известен путь, вероятность столкновения частицы определенного размера с Поверхность можно количественно оценить. Как можно понять, существует также некоторая вероятность



отскока частицы от поверхности после столкновения [14, 15]. Однако на данном этапе мы предполагаем, что частица оседает на поверхности, и вернёмся к задаче об отскоке позже.

Различные исследования подтвердили возможность использования DAS для измерения спектра и концентрации частиц в различных средах, как в открытой атмосфере, так и внутри зданий [16, 17]. Прибор способен предоставлять точные и надёжные данные, что было подтверждено на международном сравнительном научном совещании, проведённом в июне-июле 1993 года в Венском университете [18]. Рассмотрим теперь, как измерения спектральной плотности распределения (PSD) и концентрации выполняются с помощью DAS.

Спектр размеров частиц восстанавливается на основе измерений прохождения частиц определённых размеров через ряд ступеней с известной геометрией, стратегически расположенных в устройстве. Исходя из этого, для преобразования исходных данных в распределение размеров частиц необходимо рассмотреть обратную задачу.

Как уже обсуждалось, DAS позволяет измерять диффузионную подвижность частиц, что позволяет определить их размер, если известен коэффициент диффузии частиц в газовом носителе. Проникновение определяется как отношение концентрации частиц на выходе диффузионной батареи к концентрации на входе в устройство. Существуют различные конструкции диффузионных батарей. Однако две наиболее распространённые конструкции используют либо тонкие цилиндрические каналы в качестве проходов для аэрозоля, либо

часто [19, 20]. Для получения результатов о проникновении через диффузионную батарею с n экранами измеряются концентрации частиц до и после экранов, которые затем используются для определения величины проникновения (отношения концентрации после экранов к концентрации до экранов).

Теперь мы можем рассмотреть фундаментальную проблему, связанную с определением минимального количества диффузионных батарей, необходимых для получения достаточной информации, позволяющей восстановить распределение частиц по размерам. Одномодовый спектр размеров частиц можно построить, если известны средний размер частиц и ширина распределения частиц. В результате для восстановления одномодового спектра размеров частиц требуются два независимых измерения проникновения, поскольку два параметра распределения частиц могут быть получены из двух независимых уравнений.

Для реконструкции бимодального распределения применяется более сложная стратегия, требующая знания пяти параметров. Как можно понять, для их вычисления необходимо решить пять независимых уравнений, поэтому пять независимых проникновений необходимо провести измерения.

8.5.1

Первичные результаты измерений и их обработка – параметризация размера частиц
Распределение

Практический опыт показывает, что после измерений с помощью DAS относительно большие наборы данных требуют математической обработки. Это означает, что точная форма кривой распределения плотности мощности (ПРМ) не играет решающей роли, поскольку зачастую она имеет случайные источники. В этом случае реальная ПРМ может быть представлена одним из стандартных распределений, ранее обсуждавшихся в разделе 7.2 и главе 1. Как мы покажем далее, метод диффузионной динамики, обычно используемый для математического анализа результатов, полученных с помощью DAS, дополнительно ограничивает точность восстановления ПРМ по измеренным данным. Исходя из этого, любая попытка построить график ПРМ, содержащий более двух мод, может считаться экзотическим упражнением, и наше обсуждение будет ограничено бимодальными распределениями размеров частиц.

Следует отметить, что для диффузионных батарей экранного типа полуэмпирические формулы [19, 20], основанные на теоретических положениях, разработанных Киршем и Стечкина [21, 22], используются:

$$P(n, D) = e^{-An Pe^{2/3}} \quad (8.34)$$

Здесь $A = 4,52$ — константа, зависящая от типа экрана и других условий процесса, n — количество экранов, используемых в диффузионной батарее, $Pe = 2Ru_0/D$ — число Пекле, которое показывает соотношение между макроскопическим и микроскопическим переносом или диффузией, R — радиус канала, u_0 — усредненная скорость потока, D — коэффициент диффузии, а $P(n, D)$ — проникновение частиц с коэффициентом диффузии D через диффузионную батарею с n экранами.

Выражение (8.34) можно использовать для расчета коэффициента диффузии или соответствующего радиуса частиц, если частицы имеют одинаковый радиус или если распределение плотности мощности равно

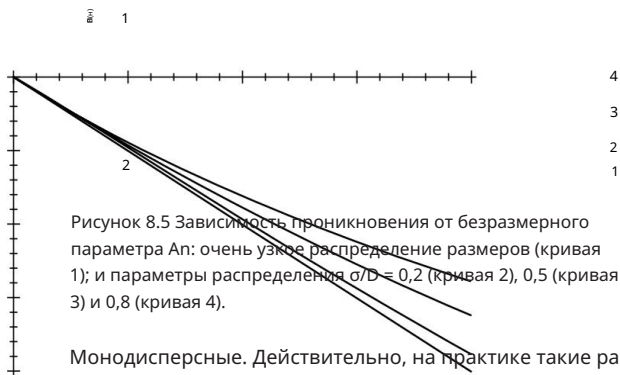


Рисунок 8.5 Зависимость проникновения от безразмерного параметра A_n : очень узкое распределение размеров (кривая 1); и параметры распределения $\sigma/D = 0,2$ (кривая 2), $0,5$ (кривая 3) и $0,8$ (кривая 4).

Монодисперсные. Действительно, на практике такие распределения частиц встречаются редко, и для более часто встречающихся полидисперсных систем приходится использовать другой математический подход. В этих ситуациях спектр размеров частиц может быть описан функцией $F(r)$, где r — радиус частицы (8.5), или функцией $f(D)$, где D — коэффициент диффузии. Эта функция может быть определена как $dN = N_0 f(D) dD$, где dN — число частиц с коэффициентами диффузии в диапазоне от D до $D + dD$, а N_0 — концентрация частиц в системе. Между функциями $f(D)$ и $F(r)$ существует связь, которая может быть выражена как

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu R} \left(\frac{\lambda}{P} \right)^{1+\frac{b}{a}} \frac{1}{Re} \frac{cR}{\lambda} \quad (8.35)$$

где $a = 1,246$, $b = 0,42$ и $c = 0,87$ — константы, $\lambda = 6,53 \times 10^{-6} T/T_0$ — средняя длина свободного пробега в газовой фазе при температуре T , а $T_0 = 296,2$ K.

Проникновение частиц связано с распределением размеров частиц следующим образом:

$$p(n) = \int_0^{\infty} \frac{P(D, n) f(D) dD}{\int_0^{\infty} f(D) dD} \quad (8.36)$$

Например, рассмотрим функцию $p(n)$ для диапазона значений ширины распределения и одного и того же усреднённого размера частиц. Если эти кривые построить как функции безразмерного параметра A_n , то номер экрана n можно представить так, как показано на рисунке 8.5. Видно, что все кривые начинаются в точке $p(n=0) = 1$, а затем расходятся. Следует отметить, что кривые пересекаются только в точке начала координат, что означает единственность решения задачи и возможность решения обратной задачи.

Анализ экспериментальных данных включает извлечение из этих кривых информации о параметрах распределения. Эта задача может быть успешно решена и получены достоверные результаты в случае существенного отклонения кривых друг от друга. На основании этого можно сделать вывод о возможности осуществления процедуры преобразования данных о проникновении в параметры распределения по размерам.

Параллельно решается задача для радиуса частицы,

$$r = \int_0^{\infty} p(D) \phi(D) dD \quad (8.37)$$

и ширина распределения,

$$\sigma = \sqrt{\int_0^{\infty} D^2 p(D) \phi(D) dD - r^2} \quad (8.38)$$

Эти параметры предоставляют исчерпывающую информацию для построения графика распределения размеров частиц.

Такой подход был предложен в [23], где окончательная плотность распределения частиц аппроксимировалась стандартным распределением Лапласа как функция коэффициента диффузии с последующим преобразованием в соответствующий спектр размеров частиц.

Уравнение (8.34) [19, 20] можно переписать как

$$p(n, D) = e^{-A_1 n D^{2/3}} \quad (8.39)$$

где константа $A_1 = A/2au_0$. Предполагалось, что n достаточно велико, чтобы можно было подставить его в (8.39) и затем использовать приближение седловой точки (8.36) для оценки значения интеграла.

Выражение под интегралом (8.36) можно переписать как $eF(D) =$

$$e^{-A_1 n \phi(D) + \ln f(D)} \quad (8.40)$$

где $\phi(D)$ — экспоненциальная часть функции $p(n, D)$, которая зависит от D .

Подстановка (8.40) в (8.34) и интегрирование приближения седловой точки для проникновения дает

$$P(n) = \int_0^{\infty} e^{-A_1 n \phi(D) + \ln f(D)} dD \quad (8.41)$$

и положение седловой точки рассчитывается по формуле

$$A_1 n = f'(D_0) / \phi'(D_0) \quad (8.42)$$

Уравнения (8.41) и (8.42) теперь можно использовать для реконструкции PSD.

8.5.2

Подгонка кривых проникновения

Основная проблема инверсии — неустойчивость решения, приводящая к преобразованию небольших экспериментальных ошибок в значительные неопределенности окончательного решения. Для преодоления этого препятствия (уравнение (8.36)) можно применить метод подгоночных кривых. Основная идея метода заключается в корректировке кривых проникновения по экспериментальным результатам. Это может быть реализовано посредством параметризации подгоночных кривых. Проникновение полидисперсного аэрозоля через диффузионную батарею $P(n)$ представлено как функция двух параметров:

$$P(n) = e^{-a_1 D^{2/3} n + b_1 n^{3/2}} \quad (8.43)$$

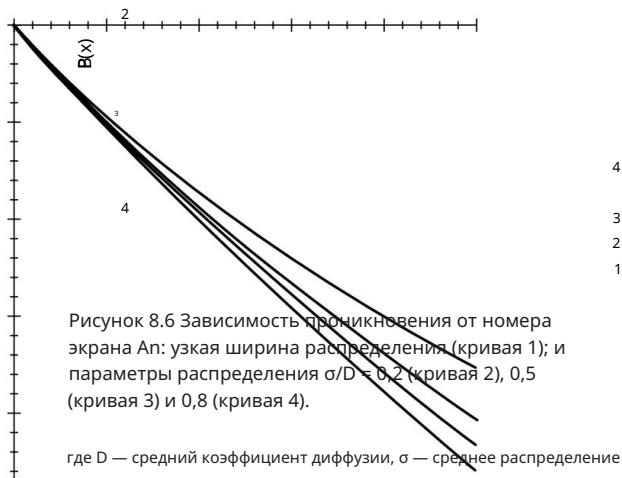


Рисунок 8.6 Зависимость проникновения от номера экрана A_n : узкая ширина распределения (кривая 1); и параметры распределения $\sigma/D = 0,2$ (кривая 2), $0,5$ (кривая 3) и $0,8$ (кривая 4).

где D — средний коэффициент диффузии, σ — среднее распределение $2/3$, $a b = 23,7$ можно определить мысленно вычисляются, r_0 — радиус волокна экспериментально. Коэффициенты $a_1 = A(2r_0u_0)$ экрана, u_0 — средняя скорость потока, а $A = 4,52$ — константа веерного фильтра, определённая ранее.

На рисунке 8.6 представлены кривые проникновения в зависимости от количества экранов, при этом в качестве независимой величины выбрано $x = a_1 n$. Кривые 1, 2, 3 и 4 соответствуют относительным ширинам распределения $\sigma/D = 0,4, 0,5, 0,6$ и $0,8$ соответственно.

Эти кривые напоминают сценарий, представленный на рисунке 8.5, что означает, что теоретические кривые можно легко подогнать под экспериментальные данные, которые определяются формулой (8.43).

Неопределённости, связанные с этой стратегией, связаны с экспериментальными ошибками, поскольку при интегральных измерениях различные типы сбора данных имеют разные погрешности. Для согласования теоретических зависимостей с экспериментальными кривыми можно использовать метод наименьших квадратов.

Этот подход применим в основном в случае одномодового распределения. Если рассматривается распределение с двумя или более модами, или если ширина распределения относительно велика, то этот метод неприменим.

8.5.3

Преобразование интегрального уравнения в нелинейную алгебраическую форму

Рассмотрим теперь другой, более надёжный метод преобразования измеренных данных в спектральную плотность мощности. Уравнение, используемое для преобразования коэффициента проникновения частиц,

$$P(n) = \int_0^{\infty} e^{-AnD^{2/3}} \varphi(D) dD \quad (8.44)$$

где $\varphi(D)$ — распределение коэффициента диффузии. Простой анализ этого уравнения показывает, что введение новых переменных $x = D^{2/3}$ позволяет упростить уравнение, а приращение размера частиц можно выразить как

$$dN = N_0 \varphi(D) dD = N_0 \psi(x) dx \quad (8.45)$$

Тогда уравнение (8.44) можно переписать как

$$P(n) = \int_0^{\infty} e^{-Anx} \psi(x) dx \quad (8.46)$$

Если зависимость концентрации частиц от их размера является случайной величиной, распределённой по заданному выражению, то любая функция этой величины также является случайной величиной, определяемой тем же выражением. Это означает, что распределение переменной x можно представить в виде гамма-распределения с параметрами, вычисляемыми как

$$\psi(x) = \frac{\lambda^\gamma}{\Gamma(\gamma)} e^{-\lambda x} x^{\gamma-1} \quad (8.47)$$

где $\Gamma(\gamma)$ — гамма-функция Эйлера. Тогда уравнение (8.46) можно представить в виде

$$P(n) = \frac{\lambda^\gamma}{\Gamma(\gamma)} \int_0^{\infty} e^{-(\lambda+An)x} x^{\gamma-1} dx \quad (8.48)$$

После интегрирования функцию проникновения можно преобразовать в очень простую форму:

$$P(n) = 1 + \frac{An^\gamma}{\lambda} \quad (8.49)$$

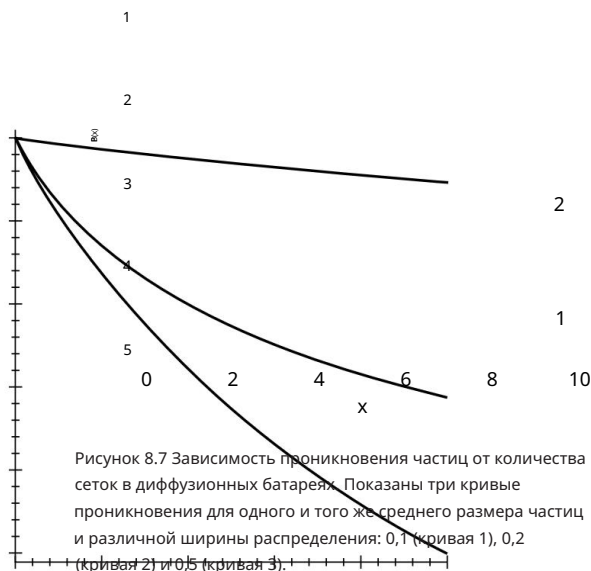
Учитывая, что имеется всего две неизвестные, два экспериментально полученных значения коэффициента проникновения частиц позволяют восстановить одномодовую СПМ путем подстановки в формулу (8.49) и получить параметры λ и γ , достаточные для построения графика СПМ. Более того, вид зависимости (8.49) позволяет выбрать неизвестные переменные λ и γ , что исключает необходимость сложного решения системы нелинейных уравнений. Напротив, она сводится к простым независимым алгебраическим нелинейным уравнениям. Проиллюстрируем этот подход.

Предположим, что выполнены два измерения P_1 и P_2 значений проницаемости, соответствующих номерам экранов n_1 и n_2 соответственно. Для удобства введем новую безразмерную переменную $\lambda_0 = \lambda/A$. Тогда уравнение (8.49) можно переписать в безразмерном виде как

$$P(n) = 1 + \lambda_0 n^\gamma \quad (8.50)$$

Из (8.49) можно показать, что

$$\lambda_0 = \frac{n_1^{n_2} (1 + \lambda_0^{n_2}) \ln P_2 / \ln P_1 - 1}{n_2} \quad (8.51)$$



И

$$y = \ln \frac{\ln P_1}{n_1} \quad (8.52)$$

$$n_2 \left(P_2^{-1/y} - 1 \right) + 1$$

Уравнения (8.51) и (8.52) могут быть использованы независимо для расчета параметров λ и γ соответственно. Экспериментальная проверка показала, что данный подход к решению обратной задачи дает надежные результаты в случаях, когда экспериментальные погрешности данных о проникновении невелики.

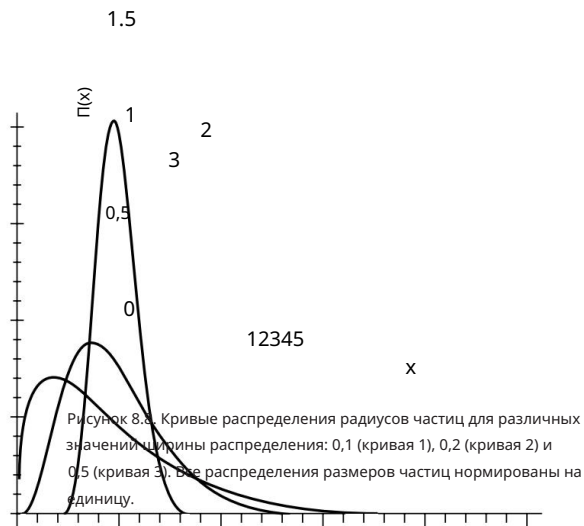
На рисунке 8.7 показаны нормализованные кривые проникновения, построенные в зависимости от безразмерного параметра $x = \Delta p$ для трёх различных распределений с одинаковым усреднённым размером частиц, но с разным отношением σ/D . На рисунке 8.8 показаны кривые распределения для результатов проникновения, представленных на рисунке 8.7. Все распределения нормализованы к единице.

Различные применения измерений спектра размеров частиц и их анализа в различных средах, включая лабораторные эксперименты и атмосферные исследования, можно найти в [2, 14–17, 24–26].

8.5.4

Влияние экспериментальных ошибок на реконструкцию распределения размеров частиц

Проведение идеальных измерений, исключающих существенные экспериментальные ошибки, в аэрозольной практике крайне сложно. Поскольку экспериментальные ошибки неизбежны, мы стараемся оценить, как они могут повлиять на реконструкцию спектральной плотности распределения (СПД). Также важно оценить величину ошибки, которая делает результаты бессмысленными.



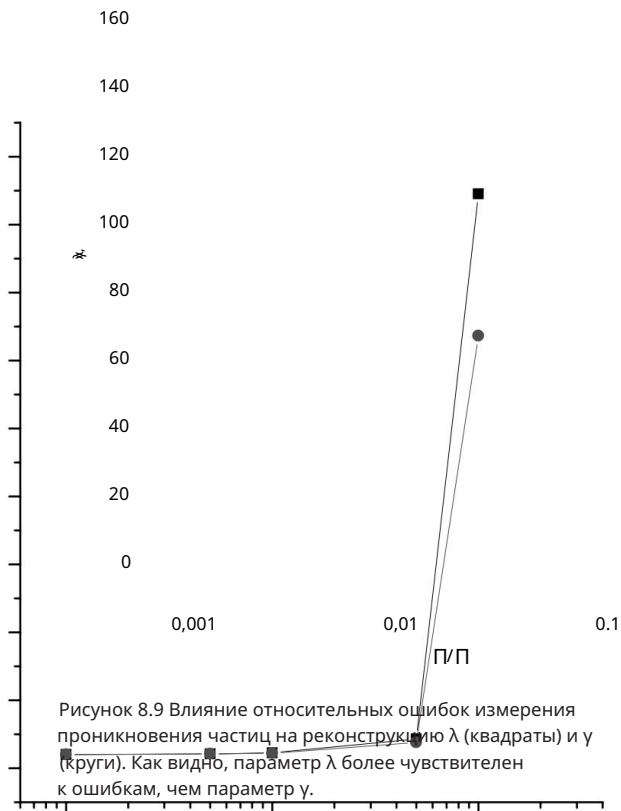
Сначала проанализируем уравнения (8.51) и (8.52). Если предположить, что значение проникновения P_1 получено идеально точно, то неопределённость будет соответствовать только неопределённости P_2 . Поскольку P_1 и P_2 — независимые параметры, это предположение не улучшит задачу.

Задачу можно сформулировать следующим образом. Для гамма-распределения были выбраны определённые параметры $\lambda = 4$ и $\gamma = 4$, что означает $x = 1$ и $\sigma = 0,5$. На этой основе использование уравнения (8.49) позволяет рассчитать значения проникновения $P(x)$ при $x_1 = 0,5$ и $x_2 = 3$, то есть $P_1 = P(x_1) = 0,624\ 295$ и $P_2 = P(x_2) = 0,106\ 622$.

Важно знать, как влияет относительная погрешность P_1/P_1 на вычисляемые параметры λ и γ , и особенно на значения x и σ . Результаты соответствующих исследований представлены на рисунках 8.9 и 8.10.

Как видно из рисунка 8.9, относительные погрешности измеренных значений проникновения (P/P) приводят к отклонению параметров распределения λ и γ от их прежних значений. На практике при относительных погрешностях $P/P > 0,05$ отклонение невелико, и измерения имеют смысл. За этим пределом отклонения восстановленных параметров распределения становятся большими, и измерения можно считать бессмысленными. При этом отклонение параметров λ и γ происходит достаточно когерентно, то есть, несмотря на существенное отклонение, их соотношение остаётся относительно стабильным (см. рисунок 8.10). Видно, что при отклонении параметров λ и γ от своих исходных значений в 40 раз средний размер частиц отклоняется всего лишь в 0,25 раза. Очевидно, что отклонение ширины распределения остаётся весьма значительным.

Важный вывод из этого рассмотрения состоит в том, что если из экспериментальных измерений требуется только средний размер частиц, то $P/P = 0,1$ можно было бы считать пороговым значением, позволяющим считать конечные результаты значимыми.



С другой стороны, если требуются средний размер частиц и ширина распределения, тогда погрешность должна быть ограничена 0,05.

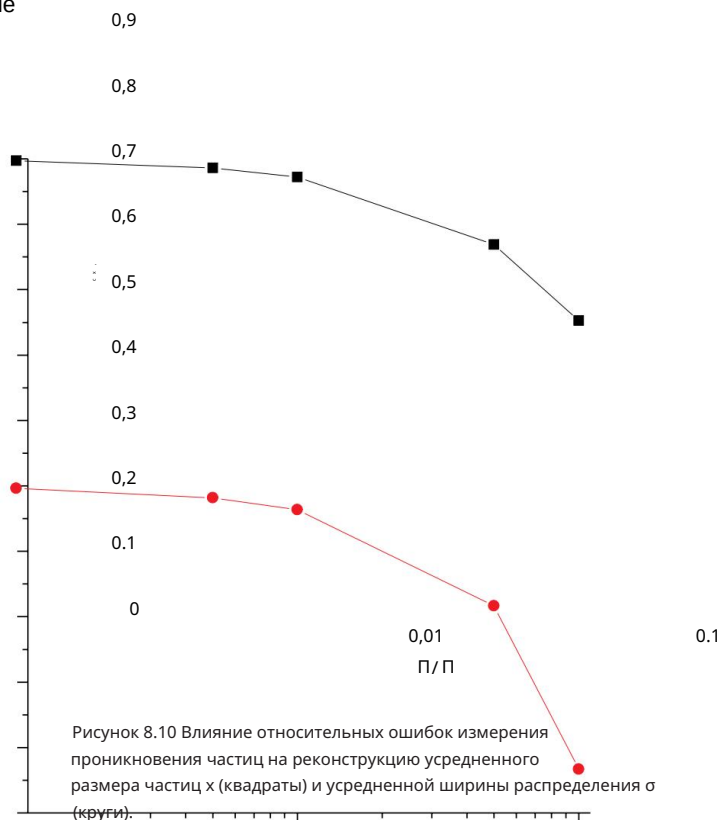
Аналогичная картина наблюдается, если относительная погрешность $P/P < 0$. В этом случае Направление отклонения λ и γ остается прежним, как видно на рисунке 8.11.

Зависимость уровня неопределенности от восстановленного среднего размера частиц и ширина распределения сохраняет свою форму аналогично предыдущему случаю ($P/P > 0$) только если графики «перевернуты», как показано на рисунке 8.12. Как видно, тенденция соотношение между рассчитанными λ и γ как функцией P/P остается такой же.

8.5.5

Реконструкция бимодальных распределений

В реальных ситуациях некоторые аэрозольные системы могут быть получены путём смешивания различных потоков, создаваемых альтернативными источниками. В результате, СПФ может иметь многомодальный характер, отражающий несколько способствующих этому одномодовых распределений.



В качестве примера можно рассмотреть бимодальное распределение, состоящее из двух распределений со средними размерами $x_1 = 2$ и $x_2 = 1$, и ширинами $\sigma_1/x_1 = 1/4$ и $\sigma_2/x_2 = 1/2$, как показано на рисунке 8.13. Кривая 3 представляет собой полученное распределение, который состоит из двух одномодовых распределений, представленных кривыми 1 и 2. два отчетливых пика на кривой 3 отражают бимодальную природу этой аэрозольной системы. Другой сценарий представлен на рисунке 8.14. Результирующее распределение размеров (кривая 3) не имеет отдельных мод, поэтому очень трудно утверждать, что она имеет бимодальный характер, который может привести к неверной интерпретации кривой 3 как одномодового распределение.

Теперь можно рассмотреть стратегию реконструкции бимодального распределения на основе первичных экспериментальных результатов по проникновению частиц. Сначала Рассмотрим бимодальное распределение, состоящее из двух одномодовых распределений:

$$f_0(\lambda_1, \gamma_1, \lambda_2, \gamma_2, x) = \alpha \gamma_1^{\lambda_1} e^{-\lambda_1 x \gamma_1} + (1 - \alpha) \gamma_2^{\lambda_2} e^{-\lambda_2 x \gamma_2} \quad (8.53)$$

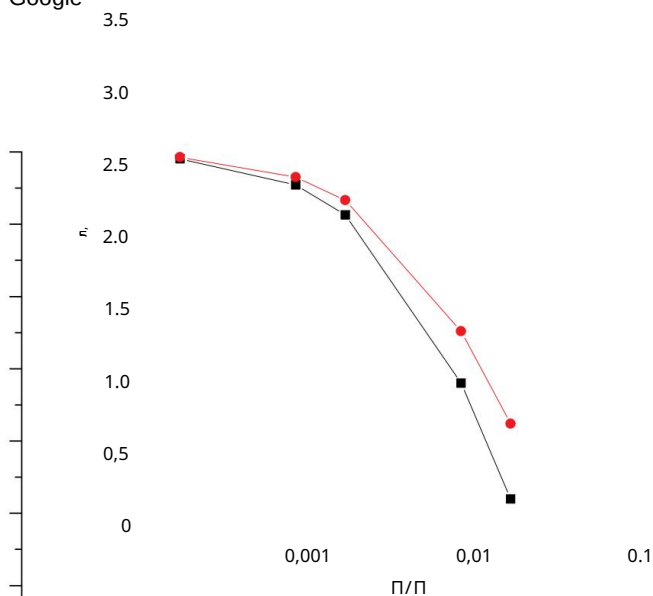


Рисунок 8.11 Влияние отрицательных относительных ошибок измерений проникновения частиц на восстановленное распределение размеров частиц λ (квадраты) и γ (круги).

где α представляет первое распределение с параметрами λ_1 и γ_1 , а $(1 - \alpha)$ относится ко второму распределению с параметрами λ_2 и γ_2 . Предположим, что $0 < \alpha < 1$, и полученное распределение $f_0(\lambda_1, \gamma_1, \lambda_2, \gamma_2, x)$ нормализовано к единице.

Используя уравнения (8.46) и (8.53), проникновение аэрозоля через диффузионный батарея может быть записана в форме

$$P(n) = \alpha \frac{A_n^{\gamma_1}}{1 + \lambda_1} + (1 - \alpha) \frac{A_n^{\gamma_2}}{1 + \lambda_2} \quad (8.54)$$

Теперь параметры комбинированного распределения, то есть λ_1 , γ_1 , α , λ_2 и γ_2 , можно рассчитать, используя измеренные данные проникновения: P_1 , P_2 , P_3 , P_4 и P_5 .

Как обсуждалось, полученная система из пяти нелинейных алгебраических уравнений с пятью неизвестными может быть легко решена известными современными численными методами. Однако следует отметить, что уравнения используют экспериментальные результаты, полученные с некоторыми неопределенностями, что усложняет задачу. В этой ситуации удобно использовать функциональную зависимость между данными о проникновении и неизвестными величинами (8.54).

Когда x относительно мал и $P(x)$ сравнима с 1, то она определяется в основном вторым членом уравнения (8.54), предполагая, что $\lambda_1 < \lambda_2$. С другой стороны, когда $P(x)$ значительно меньше 1, зависимость определяется первым членом.

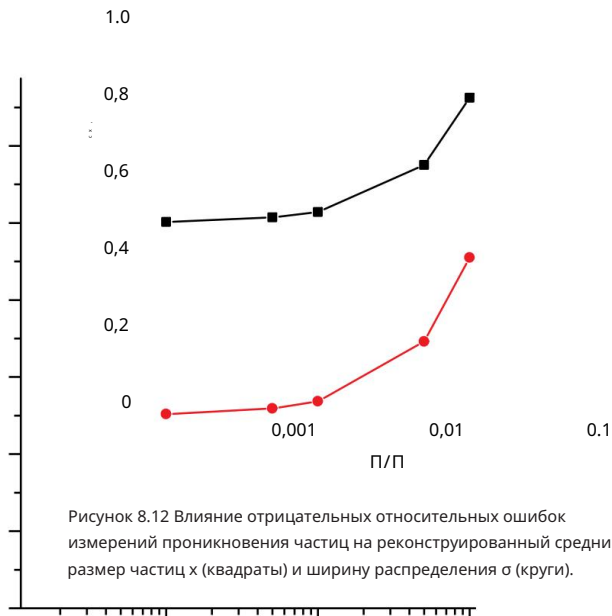


Рисунок 8.12 Влияние отрицательных относительных ошибок измерений проникновения частиц на реконструированный средний размер частиц x (квадраты) и ширину распределения σ (круги).

В то же время уравнение (8.54) линейно относительно α , что требует использования для расчетов значения проникновения P_3 .

Итак, для оценки значений λ_2 и γ_2 сначала подставляем результаты проницаемости P_1 и P_2 в уравнения (8.51) и (8.52). Затем, аналогичная подстановка P_4 и P_5 в те же уравнения позволяет оценить λ_1 и γ_1 . Наконец, α получается следующим образом:

$$\alpha = \frac{P_3 (1 + x_3/\lambda_1) \gamma_1 (1 + 3x_3/\lambda_1) \gamma_1}{(1 + x_3/\lambda_2) \lambda_2} \quad (8.55)$$

Данный подход можно использовать в качестве первого приближения. Для уточнения результатов может потребоваться стандартная процедура последовательных приближений.

8.5.6

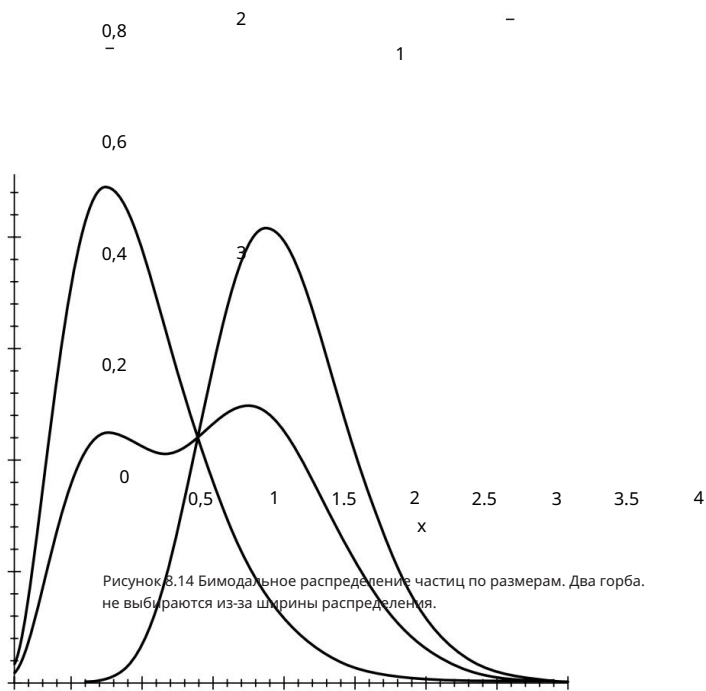
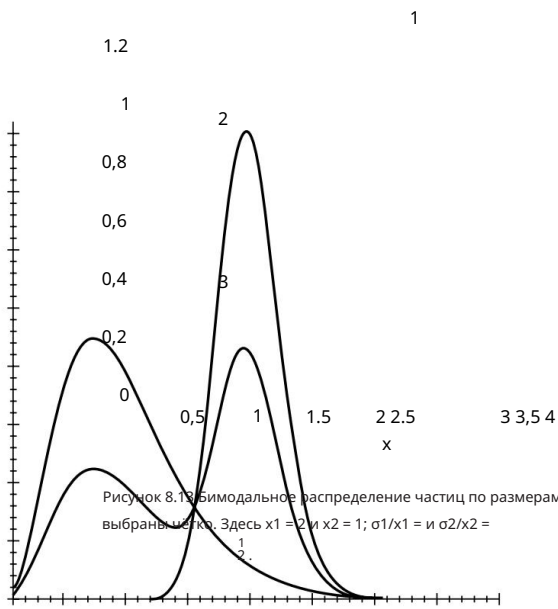
Математический подход к реконструкции бимодального распределения по данным о проникновении частиц

Рассмотрим теперь, как математический подход, описанный в предыдущем разделе, работает для реконструкции бимодальной спектральной плотности мощности. Сначала рассмотрим два распределения с параметрами: $\lambda_1 = 32$, $\gamma_1 = 64$, $\lambda_2 = 4$, $\gamma_2 = 4$, $\alpha = 0,5$, $x_1 = 2$, $x_2 = 1$, $\sigma_1 = 1$ и $\sigma_2 = 1$.

Графическое

14,

представление этих распределений представлено на рисунке 8.13. Как уже обсуждалось, горбы на кривой 3 весьма выражены. Тогда значения проникновения



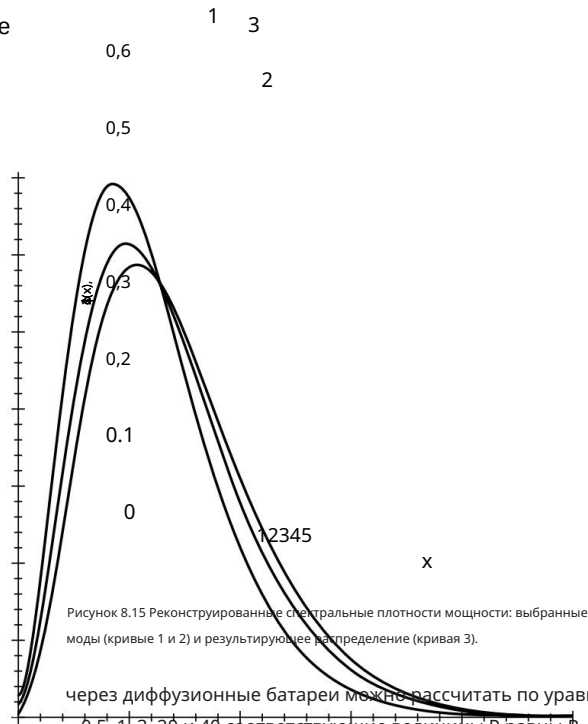


Рисунок 8.15 Реконструированные спектральные плотности мощности: выбранные моды (кривые 1 и 2) и результирующее распределение (кривая 3).

через диффузионные батареи можно рассчитать по уравнению (8.54). Например, при $x = \Delta p = 0,5, 1, 3, 20$ и 40 соответствующие величины P равны $P = 0,498, 0,275, 0,0549, 0,000\ 386$ и $0,000\ 0342$. В этом случае первое приближение даёт хорошие результаты для среднего размера. Однако для ширины распределения результаты не столь хороши: $x_1 = 1,52, x_2 = 1,28, \sigma_1 = 0,76, \sigma_2 = 0,65$ и $\alpha = 0,656$. Ширина распределения слишком широка, как видно на рисунке 8.15. В то же время, несколько итерационных расчётов позволяют получить желаемую точность.

8.5.7

Решение обратной задачи методом регуляризации

Существуют и другие подходы к решению обратной задачи, если уравнение неустойчиво. Некоторые из них основаны на регуляризации неустойчивого уравнения, что позволяет получить устойчивые решения [27–30]. Представим уравнение сначала в виде интегрального уравнения Фредгольма [31, 32].

Значение проникновения через диффузионные батареи можно рассчитать как

$$P_i = \int_0^{\infty} K(x, p_i) f(x) dx + \epsilon_i \quad (8.56)$$

где P_i — проникновение через батарею с p_i экранами, $K(x, p_i)$ — ядро интегрального уравнения проникновения частиц размером x через батарею с p_i экранами, а $f(x)$ — спектральная плотность распределения, подлежащая расчёту. Действительно, это уравнение Фредгольма второго типа, модифицированное из уравнения первого типа.

$$\Pi = \sum_{j=1}^N K(x_j, n_i) f(x_j) x_j + \text{err}_i \quad (8.57)$$

где x_j — доля размера частицы. Вводя определение $K(x_j, n_i) x_j = A_{i,j}$ позволяет представить уравнение (8.57) в виде

$$P = A \hat{f} + \text{err} \quad (8.58)$$

где err — вектор ошибки. Формально решение уравнения можно представить как

$$\hat{f} = A^{-1} \Pi \quad (8.59)$$

Если уравнение (8.58) линейно независимо, то обратная матрица A^{-1} существует в конечной форме и решение $\hat{f}$ легко найти. В то же время, диффузионно-динамический метод сообщает, что эти уравнения квазинезависимы и A^{-1} превращается в единственное число

Матрица. В этом случае стандартные подходы к решению проблемы несостоятельны.

Кроме того, случайный характер матрицы err портит уравнение. Как правило, эта матрица не определена и изменяется для каждого конкретного измерения.

Для преодоления этой проблемы был предложен метод регуляризации Тихонова. используется. Этот метод может преобразовать некорректную задачу в корректную. Затем, вводится процедура сглаживания и регуляризация по параметру λ может Этот метод регуляризации можно объяснить следующим образом:

$$\Pi = \sum_{j=1}^N K(x_j, n_i) f(x_j) x_j + \lambda J = R(\lambda) + \lambda J(\lambda) \quad (8.60)$$

который необходимо минимизировать. Критерии регуляризации следующие:

1) норма функции распределения

$$J = \int_0^1 (f(x))^2 dx \quad (8.61)$$

2) норма второй производной

$$J = \int_0^1 (f''(x))^2 dx \quad (8.62)$$

3) энтропия функции распределения

$$J = \int_0^1 f(x) \ln(f(x)) dx \quad (8.63)$$

Принятие функции сглаживания в этой форме [27] позволяет реконструировать распределение размеров частиц, полученное из данных о проникновении, содержащих большие ошибки. Этот подход может быть объединен с методом нелинейной регуляризации, называемым Метод L-кривой [28]. Для логнормальных функций

$$\phi(p) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(\log(r_i) - \log(\sigma_i))^2}{2(\log(\sigma_i))^2} \quad (8.64)$$

вес соответствующей функции.

В этом случае задача регуляризации сводится к минимизации функционала (8.60), а величина

$$J = \int_0^1 f(x)^2 dx \quad (8.65)$$

функции распределения силы должна быть гладкой.

Вышеуказанные методы могут быть использованы для восстановления функции распределения. Некоторые другие примеры можно найти в других работах [29, 30]. В этих работах авторы пришли к выводу, что, хотя представленные методы решения обратной задачи для диффузионной батареи позволяют точно восстанавливать бимодальные распределения, их невозможно использовать для восстановления тримодальных. С другой стороны, распределения с тремя и более модами не представляют большого исследовательского и технологического интереса в области аэрозольных исследований.

8.6

Выводы

Все обсуждаемые подходы к решению обратной задачи для DAS и DMA в диффузионно-динамическом методе имеют свои преимущества и недостатки. Для точного восстановления спектральной плотности распределения (СПД) по данным о проникновении требуется использование сложных математических инструментов, что приводит к увеличению влияния ошибок измерений на реконструированное распределение размеров частиц. Эти процедуры можно стабилизировать [29, 30, 33], если применить некоторые ограничения [34]. Основное из них связано с некоторыми изменениями, происходящими между эффективностью улавливания и чис-

$$\eta = 2,7 \text{ Pe}^{-2/3} \quad (8.66)$$

где $\text{Pe} = 2aU/D$ — число Пекле, η — эффективность захвата частицы цилиндром радиуса a , D — коэффициент диффузии частицы. При $\text{Pe} < 10$ уравнение (8.66) недействительно. Это означает, что при измерениях методом диффузионной динамики линейная скорость потока должна превышать $\text{Pe} > 10$.

Другим важным вопросом является предположение об идеальном прилипании частицы к поверхности при столкновении. Было показано, что очень маленькие частицы размером около 1 нм [14, 15] могут отскакивать от поверхности, а это означает, что вероятность прилипания этих частиц к твердой поверхности отличается от единицы. Далее обсуждалось [14, 15], что в случае, когда линейный размер поверхности много больше средней длины свободного пробега, захват столкнувшихся частиц практически не зависит от вероятности прилипания. С другой стороны, когда частицы захватываются волокнами с размерами, сравнимыми со средней длиной свободного пробега, используемыми в качестве экранов в диффузионной батарее, то задача становится более сложной с математической точки зрения [14, 15, 35].

предел чувствительности зависит от химического состава пара, используемого для увеличения частиц [36], и метода увеличения. Для повышения чувствительности оборудования метод счёта частиц может быть модифицирован путём замены КПК на устройства, измеряющие электрический заряд частицы [12]. Однако применимость этого метода ограничена, поскольку измерения сверхслабых токов связаны со значительными погрешностями.

Ссылки

1. Фарзана, Ф.Ф., Каплан, К.Р., Ю, П.И., Хонг, Дж. и Джентри, Дж.В. (1985) Числа условий как критерии оценки методов измерения атмосферных аэрозолей. Научные исследования в области охраны окружающей среды, 19, (2), 121–126.
2. Загайнов В.А., Лушников А.А., Никитин О.Н., Кравченко П.Е., Ходзер Т.В., Петрянов И.В. (1989) Фоновый аэрозоль над озером Байкал. Докл. АН СССР, 308, (5), 1087–1090.
3. Кнутсон, Э.О. и Уитби, К.Т. (1975) Классификация аэрозолей по электроподвижности: аппаратура, теория и применение. Журнал аэрозольных наук, 6, 443–451.
4. Столценбург, М.Р. (1988) Система измерения распределения размеров ультратонких аэрозолей. Кандидатская диссертация, Университет Миннесоты.
5. Ван, С.К. и Флаган, Р.К. (1990). Сканирующий спектрометр электрической подвижности. Aerosol Sci. Technol., 13, 230–240.
6. Хагвуд, К. (1999) Трансляция DMA Функция фер с броуновским движением: подход траектории/Монте-Карло. Aerosol Sci. Technol., 30, 40–61.
7. Мамакос Ф., Нциахристос Л. и Самарас, З. (2008) Передаточная функция дифференциального анализатора подвижности в режиме сканирования. J. Aerosol Sci., 39, (3), 227–243.
8. Чен, Д. и Пуй, Д. (1997) Численное моделирование характеристик дифференциальных анализаторов подвижности для измерений нанометровых аэрозолей. J. Aerosol Sci., 28, 985–1004.
9. Коллинз, Д., Кокер, Д., Флаган, Р. и Сайнфельд, Дж. (2004) Передаточная функция сканирующего ДМА. Aerosol Sci. Technol., 39, 833–850.
10. Шах, С.Д. и Кокер, Д.Р. (2005) А Спектрометр подвижности частиц с быстрым сканированием для контроля распределения размеров переходных частиц. Aerosol Sci. Technol., 39, 519–526.
11. Ранджан, М. и Дханияла, С. (2008) Новый миниатюрный электрический аэрозольный спектрометр: теория и конструкция. J. Aerosol Sci., 39, (8), 710–722.
12. Ранджан М. и Дханияла С. (2007 г.) Новый миниатюрный электрический аэрозольный спектрометр (MEAS): экспериментальная характеристика. J. Aerosol Sci., 38, 950–963.
13. Таммет Х., Мирме А. и Тамм Э. (2002) Электрический аэрозольный спектрометр Тартуского университета. Atmos. Res., 62, 315–324.
14. Загайнов, В.А., Сутугин, А.Г., Петрянов-Соколов, И.В., Лушников, А.А. (1976) Вероятность прилипания молекулярных кластеров к твердым поверхностям. Журнал аэрозольных наук, 7, 389.
15. Лушников А.А., Загайнов В.А., Сутугин А.Г. (1977) Граничные условия к уравнению диффузии // Хим.-физ. Письма, 47, 578.
16. Жуланов Ю.В., Загайнов В.А., Лушников А.А., Любозцева Ю.С., Невский И.А., Стулов Л.Д. (1986) Высокодисперсный и субмикронный аэрозоль аридной зоны // Изв. АН СССР, Сер. Физика атмосферы и океанов, 22, (5), 488–495.
17. Загайнов, В.А. (1992) Атмосферные Аэрозоль Восточной Сибири. Журнал аэрозольных наук, 23, (Приложение 1), S1011–S1014.
18. Анкилов А., Бакланов А., Колхун М., Эндерле К.-Х., Филипкиова Д., Грас Дж., Жуланов Ю., Линднер А., Лушников А.А., Маерович А.Е.,

- О., Reischl, G.P., Rudolf, R., Sem, G., Szymanski, W.W., Tamm, E., Wagner, P.E., Winklmayr, W., и Zagaupov, V.A. (1994) Семинар по сравнению счётчиков ядер конденсации и аэрозольных частиц, Вена, 1993: обзор. *J. Aerosol Sci.*, 25, (Suppl. 1), C533–C534.
19. Ченг, YS и Йе, HC (1980) Теория диффузионной батареи экранного типа.
Журнал аэрозольных наук, 11, 313–320.
20. Йе, ХК, Ченг, ЙС и Орман, ММ (1982) Оценка различных типов проволочных экранов в качестве элементов диффузионных батарей. *Журнал коллоидных интерфейсов*, 86, (1), 12–16.
21. Кирш А.А., Стечкина И.Б. (1969). Диффузионный метод определения размера ядер конденсации.
Труды 7-й Международной конференции по конденсации и ядрам льда, Прага и Вена, 18–24 сентября.
22. Кирш А.А., Стечкина И.Б. (1978). Основы аэрозолеведения, под ред. DT Шой, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк, глава 4, стр. 165.
23. Лушников А.А. и Загайнов В.А. (1990) О диффузионно-динамическом методе анализа размеров частиц. *J. Aerosol Sci.*, 21, (Suppl. 1), S163–S165.
24. Загайнов В.А., Жуланов Ю.В., Лушников А.А., Стулов Л.Д., Осидзе И.Г., Цицикишвили М.С. (1989) Суточные вариации параметров атмосферного аэрозоля горного региона. *Изв. АН СССР, Сер. Физика атмосферы. Океаны*, 23, (12), 1323–1329.
25. Загайнов В.А., Жуланов Ю.В., Лушников, А.А., Осидзе, И.Г., Цицикишвили, М.С. (1987) Высокодисперсный аэрозоль, индуцированный солнечным излучением, в Трудях Первой Всероссийской конференции по фотохимическим процессам в атмосфере, Москва, т. 1, с. 34–35.
26. Загайнов В.А., Чуркин С.Л., Огородников, Б.И. (1992) Исследование дисперсного состава и концентрации аэрозолей в атмосфере 30-километровой зоны ЧАЭС // *Охрана окружающей среды, экологические проблемы, контроль, качество продукции*, 1, 25–31.
- 797–811.
28. Ллойд, Дж. Дж., Тейлор, К. Дж., Лоусон, Р. С., и Шилдс, Р.А. (1997) Использование метода L-кривой при инверсии данных диффузионной батареи. *J. Aerosol Sci.*, 28, (7), 1251–1264.
29. Башурова В.С., Куценогий К.П., Пусеп А.Ю., Шохирев Н.В. (1991) Определение функции распределения размеров атмосферного аэрозоля по данным экранной диффузионной батареи: математические аспекты. *J. Aerosol Sci.*, 22, (3), 373–381.
30. Башурова, В.С., Дрейлинг, В., Ходжер, ТВ, Янике, Р., Куценогий, КП, Куценогий, П.К., Кремер, М., Макаров, В.И., Оболкин, В.А., Потёмкин, В.Л., и Пусер, А.Ю. (1992) Измерения распределения размеров атмосферных ядер конденсации в Сибири.
Журнал аэрозольных наук, 23, (2), 191–199.
31. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. (1977). Решения некорректно поставленных задач, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
32. Кандликэр, М. и Рамачандран, Г. (1999) Обратный метод анализа измерений аэрозольного спектрометра: критический обзор. *J. Aerosol Sci.*, 30, (4), 413–438.
33. Загайнов, В.А. (2006) Диффузионный спектрометр для диагностики наночастиц в газовой фазе. *Нанотехника*, № 1, с. 141–146.
34. Кирш А.А., Загнитко А.В., Чечуев, П.В. (1981) О диффузионном методе измерения размера частиц субмикронных аэрозолей. *ЖФХ*, 55, (12), 3034–3037. 35. van Gulijk, C., Bal, E., and Schmidt-Ott, A. (2009) Экспериментальное доказательство уменьшения прилипания наночастиц к металлической сетке. *J. Aerosol Sci.*, 40, (4), 362–369.
36. О'Дауд, К.Д., Аалто, П.П., Юн, Й.Дж. и Хамери, К. (2004) Использование метода счётчика ультратонких конденсированных частиц с анализатором высоты импульса (PNA-UCPS) для измерения размера частиц в режиме нуклеации различного химического состава. *J. Aerosol Sci.*, 35, (2), 205–216.
37. Купер, Д. В. и Спилман, И. А. (1976) Атмосфера и окружающая среда, 10, 723–729.

пробоотборник, включающий дифференциальные
анализаторы мобильности, и его применение на
обочине дороги вблизи интенсивного движения в Kawasaki,

39. Сайнфелд, Дж. Х. и Пандис, С. Н. (1998)
Атмосферная химия и физика, John Wiley
& Sons, Inc., Нью-Йорк.

|

Часть 3

Удаление аэрозоля

История разработки и современное состояние полимерных тонковолокнистых нетканых фильтрующих материалов Петрянова для улавливания аэрозолей Богдан Федорович Садовский

Существует большое количество методов и устройств для улавливания аэрозольных частиц. Их применение зависит от параметров дисперсной фазы, состава дисперсионной среды, требуемой степени очистки, возможностей аспирационных систем и т. д. В случае мелкодисперсных аэрозолей волокнистые фильтры являются наиболее простыми, надежными и экономически выгодными для очистки воздуха и технологических газов [1]. Это особенно важно при необходимости очистки токсичных аэрозолей, радиоактивных аэрозолей, опасных и вредных аэрозолей. Вещества, используемые современной промышленностью для изготовления волокнистых материалов, обладают широким спектром свойств. К таким материалам относятся стекло, базальт, кварц, различные полимерные материалы, целлюлоза, асбест, металлы и т. д. [1, 2]. Фильтры Петрянова (ФП) занимают особое место в этом длинном списке материалов [3]. Они обеспечивают высокую степень удаления мелкодисперсных частиц, в том числе наиболее проникающих. При этом их аэродинамическое сопротивление сравнительно невелико, что подтверждает экономическую целесообразность их использования не только для очистки приточного и вытяжного воздуха и газов, но и в респираторах для защиты персонала на вредных производствах.

Фильтрующие материалы представляют собой пластины, полотна или рулоны нетканого полимерного материала, состоящего из ультратонких однородных волокон, расположенных в двухмерном беспорядке, свободно расположенных на плоскости подложки (обычно марли) и не связанных между собой в местах соприкосновения. Благодаря рыхлой слоистости и наличию статического заряда насыпная пористость таких материалов достигает 90–98%. Это обеспечивает низкое аэродинамическое сопротивление при обычных промышленных скоростях фильтрации 1–10 см/с.

Толщина слоя фильтрующего материала ПФ может варьироваться от долей миллиметра до нескольких миллиметров. При прессовании таких фильтрующих слоёв их толщина резко уменьшается до толщины офисной бумаги, однако при этом резко возрастает сопротивление потоку газа.

Поверхностная плотность, то есть вес единицы площади, для различных ПФ-материалов составляет от 10 до 50 г/м². Поскольку это нетканые лёгкие полимерные полотна, они обладают большей гибкостью и эластичностью, сохраняя при этом свою структуру. Это свойство обуславливает их применение в различных изделиях, в частности, в средствах индивидуальной защиты органов дыхания [4]. Другое важное качество ПФ-материалов

соответствует полимеру.

Высокая эффективность ПФ объясняется толщиной волокон. Известно, что чем тоньше волокно, тем выше эффективность улавливания частиц [5, 6]. Обычно толщина стандартных волокон, используемых для изготовления ПФ, составляет от 0,6 до 7 мкм. Наибольшее распространение получили волокна диаметром 1,5 мкм. Такие волокна не создают большого аэродинамического сопротивления при низкой плотности упаковки, но обеспечивают высокую эффективность улавливания частиц.

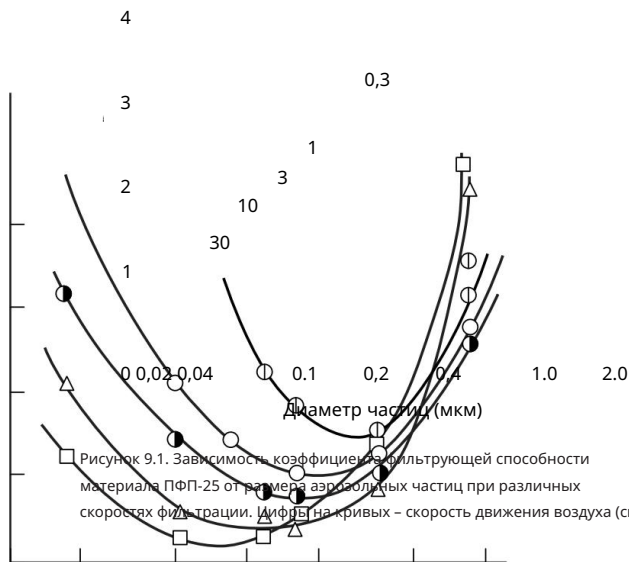
Большое количество продукции, выпускаемой под названием «фильтры Петрянова», обусловлено не только большим спросом на эти материалы и их применением, но и относительной простотой самого процесса и инструментов, используемых в этом методе.

Метод электрогидродинамического формования полимерных волокон, иногда называемый электропрядением, был разработан в СССР Петряновым, Розенблумом и Фуксом в 1937 году [7, 8]. Наибольший вклад в разработку и промышленное внедрение этого метода, а также в последующее изучение свойств получаемых материалов внёс академик Игорь Васильевич Петрянов [9]. Именно поэтому в 50-х годах прошлого века за заслуги в области промышленного и научного применения, большую пользу от использования этих полимерных нетканых тонковолокнистых материалов работниками промышленности, а также вклад в сохранение экологии страны они получили название «фильтры Петрянова».

Как выяснилось в ходе исследований ПФ-материалов, области их применения охватывают практически все отрасли современной промышленности. Высокая эффективность, малое аэродинамическое сопротивление, малый вес, высокая эластичность, возможность использования в агрессивных средах и средствах индивидуальной защиты органов дыхания, в аналитических целях и в ряде нетрадиционных случаев, где требуется фильтрация, привлекли к ПФ-материалам и изделиям на их основе должное внимание. В настоящее время на ПФ-фильтрах тонкой очистке подвергаются сотни тысяч (и даже миллионы) кубометров как приточного, так и технологического воздуха в атомной и химической промышленности, медицине и биотехнологии; ПФ-материалы используются для защиты органов дыхания человека [3, 4, 7, 10].

Теория фильтрации аэрозолей волокнистыми фильтрами в настоящее время достаточно полно описана, и, зная параметры фильтрующего слоя и условия фильтрации, можно теоретически рассчитать эффективность фильтрации и сопротивление волокнистого слоя для частиц любого размера [5, 6, 10, 11]. Теория и опыт показывают, что сопротивление тонковолокнистых ПФ-материалов воздушному потоку пропорционально скорости фильтрации. Для наиболее популярного материала ПФП-15 эта закономерность сохраняется при скоростях примерно до 10 м/с, для ПФП-70 и его аналогов – примерно до 3 м/с [12]. При использовании нескольких слоев ПФ-материала их общее сопротивление будет равно сумме сопротивлений исходных слоев.

Эффективность фильтра для удаления аэрозолей обычно определяется как сумма различных механизмов захвата частиц одним волокном с последующим использованием этого параметра для определения общей эффективности фильтра [5]. В качестве примера можно привести ряд механизмов, включая диффузию, электростатическое удаление, инерцию, гр

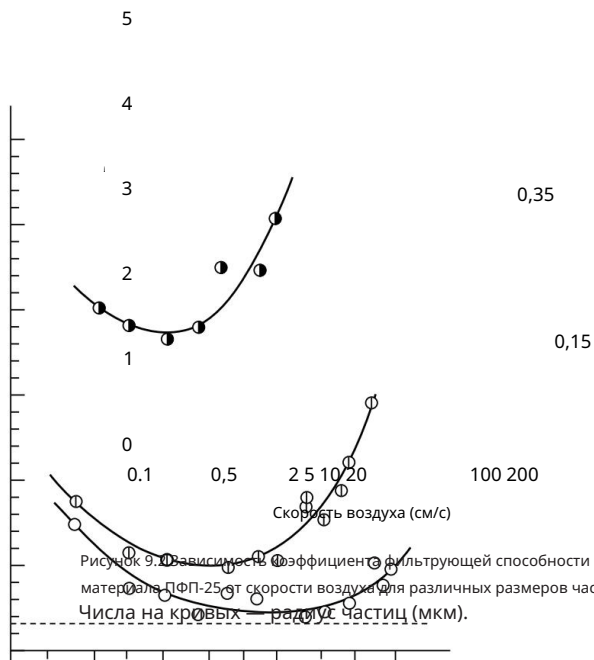


перехват может способствовать удалению частиц в зависимости от свойств фильтрующей среды, частиц и газоносителя.

Качество фильтрующего материала удобно оценивать по значению коэффициента фильтрующей способности α . Выражение для представления этого коэффициента можно записать в виде $K = 10[\rho]$, где $[\rho]$ — стандартное сопротивление материала при скорости потока 1 см/с, а K — коэффициент проскока частиц. Значение α удобно для оперативной оценки фильтрующего материала. При проскоке аэрозоля через фильтрующий слой с $[\rho] = 1$ мм H_2O , если $\alpha = 1$, то $K = 10\%$; если $\alpha = 2$, то $K = 1\%$, если $\alpha = 3$, то $K = 0,1\%$ и т. д.

На рисунке 9.1 представлен ход кривых, характеризующих степень очистки частиц фильтром Петрянова ПФП-25 при различных расходах воздуха. Все кривые имеют минимум. Это означает, что при определённых расходах, в зависимости от размеров частиц, их проскок будет максимальным. Высокие скорости потока – до 2 м/с и более – часто используются в стационарных системах очистки воздуха и газов, а также для отбора проб аэрозолей на аналитические фильтры. В этих условиях существенно возрастает влияние инерционного механизма улавливания частиц, что показано на рисунке 9.2. Данные кривые получены для монодисперсных аэрозолей. Подобно кривым на рисунке 9.1, на кривых имеются минимумы, что означает наличие областей повышенного проскока частиц, что следует учитывать при определении требований к системам удаления аэрозолей [13].

Применение ПФ-материалов в условиях высоких температур определяется составом полимера, из которого изготовлены ПФ-волокна. В условиях отрицательных температур



В температурных условиях волокна ПФ сохраняют свою структуру и могут использоваться для фильтрации как газовых, так и жидких потоков, вплоть до температуры жидкого гелия.

Перхлорвинил наиболее широко используется при стандартных атмосферных температурах. Этот полимер применяется достаточно широко, поскольку его высокая химическая устойчивость как в щелочных, так и в кислых средах позволяет фильтровать агрессивные аэрозоли. При температуре до 60°C Перхлорвинил С не имеет конкурентов. Волокнистые ПФ-материалы из ацетилцеллюлозы, поликарбоната, полиакрилонитрила, полифторстирола, полиарилата и других полимеров могут эксплуатироваться при высоких температурах.

Влияние давления на эффективность улавливания аэрозольных частиц связано, главным образом, с изменением вязкости дисперсионной среды. Однако изменение эффективности заметно лишь при очень высоких давлениях и низком вакууме.

Ассортимент разработанных к настоящему времени ПФ-материалов насчитывает около 50 наименований [8]. Однако основным продуктом, выпускаемым в объемах миллионов квадратных метров, является материал ПФП-15-1,5. В этом обозначении первые две буквы обозначают фильтр Петрянова, а третья и четвертая (при наличии) – название полимера, из которого изготовлены ультратонкие волокна, например, П – перхлорвинил, А – диацетат целлюлозы, С – полистирол, АН – полиакрилонитрил, АР – полиарилат, ФС – политрифторстирол, ИД – полиимид, СФ – полисульфон, С – поликарбонат и т.д. Первые цифры после буквенного символа (символов) и дефиса обозначают значения среднего или максимального диаметра волокна в десятых долях.

аэродинамическое сопротивление волокнистого слоя в миллиметрах водяного столба (мм Н₂O) потоку воздуха со скоростью 1 см/с.

Материалы ПФ применяются преимущественно в трёх областях: (i) тонкая очистка воздуха и газов промышленного и технического назначения; (ii) изготовление респираторов в средствах индивидуальной защиты органов дыхания; (iii) аналитические цели. Значительное количество материала ПФ используется в электротехнической промышленности, в частности, в качестве сепараторов химических источников тока, главным образом кадмиево-никелевых аккумуляторов.

Первое массовое применение ПФ-материалов относится к концу 1930-х годов, когда их использовали в противогазах и называли боевыми фильтрами [8]. В промышленности ПФ применяются главным образом на ядерных объектах для защиты атмосферы от радиоактивных аэрозолей, образующихся в больших количествах практически на всех этапах переработки радиоактивного сырья до получения конечного продукта.

Первые фильтры представляли собой резервуары, в которых ПФ-материалы использовались в виде рукавов на каркасах. Вторым этапом применения ПФ-материалов стало создание фильтров типа ЛАИК [10, 14], в которых ПФ-материал укладывался между образными каркасами.

Между слоями фильтрующего материала располагались сепараторы. В фильтрах такого типа удалось создать большую площадь фильтрации – до 100 м² на 1 м³ объёма. Конструктивные исполнения фильтров различались в зависимости от назначения, производительности и условий эксплуатации [10]. Значительные объёмы материала ПФ использовались для приточной вентиляции и очистки опасных промышленных стоков.

Материалы ПФ часто используются для создания чистой, практически стерильной атмосферы, необходимой на предприятиях по производству биопродуктов или особо чистых химических веществ, в микроэлектронике и многих других областях. Рукавные фильтры используются для эксплуатации безаллергенных помещений в медицинских учреждениях, обеспечивая надёжную защиту от аллергенов. Материалы ПФ использовались в фильтрах, стерилизуемых потоком воздуха, для производства антибиотиков. Можно привести десятки примеров различных применений материалов ПФ для очистки газов [8].

Благодаря своим уникальным свойствам стандартный материал ПФ марки ПФП-15-1,5 нашел применение преимущественно в респираторах типа «Лепесток». Этот материал несет на волокнах большой электростатический заряд и сохраняет его в течение многих лет. Благодаря этому, в сочетании с малым аэродинамическим сопротивлением, были созданы эффективные, легкие и удобные средства индивидуальной защиты органов дыхания [3, 4, 15].

При весе всего 10 г респиратор «Лепесток» обеспечивал защиту от радиоактивных и других токсичных аэрозолей всех размеров с эффективностью 99,5% при сопротивлении дыханию всего 3–4 мм вод. ст. Указанная эффективность обеспечивалась для наиболее проникающих частиц, то есть все остальные задерживались с большей эффективностью.

В респираторе используется материал ПФ, не раздражающий кожу. Респиратор «Лепесток» предназначен для одноразовой восьмичасовой смены при защите от радиоактивных и токсичных аэрозолей. Для защиты от некоторых аэрозолей и крупной пыли он может использоваться многократно.

Если на респираторе базовой модели стоит маркировка «Лепесток-200», это означает, что он обеспечивает защиту и снижает концентрацию вдыхаемых аэрозолей в 200 раз.

Выпускаются респираторы «Лепесток-5». При меньшем сопротивлении дыханию они снижают концентрацию аэрозолей диаметром 0,3 мкм в 40 и 5 раз соответственно. Это позволяет использовать их в условиях меньшей загрязнённости воздуха и меньшей концентрации радиоактивных и токсичных аэрозолей.

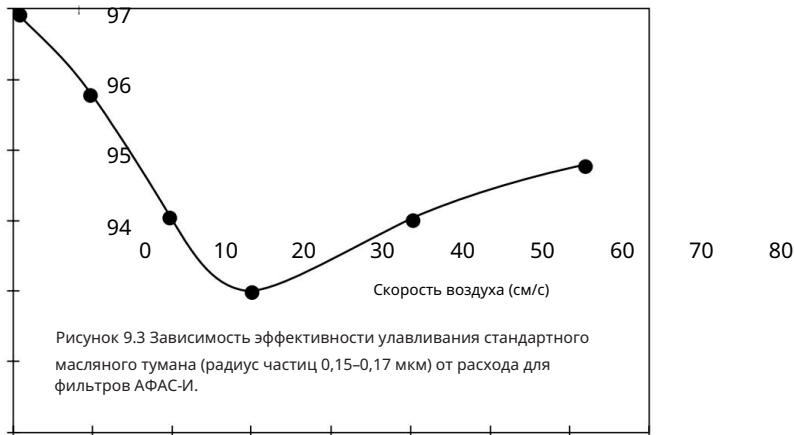
Разработаны и применяются в настоящее время различные конструкции респираторов с ПФ-материалами. Существуют различные порошково-газовые респираторы «Лепесток-А», «Лепесток-Апам», «Снежок-КМ» и другие для защиты в случае, когда в воздухе, помимо аэрозолей, содержатся радиоактивные или токсичные газы, такие как йод, рутений и др.

Респираторы «Лепесток» показали высокие качества при их использовании во время аварии на Чернобыльской АЭС (см. главу 6). Независимая экспертиза США [13] подтвердила преимущество материалов ПФ перед теми, которые используются для респираторов и аналитических целей за рубежом.

На основе материалов ПФ разработаны широко применяемые аналитические аэрозольные фильтры (АФА) [6, 16]. Они изготавливаются в виде дисков с рабочей поверхностью 3, 10 или 20 см². Они могут использоваться для проведения весового, радиометрического, химического, бактериального, радиоспектрометрического, радиографического и дисперсного анализов. Аналитические фильтры комплектуются защитными бумажными кольцами для исключения загрязнения краев материала в фильтродержателе. Фильтры АФА вместе с защитными кольцами устанавливаются в фильтродержатель, а после отбора проб эти кольца утилизируются.

Маркировка фильтра отражает его назначение и полимер, из которого изготовлены волокна и рабочая поверхность. Например, фильтры АФА-ГА-20 используются для химического (радиохимического) анализа, изготовлены из ацетата целлюлозы и имеют рабочую поверхность 20 см². Фильтры АФА-ПРМП-20 используются в атомной промышленности. Фильтры предназначены для радиометрического анализа аэрозолей. Они изготовлены из перхлорвинила и имеют рабочую поверхность 20 см². Радиометрические фильтры АФА-РСП изготовлены из перхлорвинила и применяются для альфа-излучающих аэрозолей. Лицевой слой такого фильтра состоит из волокон диаметром 0,3–0,5 мкм.

Аналитические сорбирующие фильтры типа АФАС могут быть использованы для анализа полония, рутения, йода, паров кислот и щелочей, сероводорода, аммиака и других веществ. Количество мелкодисперсного сорбента (уголь) в таком фильтре составляет несколько миллиграммов на квадратный сантиметр. Эффективность фильтрации составляет более 99% по паровой фазе и не менее 96% по наиболее проникающим частицам (рисунок 9.3) [6]. Обычно пакет многослойных фильтров состоит из трёх аналитических фильтров АФА и трёх сорбирующих фильтров АФАС. Такие фильтры использовались для анализа радиоактивных аэрозолей, образовавшихся в результате катастрофы на Чернобыльской АЭС [6, 7, 12]. Фильтрующие аналитические ленты изготавливаются для выделения и анализа аэрозолей в радиометрических и спектрометрических приборах. Они созданы на основе фильтрующего материала ПФ и представляют собой ленты из сплошных ровных слоёв волокнистого материала, изготовленного из ультратонких перхлорвиниловых волокон, склеенных между собой. Края ленты спекаются в блистер шириной 5 мм. Общая ширина изготавливаемых лент составляет 50 или 25 мм. Ленты поставляются в рулонах длиной 50 или 20 м. В зависимости от назначения выпускаются фильтрующие ленты трёх типов.



Сорбционно-фильтрующие ленты СФЛ применяются для комплексного улавливания аэрозолей и паров радиоактивных и опасных химических веществ [6, 8].

Применение ПФ-материалов не ограничивается областью фильтрации аэродисперсных систем и удаления вредных примесей из газовых сред. Благодаря своим универсальным свойствам тонковолокнистые нетканые полимерные материалы могут быть использованы в случаях, когда их структура и физико-химические характеристики позволяют решать задачи в электрохимической, электронной, биологической и медицинской областях, выполняя задачи фильтрации жидкостей, создания теплоизоляционных материалов.

Например, на основе ПФ-материалов разработаны и используются системы очистки авиационного топлива и контроля его влажности [7]. В пищевой промышленности ПФ-материалы обеспечивают фильтрацию соков, вин и масел [7, 8]. Имеется опыт использования ПФ для фильтрации фотоэмульсий в области производства светопроводящих материалов, при получении жидкого кислорода и азота, а также для фильтрации парожидкостных систем, где ПФ-материалы также обеспечивают теплоизоляцию. Благодаря тому, что диаметр пор в ПФ-материалах близок к длине свободного пробега молекул воздуха, они являются прекрасными изоляторами. Например, тонкие перчатки из ПФ-материала позволяют осуществлять ручную регулировку приборов при температуре -50°C . Материалы ПФ используются для стерильных перевязок, а при -50°C . В медицине, распылении лекарственных средств – для лечения открытых ран. Имеется опыт лечения ожоговых поверхностей путем непосредственного нанесения ультратонких волокон на пораженные участки. Возможности ПФ-материалов поистине безграничны.

1. (а) Уайт, П. и Смит, С. (редакторы) (1964) Высокоэффективная фильтрация воздуха, Баттервортс, Лондон; (б) Уайт, П. и Смит, С. (редакторы) (1967) Высокоэффективная фильтрация воздуха, Атомиздат, Москва.
2. Огородников, Б.И. (1973) Улавливание радиоактивных аэрозолей волокнистыми фильтрующими материалами, ЦНИИ Атоминформ, Москва.
3. Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И., Огородников Б.И. (1968) П.Ф. Волокнистые фильтрующие материалы, Знание, Москва.
4. Петрянов И.В., Кощеев В.С. и др. (1984) «Лепесток» (Легкие респираторы), Наука, Москва.
5. Фукс, Н.А. (1955) Механика аэрозолей, Изд-во АН СССР, Москва.
6. Будыка А.К., Борисов Н.Б. (2008). Волокнистые фильтры для очистки воздуха, Издат, Москва.
7. Дружинин, Е.А. (2007) Получение и свойства фильтрующих материалов Петрянова из сверхтонких полимерных волокон, Издат, Москва.
8. Филатов, Ю.Н. (1997) Электроформование волокнистых материалов (ЭФФ-процесс), Нефть и Газ, Москва.
9. Петрянов, И.В. (1999) О себе и моем творчестве, о нем и его творчестве, Серия «Творцы ядерного века», Издат, Москва.
10. Басманов П.И., Кириченко В.Н., Филатов Ю.Н., Юров Ю.Л. (2003) Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей с помощью фильтров Петрянова, Наука, Москва.
11. Фукс Н. А., Стечкина И. Б. (1962). К теории волокнистых аэрозольных фильтров. АН СССР, 147 (5), 1144.
12. Огородников Б.И., Басманов П.И. (1965) Основы применения волокнистых фильтрующих ПФ-материалов. Радиоактивные изотопы в атмосфере и их использование в метеорологии, Атомиздат, Москва.
13. Огородников Б.И. и др. (2008) Ра-Диоактивные аэрозоли полигона «Укрытие», 1986–2006 гг., НАН Украины, Чернобыль.
14. Кириченко В.Н., Юров Ю.Л., Ефимов, И.М., Петрянов-Соколов И.В. (1993) Течение и фильтрация газов через проницаемые стенки каналов. Докл. АН СССР, 329 (5), 562.
15. Басманов П.И., Каминский С.Л., Коробейникова, А.В., Трубицына, М.Е. (2002) Средства индивидуальной защиты. Справочник. Издательство «Русское искусство», Санкт-Петербург.
16. Басманов П.И., Борисов Н.Б. (1970). Фильтры АФА (Каталог–справочник), Атомиздат, Москва.

Осаждение аэрозольных наночастиц в модельных волокнистых фильтрах Василий А. Кирш и Александр А. Кирш

10.1

Введение

Исследование осаждения аэрозольных наночастиц в волокнистых фильтрах имеет большое значение для теории и практики газоочистки. Основным физическим механизмом осаждения частиц в современных высокоэффективных тонковолокнистых фильтрах является броуновское смещение частиц от линий тока к поверхности волокон. Для эффективного осаждения наночастиц, особенно на ультратонких волокнах, наряду с диффузией, существенны и другие эффекты: защемление частиц конечного размера, воздействие внешних сил, ограниченный градиент потока и скольжение газа по поверхности ультратонких волокон. Качественные исследования процесса фильтрации газов, содержащих субмикронные частицы, имеют давнюю историю, однако теоретическое описание этой многопараметрической задачи до сих пор не разработано. Трудности связаны, главным образом, с неопределённой структурой фильтра и, следовательно, с неопределённым полем течения реального фильтра. Для исключения влияния неоднородностей внутренней структуры фильтров теоретические и экспериментальные исследования проводятся на модельных фильтрах с известным полем течения [1–3]. В качестве модельных фильтров на протяжении многих лет используются один или несколько рядов параллельных круговых цилиндров, ориентированных перпендикулярно направлению потока. Интенсивные теоретические исследования течения аэрозолей в модельных фильтрах при малых числах Рейнольдса проводились в работах [4–9] в течение последнего десятилетия.

Необходимость проведения подобных исследований обусловлена тем, что для расчётов осаждения частиц необходимы определённые знания о реальном поле течения, как вблизи волокон, так и вдали от них. Перепад давления и осаждение частиц на волокнах сильно зависят от сложного взаимного расположения волокон внутри фильтра. Достижения в области вычислительной гидродинамики (CFD) позволяют моделировать любые течения в очень сложных геометрических системах, однако расположение волокон в реальных фильтрах невозможно точно количественно определить каким-либо независимым методом. Таким образом, если геометрия неизвестна, CFD неприменим. Более того, для экспериментального исследования осаждения наночастиц также требуется точное знание геометрических параметров фильтров. Такую информацию предоставляют только модельные фильтры. Наконец, не существует универсального подхода к...

Следует отметить, что, начиная с работ Ленгмюра [10], теория фильтрации строилась на основе модели одиночного волокна, первоначально изолированного, помещенного в бесконечный поток Лэмба [10, 11], а затем – на основе течения Стокса (ползущего течения) и так называемой ячеичной модели [12]. В ячеичной модели волокно располагается в центре концентрической оболочки жидкости. Влияние соседних волокон учитывается граничными условиями, накладываемыми на внешнюю границу ячейки. Предполагалось, что концентрация перемешивается и, таким образом, является однородной перед каждым последующим слоем волокон. На практике это обычно не выполняется, и отсюда возникает ещё одно практически непреодолимое препятствие (даже для модельных фильтров) – сложность обеспечения соответствующих точных условий эксперимента.

Необходимое перемешивание концентрации за любым рядом волокон не достигается из-за малой броуновской подвижности частиц, даже для субмикронных размеров.

Диффузионный след за волокнами всегда присутствует. Он обрабатывается с помощью численного моделирования, что позволяет количественно оценить поле концентрации и прогнозировать эффективность улавливания волокон, если известно их внутреннее расположение. Если внутренняя структура неизвестна, то никакие усредняющие подходы, обобщения или аналогии неприменимы.

Как показали наши исследования и подчёркнуто в [2], гидравлическое сопротивление двух фильтров может различаться более чем на 100%, даже если они внешне похожи, имеют одинаковую толщину и пористость, изготовлены из волокон одинакового диаметра, оптически однородны, не имеют скрытых или явных дефектов и испытаны в одинаковых условиях, но волокна в суспензии имеют различную дисперсность. Следовательно, эффективность улавливания будет различаться таким же образом для этих фильтров. Столь резкая зависимость фильтрующих свойств волокнистых материалов от внутренней структуры обусловлена переменным полем течения внутри фильтров, что является проблемой гидродинамики при малых числах Рейнольдса [2].

Фильтр с регулярным гексагональным расположением параллельных волокон, расположенных перпендикулярно направлению потока, оказался удобной моделью.

Экспериментально и численно установлено, что поле течения в этом фильтре [13] очень близко совпадает с простым аналитическим решением, предложенным Кувабарой [14] в рамках ячеичной модели. Безразмерная функция тока Ψ для течения в ячейке (рис. 10.1), выраженная через безразмерные полярные координаты r, θ , равна [14]

$$\begin{aligned}\Psi &= Ar^2 + Br + Cr \ln r + Dr^3 \sin \theta \\ A &= (2 - \alpha) C/4, B = - (1 - \alpha) C/2, C = (-0,5 \ln \alpha - 0,75 \\ &+ \alpha - 0,25\alpha^2) \quad D = - \alpha C/4\end{aligned}\quad (10.1)$$

Компоненты вектора скорости u :

$$u_r = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}, \quad u_\theta = \frac{\partial \Psi}{\partial r} \quad (10.2)$$

Безразмерный радиус ячейки связан с плотностью упаковки фильтра α как $b/a = \alpha^{-1/2}$.

Здесь в качестве параметров масштабирования выбраны радиус волокна a , постоянная равномерная скорость входящего потока u и равномерная входная концентрация аэрозольных част

д

а



Экспериментальные и теоретические исследования, посвященные модели ячейки Кувабары, подробно описано в [1–3].

Ожидается, что ремикс концентрации за (перед) любым слоем волокон только частицы с высокой диффузионной подвижностью. Единственные известные экспериментальные данные об осаждении наночастиц с радиусом менее 10 нм в модельных фильтрах с известным полем течения были получены в двух работах [16, 17]. Условия в этих экспериментах соответствуют режиму чисто диффузионного осаждения, когда вклад всех остальных механизмов осаждения пренебрежимо мал.

Получены формулы для эффективности сбора точечных частиц (наночастиц). найдено Натансоном для изолированного цилиндра [11] и Фуксом и Стечкиной для системы параллельных цилиндров [12]:

$$\eta = 2,9k^{-1/3} Pe^{-2/3} \quad (10.3)$$

где η — эффективность сбора волокон, а $Pe = 2au/D$ — диффузионный коэффициент Пекле. Число. Гидродинамический коэффициент k в уравнении (10.3) связан с силой сопротивления F действующая на единицу длины волокна:

$$F = 4\pi\mu/k \quad (10.4)$$

где μ — динамическая вязкость газа, а a^* обозначает размерные переменные. Здесь $k = 2 \ln Re$ для изолированного цилиндра и $k = 0,5 \ln \alpha + 0,75 + \alpha + 0,25\alpha^2$ для гексагональной решетки (и для ячейки Кувабары) при малых числах Рейнольдса, $Re \ll \alpha$.

Эффективность сбора волокон определяется путем интегрирования нормальной составляющей плотности общего потока частиц j_r по поверхности волокна при $r = 1$:

$$\eta = 2Pe^{-1} \int_0^\pi j_r(1, \theta) d\theta \quad (10.5)$$

Эффективность фильтра E определяется по формуле

$$E = 1 - \exp(-2aL\eta) \quad (10.6)$$

и конвекционные компоненты, то есть,

$$j = 2Pe^{-1} n + u n \quad (10.7)$$

где u — вектор скорости потока, а n — безразмерная концентрация частиц, определяемая из стационарного уравнения конвекции-диффузии:

$$j = 2Pe^{-1} n - (u \cdot \nabla) n = 0 \quad (10.8)$$

Переписанное в полярных координатах уравнение (10.8) имеет

$$2Pe^{-1} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \theta^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\theta^2 \frac{\partial n}{\partial \theta} \right) \right) - u_r \frac{\partial n}{\partial r} - u_\theta \frac{\partial n}{\partial \theta} = 0 \quad (10.9)$$

Аналитическое решение уравнения (10.9) для случая, когда скорости потока являются функциями координат, не представляется возможным. При больших числах Пекле вклад диффузии в тангенциальный поток частиц мал, и в уравнении (10.9) можно опустить член $2n/r^2$. В результате эллиптическое уравнение сводится к параболическому, которое обычно рассматривается в теории фильтрации аэрозолей.

Формула (10.3) получена в приближении пограничного слоя (при условиях 1 и $Pe = 1$) путём разложения по малому параметру — толщине пограничного слоя, $\delta = Pe^{-1/3}$. Установлено, что эта формула согласуется вплоть до $Pe = 1$ с экспериментальными данными, полученными с моодисперсными наночастицами с радиусами, изменяющимися в диапазоне $r_p = 1,5-8$ нм, в модельном фильтре с гексагональной структурой при $\alpha = 0,01$ [16]. Более поздние эксперименты [18] по осаждению наночастиц в модельных фильтрах с малой плотностью упаковки показали, что эта зависимость справедлива вплоть до меньших значений Pe , а именно, до $Pe = 0,1$. Следующий член разложения по δ был учтён в решении, выполненном Стечкиной [19]. Таким образом, показано, что более резкое увеличение эффективности захвата волокон с уменьшением Pe

$$\eta = 2,9k^{-1/3} Pe^{-2/3} + 0,624Pe^{-1} \quad (10.10)$$

Однако точность экспериментальных наблюдений оказалась слишком низкой для сравнения с уравнением (10.10) в диапазоне малых Pe . Важно отметить, что функциональная зависимость (уравнение (10.4)) остается неизменной вплоть до малых Pe и высоких значений эффективности сбора волокон, но только для высокопористых модельных фильтров. Для плотных волокнистых фильтров зависимость $\eta = Pe^{-2/3}$ при $Pe = 1$ не выполняется. Это было экспериментально обнаружено для рядов параллельных волокон в [17], где сообщалось, что при $Pe = 1$ эффективность сбора волокон стремится к своему пределу, $\eta = h/a$, где h — половина расстояния между соседними волокнами. Позднее существование этого геометрического предела было подтверждено аналитически и численно [15, 20–23]. Были выведены аналитические формулы для эффективности сбора частиц в случае $Pe = 1$ для ячеичной модели поля течения [20] и для обтекания ряда параллельных волокон [21]. Позднее было изучено осаждение наночастиц в рыхлых и плотных модельных фильтрах для широкого диапазона чисел Пекле [15, 23], где уравнение (10.9) решалось численно с учетом и без учета члена $2n/r^2$.

эллиптические, полосчатые, проницаемые пористые и композитные (покрытые пористыми проницаемыми слоями) волокна.

10.2

Результаты численного моделирования осаждения наночастиц в двумерном
Фильтры моделей

10.2.1

Эффективность сбора волокон при высоком числе Пекле: подход на основе клеточной модели

Уравнение конвекции-диффузии (уравнение (10.9)) решалось методом конечных разностей в симметричной полужайке $[1 \dots b, 0 \dots \pi]$ (рисунок 10.1а) при условиях полной адсорбции на поверхности волокна и равномерной концентрации во внешней ячейке:

$$n(1, \theta) = 0 \text{ и } n(b, \theta) = 1 \quad (10.11)$$

Для лучшей сходимости решения удобно найти концентрацию на передней линии торможения $\theta = 0$ (угол направлен по часовой стрелке),

$$n(p, 0) = c(p) \quad (10.12)$$

где $c(r)$ — решение следующего обыкновенного дифференциального уравнения:

$$\frac{2}{Pe} \frac{d^2 c(r)}{dr^2} + \frac{1}{p} \frac{dc(r)}{dr} = 0 \quad \text{ur } (r, 0) = 0 \quad \frac{dc(r)}{dr}$$

$$c(1) = 0, c(b) = 1$$

Для области диффузионного следа при $\theta = \pi$ приближенное условие для концентрации: $n(r, \pi) = 0$. После замены переменной $r = \exp(z)$ задача решается на прямоугольной области (рис. 10.1б). Уравнение (10.9) принимает вид

$$\frac{2n}{z^2} \frac{d^2 n}{dz^2} + \frac{c(1)n}{z} \frac{dc(1)n}{dz} - \frac{c(2)n}{\theta} = 0$$

$$c^{(1)} = e^{-z} u z e^{-\frac{z}{Pe}} \theta \quad c^{(2)} = e^{-z} u \theta e^{-\frac{z}{Pe}} \theta \quad (10.13)$$

Здесь равномерная сетка в прямоугольной области соответствует неравномерной сетке, которая постепенно сгущается к поверхности волокна. Данный подход обеспечивает лучшее разрешение пограничного слоя, прилегающего к волокну, и позволяет с большей точностью вычислить эффективность захвата волокна, что важно в случае малых эффективностей захвата при высоких числах Пекле (тонкий диффузионный пограничный слой).

При высоких значениях Pe уравнение конвекции-диффузии сингулярно возмущено, и его решение резко меняется в тонком пограничном слое вблизи волокна и в диффузионном следе за волокном, оставаясь практически неизменным в области равномерной концентрации. Для численного решения таких уравнений применяются специальные методы.

Уравнение конвекции-диффузии (уравнение (10.9)); η находится из
решение параболического уравнения (уравнение (10.9)), где
 $2\pi/\theta \approx 0$; α находится по формуле (10.3) при $Pe > 30$
и формула (10.10) при $Pe \leq 30$.

α	Pe	3000	300	30	3
0,01	η_e	0,0121	0,0574	0,2773	1.3989
	η_p	0,0117	0,0556	0,2760	1.4090
	η	0,0120	0,0558	0,2796	1.4095
0,3	η_e	0,0244	0,1134	0,5238	-
	η_p	0,0240	0,1130	0,5230	-
	η	0,0276	0,1300	0,6145	-

следует использовать [24, 25]. Мы использовали монотонную консервативную схему
Второй порядок, заданный на пятиточечном шаблоне на сдвинутой сетке [25]. Эта схема
В [15, 23, 26] была использована система линейных алгебраических уравнений, получившаяся в результате:
решено методом матричной прогонки (алгоритм Томаса) [27]. Здесь метод
Также применимы строки [28], что уменьшает размерность задачи.
краевая задача для уравнения в частных производных сводится к
краевая задача для системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

Сравнение эффективности сбора волокон, полученных из раствора
эллиптических и параболических уравнений конвекции-диффузии и рассчитанных по
Уравнения (10.3) и (10.10) представлены в таблице 10.1.

Сравнение вычисленной эффективности сбора волокон с экспериментальной
Данные [16] представлены на рисунках 10.2 и 10.3. Эксперименты [16] проводились при
Низкие числа Рейнольдса, когда применимо уравнение (10.1). В случае свободных фильтров
при малых α пренебрежение тангенциальной диффузией (пренебрежение членом с $2\pi/\theta \approx 0$)
в уравнении (10.9) практически не влияет на ответ при промежуточных и больших значениях
 Pe . Для плотных фильтров решение параболического уравнения конвекции-диффузии
при $Pe < 100$ дает более низкую оценку эффективности сбора волокон (кривая 4,
Рисунок 10.2) относительно найденного из эллиптического уравнения (кривая 3). Из

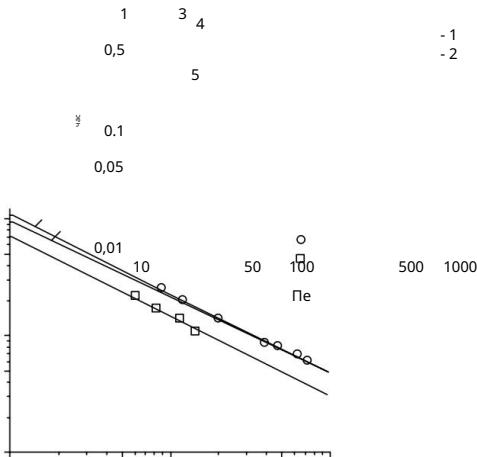
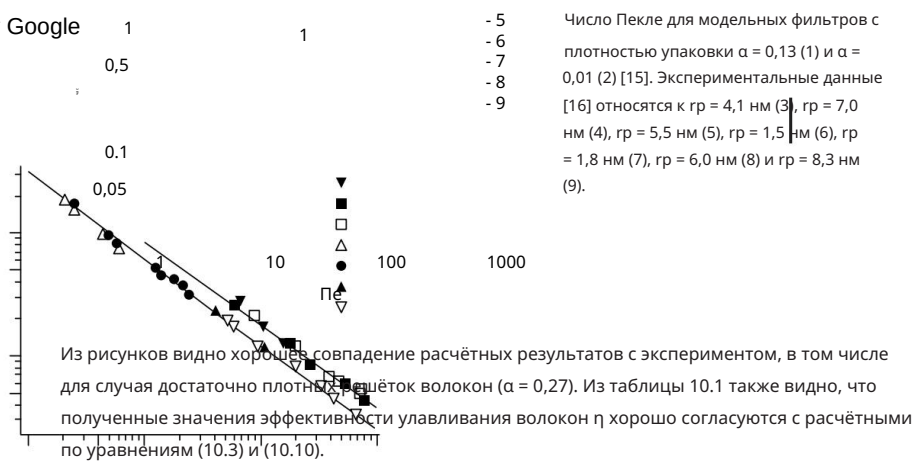


Рисунок 10.2 Зависимость эффективности сбора
волокон от числа Пекле для
модельные фильтры с плотностью упаковки $\alpha = 0,27$
(3, 4) и $\alpha = 0,05$ (5) [15]. Экспериментальные
данные [16] относятся к $gr = 5,5$ нм (1).
и $gr = 7$ нм (2).



Использование ячеичной модели для оценки эффективности улавливания волокон в модельных фильтрах сопряжено с трудностями, связанными с выбором правильного граничного условия на внешней границе ячейки. Обычно используемое условие равномерной концентрации $n(b, \theta) = 1$ неприменимо для области диффузионного следа. Однако, как показало моделирование, использование этого приближённого условия вдали от цилиндра на всей круговой границе при больших и промежуточных числах Pe не влияет на поле концентрации вблизи волокна и, следовательно, на эффективность улавливания волокна.

10.2.2

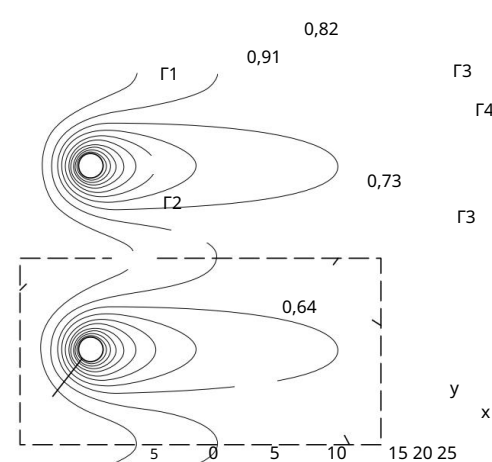
Эффективность сбора волокон при низком числе Пекле: подход с использованием ряда волокон

Для исследования осаждения частиц с высокой диффузионной подвижностью при низком значении Pe была рассмотрена более подходящая модель фильтра – ряд параллельных волокон (рис. 10.4). Поле концентрации в ряду волокон находилось путем численного решения уравнения конвекции-диффузии, записанного в прямоугольных координатах x, y :

$$\begin{aligned} & 2n \quad 2n + \\ & x^2 \quad y^2 \quad x \quad y \\ & \quad \quad Pe \quad \quad Pe \\ & c(1) = yx^2, \quad c(2) = yy^2 \end{aligned} \quad (10.14)$$

Здесь линейными масштабами являются a , u и p_0 . Использовались следующие граничные условия: $n = 1$ при $x = -X$ (1), $n = 0$ при $x^2 + y^2 = 1$ (2), $n/ y = 0$ при $y = \pm h/a$ (3) и $n/ x = 0$ при $x = X$ (4), где $2X$ — длина расчётной ячейки.

Конвективные скорости определяются аналитическим решением Мияги [29], который дал ответ для компонентов скорости в виде разложения в ряд, где опубликованы только первые несколько членов. Скорость не равна нулю точно на поверхности волокна, и соответствующая погрешность увеличивается с плотностью упаковки. Следует отметить, что использование полуаналитических методов граничной коллокации [30] (где несколько иное или



(при условии точного выполнения граничных условий скольжения на поверхности волокна) обеспечивает более высокую точность определения скоростей вблизи поверхности волокна.

Уравнение (10.14) решалось на вытянутой прямоугольной области с помощью итерационного метода декомпозиции области [31] на прямоугольной равномерной сетке с граничными условиями типа интерполяции высокого порядка для узлов, смежных с граничными узлами на (или внутри) криволинейной поверхности волокна. Использовалась конечно-разностная схема из [25]. Для минимизации погрешности на поверхности волокна и корректного разрешения концентрационного пограничного слоя полученное решение было улучшено на подробной сетке внутри коаксиальной круговой области, содержащей волокно, по алгоритму, описанному ранее для ячеичной модели.

На рисунке 10.5 представлены экспериментальные результаты [17], в которых монодисперсные наночастицы с радиусами $r_p = 0,7\text{--}2$ нм были осаждены в модельных фильтрах (рядах параллельных проволок) с $2a = 8,9$ мкм и $2h = 66,8$ мкм. Здесь эти данные сравниваются с результатами расчётов по уравнению (10.3), где для изолированного ряда волокон гидродинамический фактор выражался как [29]

$$k = \frac{4\pi}{\Phi} \tag{10.15}$$

где

$$F = 8\pi \left(1 - \frac{2}{3} \ln 2t + t^3 \right)^{-2} + \frac{8}{6 + 135t} + \frac{53}{1350t^8} + \dots \tag{10.16}$$

$t = \frac{\pi a}{2 \text{ часа}}$

На этом рисунке кривая 1 построена по результатам моделирования на основе уравнения (10.14). Как видно из рисунка 10.5, согласие теории и эксперимента наблюдается во всем диапазоне чисел Пекле.

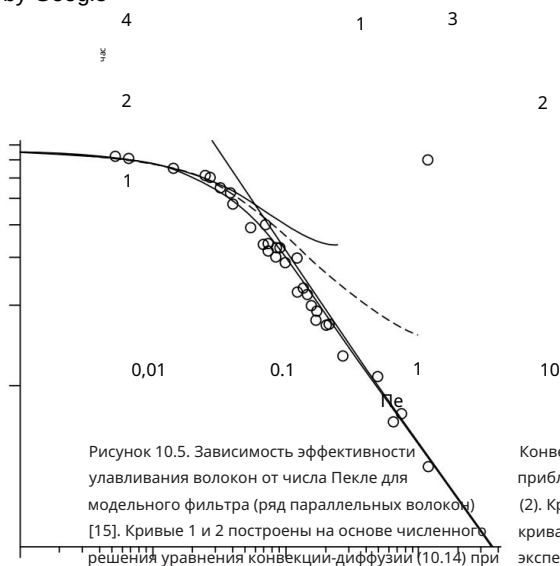


Рисунок 10.5. Зависимость эффективности улавливания волокон от числа Пекле для модельного фильтра (ряд параллельных волокон) [15]. Кривые 1 и 2 построены на основе численного решения уравнения конвекции-диффузии (10.14) при

Конвективные скорости Мияги [29] (1) и для приближения равномерного потока $u = \{1, 0\}$ (2). Кривая 3 построена по уравнению (10.17), а кривая 4 – по уравнениям (10.3) и (10.15). Точки 5 – экспериментальные данные [17].

Случай малых чисел Пекле (кривые 2 и 3), когда диффузия преобладает над конвекцией, интересен не только для фильтрации аэрозолей, но и для адсорбции и каталитической очистки газов от молекулярных примесей. Кривая 2 рассчитана по уравнению (10.14) для однородного поля скоростей $u = (1, 0)$. Кривая 3 рассчитана по формуле, полученной в [21] для эффективности улавливания частиц волокнами, диффундирующими в однородном потоке:

$$\eta = \frac{2\pi}{Pe} K_0 \left(\frac{Pe}{4} \right) + 2 \frac{mPe}{K_0} \quad (10.17)$$

где $K_0(z)$ – модифицированная функция Бесселя мнимого аргумента. Из рисунка 10.5 видно, что при $Pe < 0,3$ кривые 1–3 совпадают между собой и с экспериментом.

Из представленных результатов видно, что осаждение при малых числах Пекле подчиняется функциональной зависимости, отличной от зависимости при промежуточных и высоких числах Пекле. Опубликованные формулы [1–3] могут быть здесь неприменимы. Поэтому это необходимо учитывать при рассмотрении полидисперсных фильтров, где режим осаждения наночастиц на волокнах меньшего диаметра может соответствовать случаю малых чисел Пекле, $Pe < 1$. В этом случае использование среднего радиуса волокна в расчётах не обязательно приведёт к верному решению.

Следует отметить, что при больших числах Пекле $Pe \gg 1$ диффузионное осаждение наночастиц в полидисперсных модельных фильтрах можно оценить, используя средний радиус волокон, даже если волокна сильно различаются. Это было экспериментально и теоретически показано в [2].

Задача осаждения наночастиц на тонкие волокна с радиусами, сравнимыми со средней длиной свободного пробега молекул газа, является одной из самых сложных. и важно для высокоэффективной фильтрации газа, как с точки зрения теории, так и практики. Прямых экспериментальных измерений эффективности сбора для В литературе описаны модельные фильтры. Такие эксперименты очень сложно проводить. Но мы знаем из экспериментальных данных с реальными фильтрами, что эффект Проскальзывание газа на волокнах приводит к повышению эффективности сбора и к Уменьшение сопротивления фильтра потоку. Этот эффект определяется безразмерным числом Кнудсена, $Kn = \lambda/a$, представляющим собой отношение длины свободного пробега молекул газа, λ , к радиусу волокна, a . Для нановолоконных фильтров числа Кнудсена относятся к промежуточной области значений, $Kn \approx 1$. Здесь теоретическое Подходы, разработанные для пределов вязких и свободномолекулярных течений, не являются Действительно. Тем не менее, в течение многих лет оценки эффективности сбора были выполнено в рамках ячеичной модели и для течения Стокса с

Граничное условие проскальзывания на поверхности волокна. Поправка на проскальзывание, полученная для гидродинамический фактор пропорционален $Kn/(1 + Kn)$ [32], а из экспериментов по сопротивлению модельных и реальных фильтров следует, что Поправка линейно зависит от Kn . Соответствующее аналитическое выражение для силы сопротивления в ряду, полученной в линейном приближении по Kn , есть [32, 33]

$$F_0 = F_0 + \frac{\tau}{4\pi} \left(\frac{2}{3} Kn \right)^2 \quad (10.18)$$

где F_0 определяется уравнением (10.16). Здесь $t = \pi a/2h$, $2h$ — расстояние между оси параллельных волокон в ряду, а $\tau = 1,147$ - коэффициент изотермическое скольжение, которое связано с взаимодействием молекул газа с поверхности волокон. Формула (10.18) была выведена для $Kn \approx 1$ и $t \approx 1$. Линейная Зависимость F_0 (Kn), как показано экспериментально, не меняется до $Kn < 1$ [33–35]. Теоретическое подтверждение экспериментального факта о линейности F_0 (Kn) было дано в [5], где решение было найдено в рамках Газокинетическая теория Бхатнагара-Гросса-Крука (БГК), где поле скорости была найдена вместе с формулой для силы сопротивления волокна, аналогичной уравнению (10.18):

$$F_0 = F_0 + \frac{\tau}{4\pi} f(\alpha) Kn = F_0 + \frac{1,27}{4\pi} \alpha^3 Kn \quad (10.19)$$

На рисунке 10.6 приведено сравнение сил сопротивления, рассчитанных по уравнениям. (10.18) и (10.19) с результатами, полученными из измерений разреженного газопроницаемость через равномерный ряд параллельных золотых проволок (диаметр $2a = 8,9$ мкм, межволоконное расстояние $2h = 62,7$ мкм, $Re < 0,05$) [33]. Как видно, Было достигнуто хорошее согласие между теорией и экспериментом. Более того, линии Графики, построенные по уравнениям (10.18) и (10.19), совпадают. При этом кривая 1 получена в [36] из решение уравнения Стокса с граничным условием скольжения на волокне

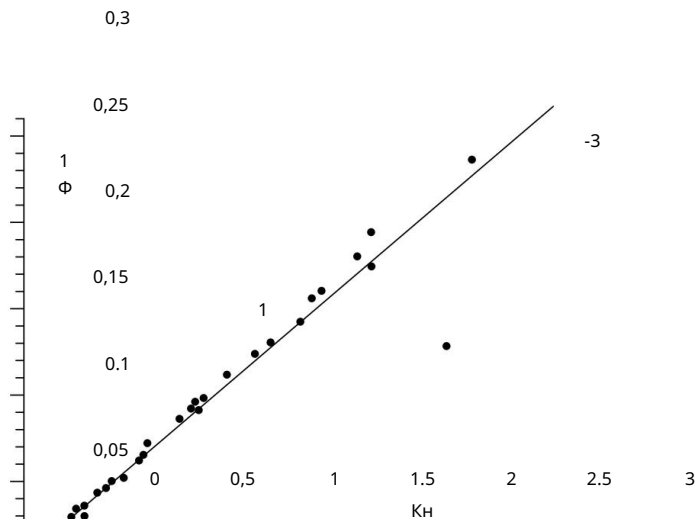


Рисунок 10.6 Зависимость обратной величины $1/F$ от Сила сопротивления на число Кнудсена для волокна в равномерном ряду [36]: (1) из прямого решения уравнения Стокса уравнение с граничными условиями проскальзывания; (2) по уравнениям (10.18) и (10.19) и касательная к кривой 1; и (3) экспериментальные данные [33].

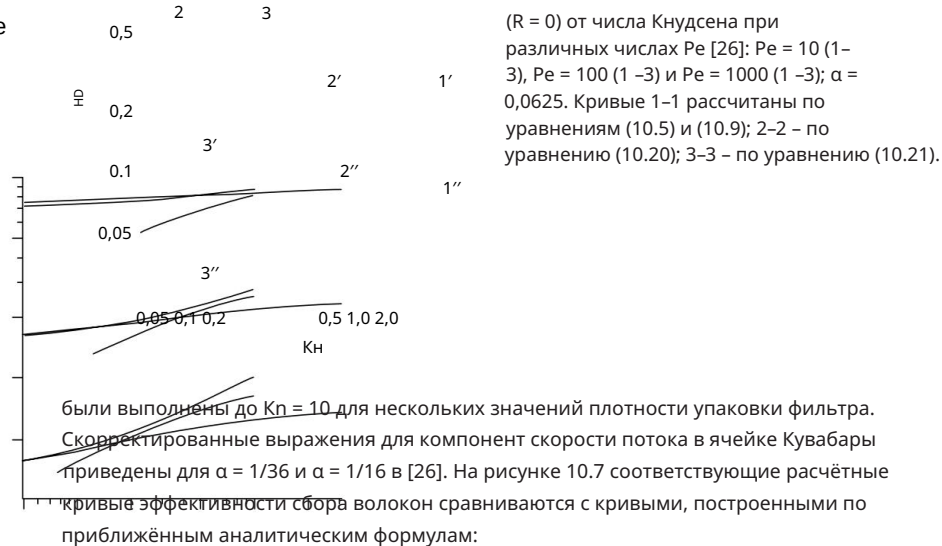
поверхность:

$$u\xi = 0, u_t = \tau K n$$

u
 ξ

где $u\xi$ и u_t — нормальная и тангенциальная составляющие скорости. Здесь, ξ и t — нормаль и касательная к поверхности волокна. В данной работе Был использован метод фундаментальных решений («Стокслета» или точечных сил) [37]. Такие же результаты для скоростей и силы сопротивления были найдены нами в [36], где был использован метод полуаналитической граничной коллокации [30]. Из рисунка 10.6 видно, что кривая 1 построена для решения, найденного методом скольжения подход согласуется с экспериментом при $Kn = 1$, или, точнее, только при $Kn = 0,1$. Интересно отметить, что график производной кривой 1, рассчитанный при Начальная точка $Kn = 0$ совпадает с линией, построенной уравнением (10.18).

Из сравнения с экспериментом видно, что поле течения, найденное для Вязкое ползущее течение с граничными условиями проскальзывания неприменимо для расчётов осаждения наночастиц на ультратонких волокнах. Поэтому для моделирования При осаждении наночастиц на тонкие волокна использовалось поле течения [5]. Этот выбор основан на том факте, что сила сопротивления, найденная в [5], согласуется с Эксперимент для промежуточных чисел Кнудсена, $Kn > 1$. Расчеты в [5]



$$\eta D = 2,9 k_1^{1/3} Pe^{2/3} 1 + 0,39 k_1^{1/3} Pe^{1/3} Kn \quad (10.20)$$

$$\eta D = 3,2 k_1^{1/2} Pe^{1/2} (1 + \tau Kn)^{1/2} \quad (10.21)$$

которые справедливы при $\delta D = Pe^{1/3} Kn$ и $\delta D = Pe^{1/2} Kn$ соответственно. Здесь δD — толщина диффузионного пограничного слоя. Эти формулы были получены в [38] и [2] в рамках ячеечной модели Кувабары при $Pe \geq 1$, $Kn \geq 1$ и $\eta D \geq 1$. Из рисунка 10.7 видно, что кривые 2, построенные по уравнению (10.20), совпадают с кривыми 1. Таким образом, уравнение (10.20) можно использовать для оценки эффективности захвата волокон. При малых числах Пекле $Pe \leq 1$ течение мало влияет на эффективность захвата. В этом случае для оценки эффективности осаждения наночастиц на нановолокна при малых скоростях следует использовать другой подход, аналогичный методу поглощающих сфер Фукса [39].

10.2.4

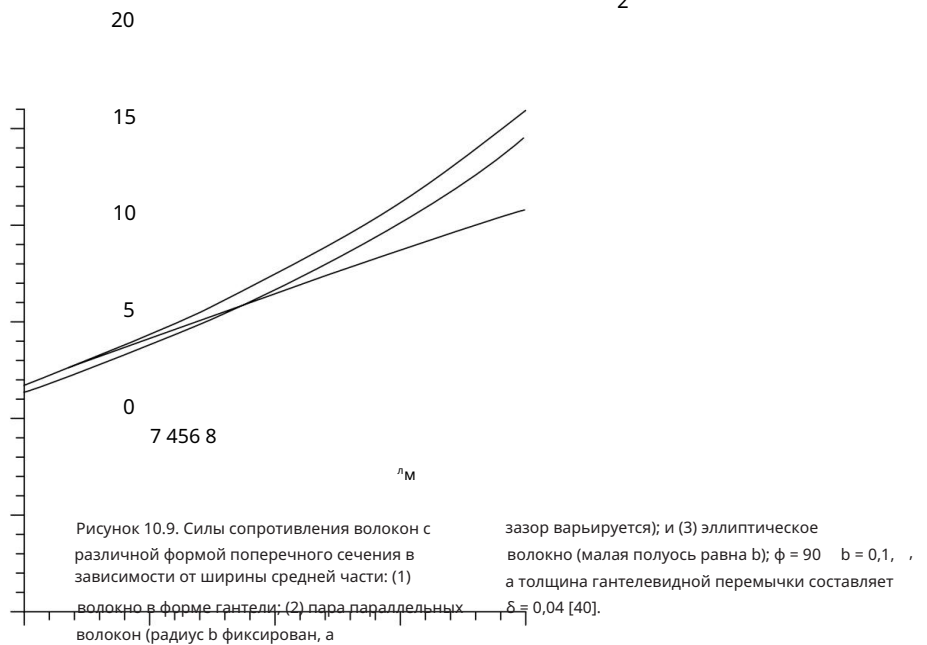
Осаждение наночастиц на волокна с некруглым поперечным сечением

Интерес к проблеме осаждения наночастиц на некруглые волокна связан с широким распространением фильтров, изготовленных методом электропрядения. Эти волокна имеют гантелевидное поперечное сечение. Первые исследования поля течения и диффузионного осаждения наночастиц на модельных фильтрах с регулярным расположением некруглых волокон были опубликованы в недавних работах [36, 40]. Было показано, что волокна гантелевидной формы (рис. 10.8а) можно аппроксимировать волокнами с эллиптическим поперечным сечением (рис. 10.8б) или парой близко расположенных волокон (рис. 10.8в). Расчёты показали, что длина перемиčky вдоль оси симметрии (зазор) не влияет на силу сопротивления. На рис. 10.9 представлено сравнение сил сопротивления различных волокон с одинаковым



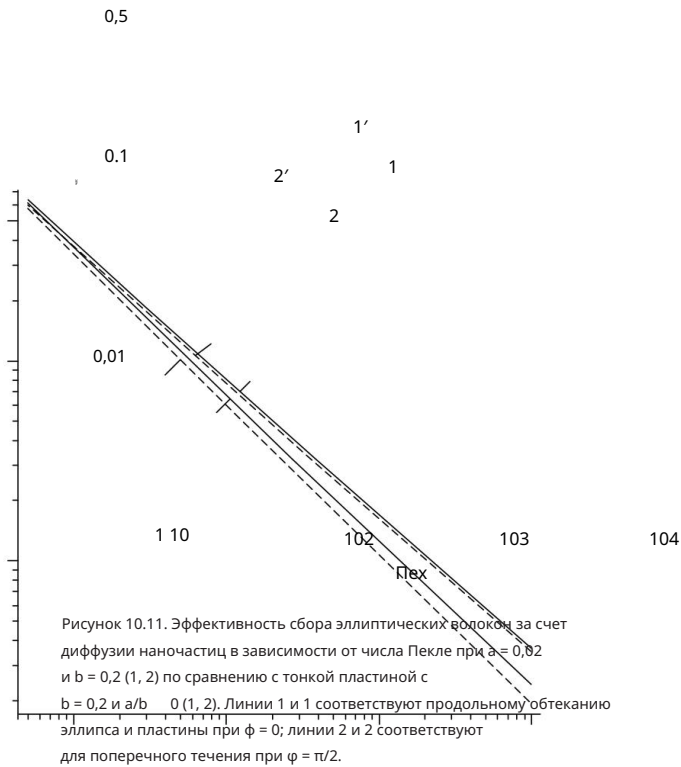
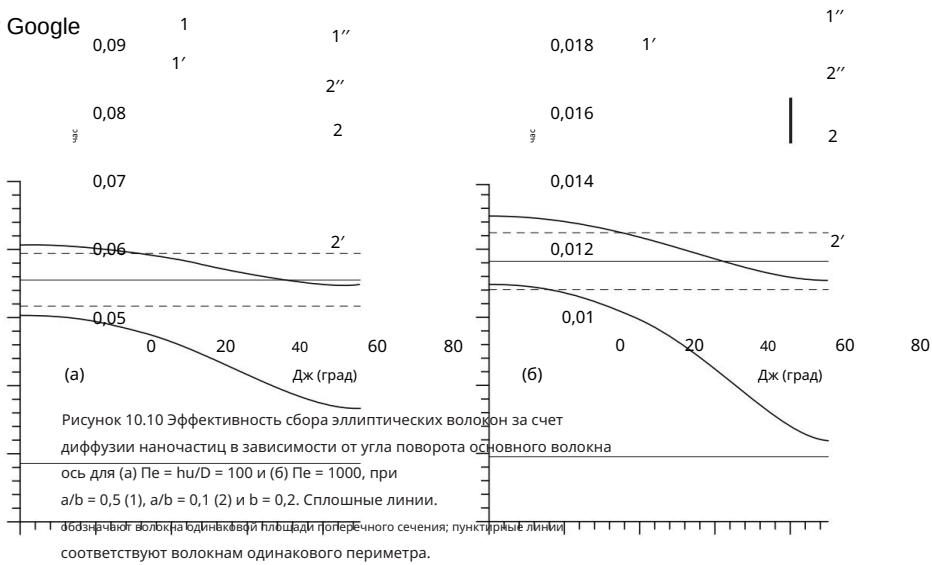
(с) Схематическое изображение течения Стокса вокруг одного периодического ряда, состоящего из двойных параллельных волокон с радиусами a_1 и a_2 , повернутых относительно набегающего потока на угол $\phi = 45^\circ$: h — межволоконное расстояние, $\tan \delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь в паре, d — межволоконный зазор, $2h$ — расстояние между четными (нечетными) волокнами соседних пар. Линии тока соответствуют значениям функции тока, лежащим в диапазоне $\Psi = [-1, 0, 1, 1]$, и $a/h = 0,3$ [40].

Гидродинамическое поле течения для ряда волокон некруглого сечения было найдено в работах [36, 40], где бигармоническое уравнение для функции тока решалось граничным методом фундаментальных решений («Стокса» или точечных сил) [37]. Поле концентрации находилось из численного решения уравнения конвекции-диффузии методом, аналогичным описанному в разделе 10.2.2.



Соответствующие результаты расчётов эффективности сбора волокна при $b = 0,2$ приведены на рисунке 10.10. Как видно из рисунка, максимальная эффективность сбора эллиптического волокна соответствует параллельной ориентации главной оси относительно направления потока. При повороте главной оси на угол ϕ (рисунок 10.8с) эффективность сбора имеет тенденцию к снижению. Более того, это, в свою очередь, приводит к изменению функциональной зависимости эффективности сбора волокна от числа Пекле.

На рисунке 10.11 показаны кривые зависимости $\eta(Pe)$, построенные в логарифмических координатах, которые представляют собой прямые линии для широкого диапазона Pe : $\eta = A Pe^m$. При течении, параллельном большой оси при любом соотношении осей, наклон прямых соответствует $m = 2/3$. Такое же значение m известно для кругового цилиндра при больших и промежуточных числах Пекле. С увеличением угла ϕ наклон изменяется. В пределе поперечного течения сильно вытянутого эллипса, $a/b \rightarrow 0$, показатель степени стремится к значению $m = 3/4$, что согласуется с теорией диффузионного переноса к тонкой пластине [42]. В этом отношении интерес представляет работа Ушаковой и др. Следует отметить (см. рис. 10.3 в [43]), где измеренная эффективность сбора частиц волокном с $gr = 41$ нм точно описывается зависимостью вида $\eta \propto u^{3/4}$ для диапазона скоростей $u = 2-8$ см/с. В данной работе исследовалось диффузионное осаждение наночастиц на фильтре ФПП-70, изготовленном из электроспиннинговых волокон (с предварительно нейтрализованными зарядами). Фильтр ФПП-70



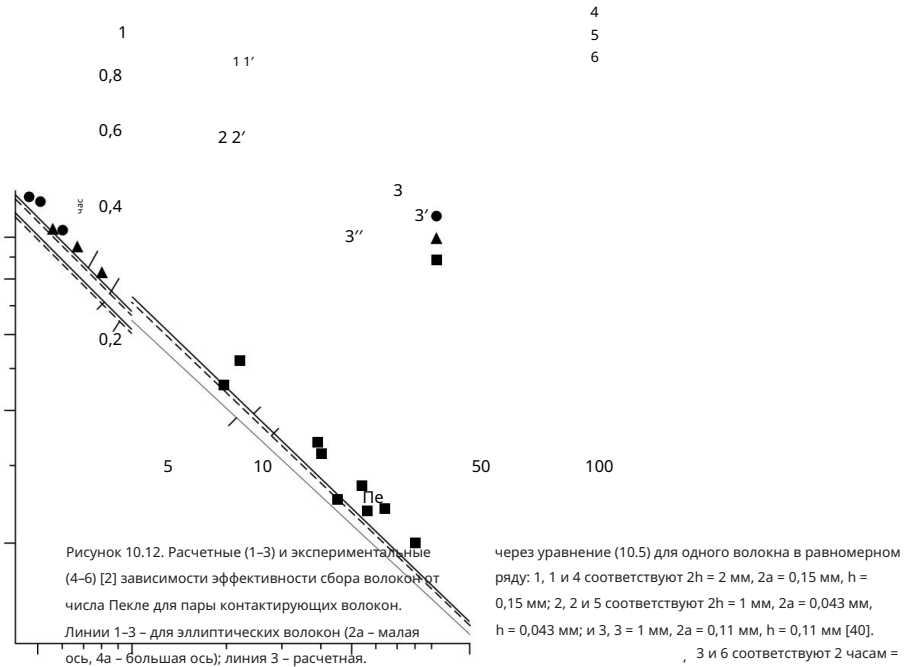
ориентирована нормально к направлению потока.

Изменение функциональной зависимости эффективности сбора волокон от числа Пекле наблюдается и для высокопористого модельного фильтра, состоящего из пар соприкасающихся волокон. В [40] показано, что эффективность сбора для таких волокон практически такая же, как для эллиптического волокна с отношением осей $a/b = 1/2$. Наклоны прямых их зависимостей $\eta(Re)$ также совпадают. Этот наклон несколько больше для пар волокон в ряду, чем для волокон в однородном ряду (для последнего показатель степени $m = 2/3$). Для ряда с $2a = b = 0,11$ показатель степени $m = 0,706$. Рассчитанные эффективности сбора волокон согласуются с опубликованными экспериментальными данными для модельных фильтров с дублетами волокон (рисунок 10.12).

Поскольку для эллиптических волокон, имеющих большую ось, перпендикулярную потоку, наблюдается увеличение наклона с b/a , показатель степени должен стремиться к значению $m = 3/4$ с увеличением зазора между волокнами в паре.

10.2.5
Осаждение наночастиц на пористые и композитные волокна

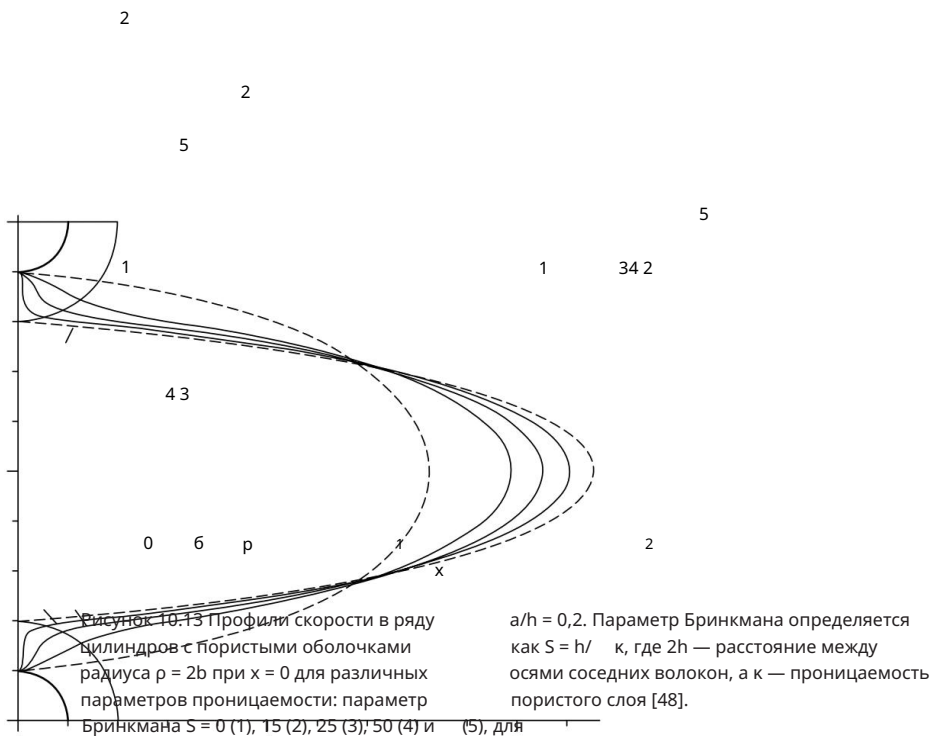
Другая тема исследования связана с диффузионным осаждением наночастиц в модельных фильтрах, состоящих из пористых проницаемых волокон и волокон

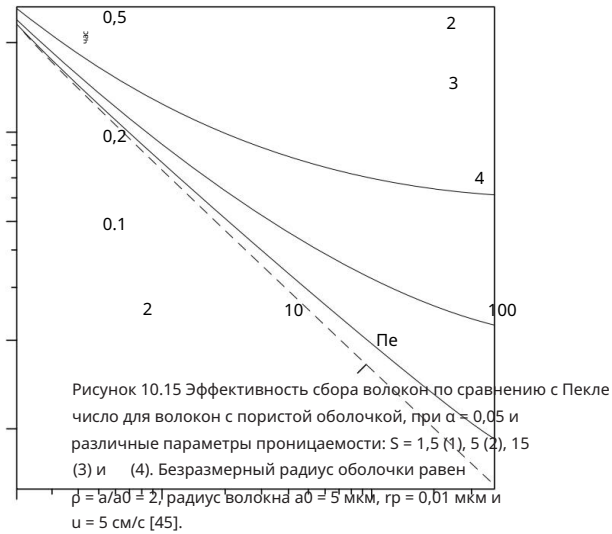


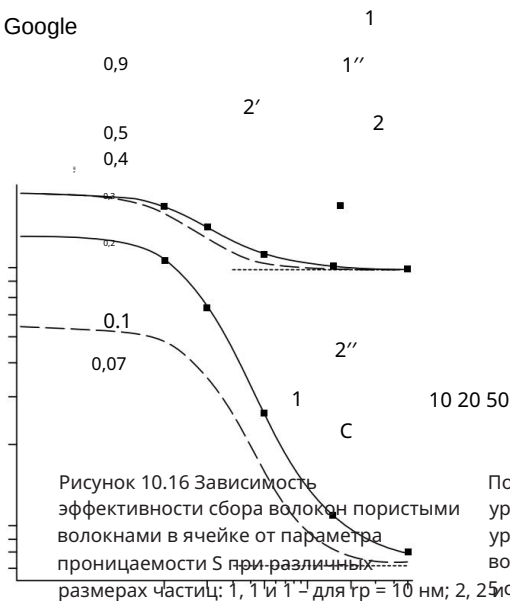
с малым дополнительным сопротивлением потоку воздуха. Расчёты проводились для ячеичной модели и ряда параллельных волокон, расположенных перпендикулярно потоку. Поля течения для этих моделей были найдены в [47, 48] совместным решением уравнений Стокса и Бринкмана методом граничной коллокации [30, 49]. На рисунках 10.13 и 10.14 показаны рассчитанные профили скорости на зазоре между волокнами в ряду для различных параметров проницаемости пористого материала волокон и пористых оболочек.

На основе численного решения уравнения конвекции-диффузии были рассчитаны эффективности сбора волокон для волокон в ячейке Кувабары и для один ряд волокон в широком диапазоне чисел Пекле, радиуса частиц, отношения диаметра волокна к расстоянию между осями волокон, проницаемости пористого материала оболочек (слоёв) (рис. 10.15) [46] и проницаемости пористых волокон [45]. Предполагалось, что частицы, попадающие в пористые оболочки или пористые волокна, полностью задерживаются там. Использовалось граничное условие полной адсорбции на внешней пористой поверхности.

Из рисунка 10.15 следует, что при $Pe > 1$ эффективность улавливания волокон возрастает с увеличением проницаемости пористых оболочек, стремясь при Pe к своему пределу, равному потоку через пористую оболочку. При $Pe < 1$ роль проницаемости



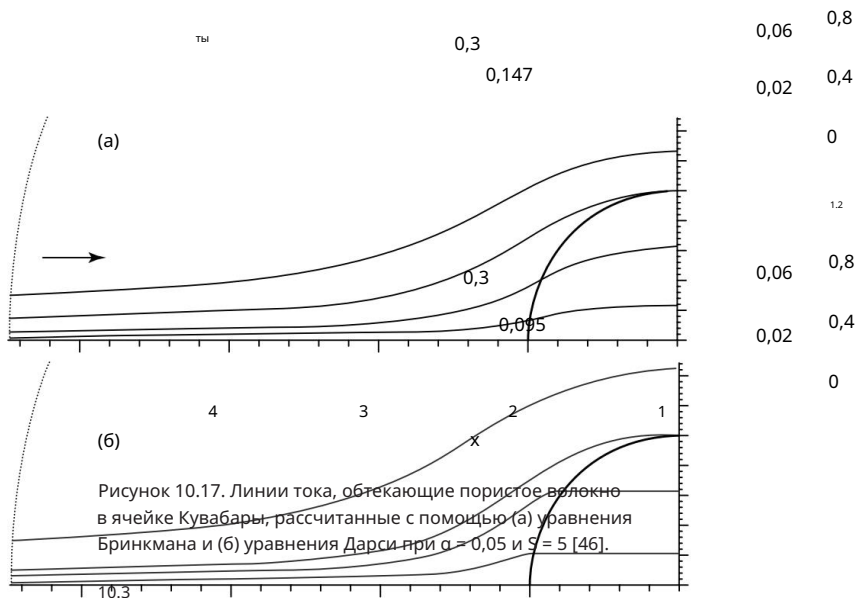




при осаждении частиц уменьшается, а при $Re \rightarrow 0$ эффективность улавливания стремится к геометрическому пределу для ряда непроницаемых волокон, $\eta = h/a$.

В [45] также было показано, что использование уравнения Дарси вместо уравнения Бринкмана даёт заниженную оценку эффективности улавливания пористыми волокнами (рис. 10.16). Согласие между двумя подходами наблюдается только для η при $S = 1$ и $S = 1$. Примеры линий тока, полученных вблизи и внутри пористых волокон, рассчитанных для уравнений Бринкмана и Дарси, показаны на рис. 10.17.

В заключение этого раздела следует отметить, что здесь мы рассматривали только наночастицы, размер которых мал по сравнению с размером волокна, то есть точечные частицы. Учёт конечного размера более крупных частиц (эффекта перехвата) необходим, особенно в задачах осаждения на тонкие волокна [50]. В этом случае необходимо учитывать три эффекта: (i) движение частиц в слое Кнудсена вблизи поверхности волокна [51]; (ii) приближение к поверхности приводит к попаданию их в зону действия запаздывающих сил притяжения Казимира–Ван-дер-Ваальса [50, 52]; и (iii) малые заряды на частицах [53], а также сила тяжести, особенно для субмикронных частиц с высокой плотностью материала [54], могут оказывать некоторое влияние на осаждение. Одновременный учёт этих механизмов осаждения представляет собой сложнейшую задачу, поскольку зависимость эффективности улавливания волокон от радиуса частицы при заданной скорости u проходит через минимум, в котором все эти эффекты сопоставимы и неаддитивны. Эти вопросы подробно рассмотрены в цитируемых статьях.



Проникновение наночастиц через диффузионные батареи с проволочным экраном

Следующий раздел посвящен осаждению наночастиц в трёхмерных (3D) модельных фильтрах. Применимость трёхмерных модельных фильтров будет рассмотрена для решения обратной задачи определения размера частиц по проникновению, измеренному с помощью диффузионных батарей.

10.3.1

Осаждение наночастиц в трехмерных модельных фильтрах

Как отмечалось во введении, первые эксперименты по осаждению наночастиц из стока потока в модельных волокнистых фильтрах с различной внутренней структурой были опубликованы в [16]. В этой работе также представлены экспериментальные результаты, полученные с использованием трёхмерного модельного фильтра, состоящего из рядов параллельных цилиндров, наклонённых в своих плоскостях под произвольным углом. Этот модельный фильтр был назван веерным. Проникновение точечных частиц через веерный модельный фильтр не зависит от угла наклона, а в диапазоне плотностей упаковки фильтра $\alpha = 0,03-0,15$ – также от плотности упаковки (в пределах экспериментальных ошибок [16], которые составляли несколько процентов). Соответствующая эффективность улавливания волокон описывается простой эмпирической

$$\eta = 2,7Pe^{-2/3} \tag{10.22}$$

через трехмерные волокнистые структуры [55].

Эффективность сбора волокон связана с проникновением частиц по следующей формуле:

$$n/n_0 = \exp(-2\alpha\eta L) \quad (10.23)$$

где n и n_0 — концентрации частиц на выходе и входе, $L = \alpha H / \pi a^2$ — длина волокна на единицу площади поверхности фильтра толщиной H .

После того, как проникновение найдено, находится коэффициент броуновской диффузии, из которого по закону Эйнштейна-Милликана находится радиус наночастиц.

Формула Каннингема:

$$D = \frac{kT}{4\pi\eta r_p} \left(1 + \frac{A}{\lambda/r_p} + \frac{B(\lambda/r_p)}{e^{b(\lambda/r_p)}} \right) \frac{6\pi\eta r_p}{\lambda}$$

Здесь k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $A = 1,246$, $B = 0,42$, $b = 0,87$ [39], λ — длина свободного пробега молекул газа, μ — динамическая вязкость газа.

Метод получил широкое распространение по ряду причин: простота; применимость для различных давлений и температур газа; возможность управления процессами измерения и постинтерпретации с помощью компьютера; совместимость с другими методами; и, самое главное, возможность измерения широкого диапазона размеров частиц, в частности, размеров наночастиц в субнанометровом диапазоне [56]. Более того, это признание было обусловлено также тем, что теоретические кривые интегрального проникновения полидисперсных аэрозольных частиц (имеющих общий средний геометрический радиус), построенные в зависимости от комплексной функции, включающей скорость торцевого потока и масштабы характера, пересекаются в тонкой области, практически в одной точке вблизи значения проникновения $n/n_0 \approx 0,4$. Этот результат был впервые получен для пластинчатых диффузионных батарей в предположении логнормального распределения частиц по размерам в [57]. Аналогичный результат был получен для батарей с проволочным экраном [18]. История создания и применения батарей с проволочным экраном представлена в подробном обзоре [58].

Отсутствие зависимости η от α наблюдается и для реальных волокнистых высокопористых фильтров, что было установлено непосредственно путём измерения проникновения наночастиц. Концентрация на выходе оставалась постоянной в процессе сжатия фильтра [16]. Авторы объяснили этот эффект особенностями трёхмерного течения в реальных волокнистых фильтрах. Последующие эксперименты по осаждению наночастиц в модельных веерных фильтрах с малой плотностью упаковки расширили область применимости формулы (10.22) в сторону меньших чисел Пекле, вплоть до $Pe \approx 0,1$ [18]. Независимость η от α для рыхлых волокнистых структур и справедливость уравнения (10.22) для широкого диапазона чисел Pe считаются эмпирическими фактами, тогда как строгого теоретического объяснения этому пока не дано. Для случая плотных модельных трёхмерных фильтров с $\alpha > 0,15$ эффективность улавливания волокон возрастает с ростом α при $Pe \approx 1$, как показано в [2].

батареи для измерения коэффициента диффузии наночастиц [58, 59]. Трудности прогнозирования осаждения частиц в сетчатых экранах заключаются в отсутствии формул для поля потока за экранами. В недавней работе [60] скорости потока и сопротивление потоку были найдены численно для квадратных экранов, расположенных из соприкасающихся рядов параллельных цилиндров, смещенных под прямым углом в своих плоскостях (сварные экраны типа F, DIN 4192, ISO 4783/3 [61]). Было обнаружено, что сопротивление потоку этих экранов близко к сопротивлению потоку тканых экранов типа A с тем же отношением a/h . Параметр a/h для квадратных тканых экранов оценивался как $2a/(2a + w)$, где w — зазор между проволоками. Ниже приведены результаты расчетов осаждения наночастиц в сварных экранах для широкого диапазона чисел Пекле, $0,01 < Re < 2000$, и сравнение расчетных значений с экспериментальными данными.

10.3.2

Теория осаждения частиц на сетках с квадратными ячейками

Поле концентрации частиц находится из численного решения стационарного уравнения конвекции-диффузии

$$2\pi \epsilon_0 \int_0^{\infty} \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \right) r^2 dr = 0 \quad (10.24)$$

в вычислительной ячейке, показанной на рисунке 10.18. Здесь $u = \{u, v, w\}$ — безразмерный вектор конвективной скорости [60], n — безразмерная концентрация, $Pe = 2au/D$ — диффузионное число Пекле, — трёхмерный оператор Лапласа, а

$$u \cdot n \quad u \cdot n / x + v \quad n / y + w \quad n / z$$

Все переменные приведены к безразмерному виду путем нормировки по радиусу волокна a , скорости потока на торце u и концентрации на входе n_0 .

Уравнение (10.20) решалось на равномерной прямоугольной сетке с помощью регуляризованной конечно-разностной схемы второго порядка, аналогичной предложенной в [25]

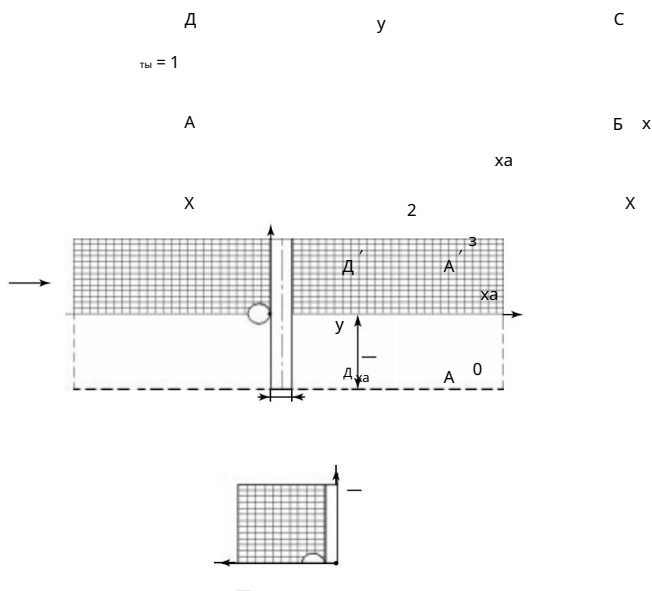


Рисунок 10.18. Расчётная ячейка ABCD; проекции XY и YZ. Центр координат расположен в точке касания цилиндров.

рассмотрен двумерный случай. На поверхности волокна использовалось условие полной адсорбции, $n = 0$. На входе при $x = -X$ ставилось условие равномерной концентрации, $n = 1$; а на выходе при $x = X$ ставилось условие симметрии, $n' / x = 0$. В последнем случае были найдены применимыми следующие условия: $n = 0$ для малых чисел Пекле и $n = 1$ для больших чисел Пекле. На верхней, нижней, левой и правой сторонах расчетной области ставились условия симметрии. Полудлина расчетной ячейки, X , выбиралась на основе профиля концентрации на прямой линии торможения ОА, найденного из двухточечной краевой задачи обыкновенного дифференциального уравнения.

$$2Pe = 1 \quad \frac{2n}{u(x)} = 0 \quad x^2 = x \quad (10.25)$$

при соответствующих граничных условиях.

Эффективность сбора волокна была найдена путем интегрирования нормальной составляющей общей трехмерной плотности потока на поверхности волокна, J_r . Записанная в безразмерных полярных координатах r, z, θ , эффективность сбора волокна на единицу длины равна

$$\eta = \frac{2a}{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^1 J_r(r, \theta, z) r \, dz d\theta \quad r=1+rp/a \quad (10.26)$$

где $2a$ — диаметр волокна, gr — радиус частицы, а

$$\frac{2}{Pe} \int_0^{\pi} \int_0^1 n(r, \theta, z) u_r(r, \theta, z) n(r, \theta, z) \, dz d\theta$$

Для точечных частиц (наночастиц) параметр перехвата пренебрежимо мал, gr а и, если предположить, что $nr(r=1) = 0$, формула для эффективности улавливания волокон сводится к

$$\eta = \frac{4a}{hPe} \int_0^{\pi} \int_0^1 n(r, \theta, z) \, dz d\theta \quad r=1 \quad (10.27)$$

10.3.3

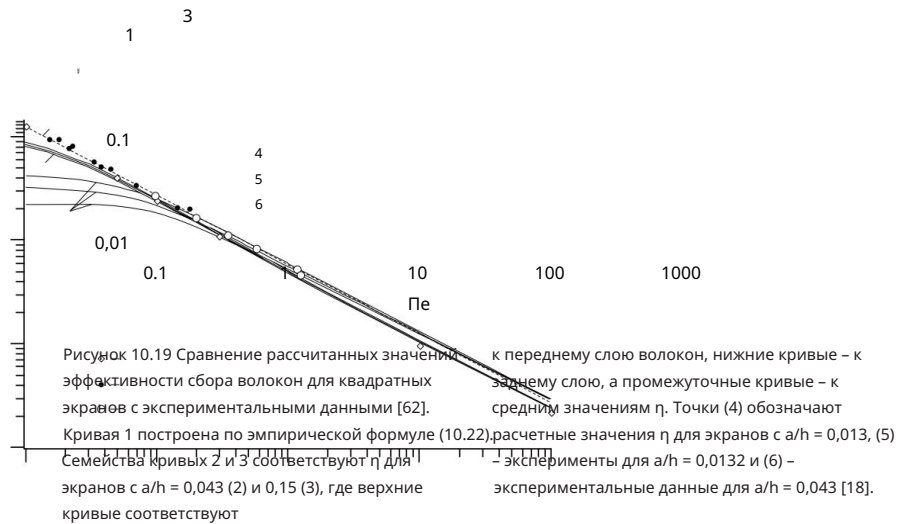
Сравнение с экспериментом

На рисунке 10.19 представлены результаты расчетов эффективности улавливания волокон для экранов с отношением a/h [62], соответствующие экспериментам [18]. Подробности приведены в подписи к рисунку. Пунктирная линия 1 построена по эмпирической формуле (10.22).

Экспериментальные данные [18] представлены точками 5 и 6.

Из рисунка 10.19 следует, что для экранов с малым параметром a/h степенная зависимость $\eta(Pe)$ сохраняется вплоть до $Pe = 0,1$, а расчетные кривые для экранов с a/h , отличающимися в несколько раз, очень близки и совпадают с экспериментальными данными и с прямой, построенной по формуле для фильтра-модели вентилятора (10.22).

Далее следует отметить, что степенная зависимость η от Pe нарушается при малых Pe (чем выше Pe , тем больше параметр a/h). Более того, можно видеть, что



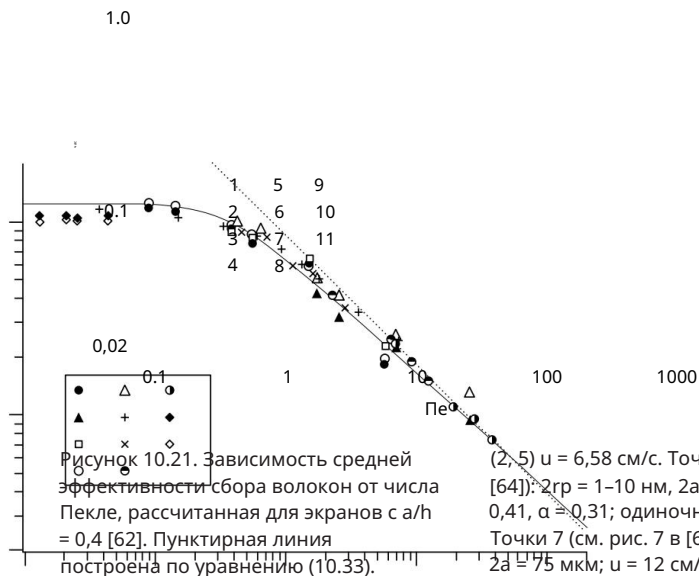
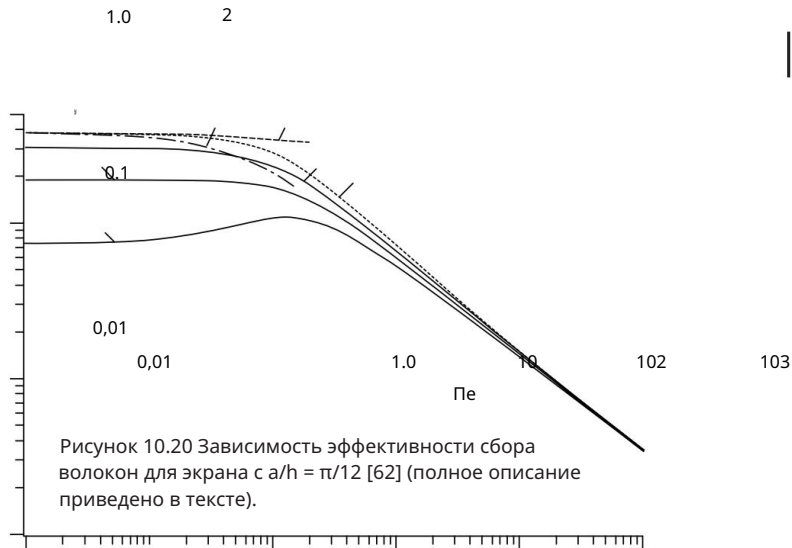
Чем плотнее экраны, тем больше разница в эффективности сбора волокон для переднего и заднего слоёв волокон (проволок). Это подробно показано на рисунке 10.20, где представлена зависимость эффективности сбора волокон от числа Пекле для экранов с $a/h = \pi/12$.

Прежде всего, стоит отметить, что осаждение на волокнах первого слоя волокон относительно направления потока (рисунок 10.20, кривая 1) существенно отличается от осаждения во втором (тыльном) слое (кривая 2), и только при малых η при $Pe \approx 1$ эффективности сбора волокон выравниваются. Для плотных экранов характерно, что отклонение от степенной зависимости вида $\eta \propto Pe^{-2/3}$ наблюдается при существенно больших Pe , порядка единицы и выше. Из рисунка 10.20 также видно, что при $Pe \approx 1$ эффективность сбора волокон переднего слоя волокон не зависит от Pe , как и эффективность сбора волокон для одного ряда (пунктирная кривая 4) с предельным значением $\eta = h/a$. Для сравнения приведены также теоретические кривые для одного ряда волокон при $Pe = 1$. Кривая 6 построена по формуле для ячеичной модели ($h/a = 1/\alpha^{1/2}$) [20]:

$$\eta = \frac{2\pi}{\ln(h/a)} \frac{Pe + 1}{\ln(h/a)}, \text{ а кривая 5} \quad (10.28)$$

построена по уравнению (10.17) для одного ряда волокон [21]. Интересно отметить, что при $\eta < 0,1$, то есть при больших числах Пекле, $Pe \gg 1$, кривые 1–4 практически совпадают.

Кривая 1, представленная на рисунке 10.21, соответствует средней эффективности улавливания волокон с предельным значением $\eta = h/2a$. Экспериментальные точки получены на одном или двух ситах с $a/h \approx 0,4$ (подробности в подписи к рисунку). Данные о проникновении частиц взяты из графиков, опубликованных в цитируемых работах.



Значение точек следующее. Точки 1–5 (см. рис. 8 в [63]): $2r_p = 2,4–20$ нм, $2a = 54,6$ мкм, $a/h = 0,39$, $\alpha = 0,34$; (1, 2, 3) нейтральные и (4, 5) заряженные; (3) три экрана и (1, 2, 4, 5) один экран; (1, 3, 4) и

(2, 5) $u = 6,58$ см/с. Точки 6 (см. рис. 8 в [64]): $2r_p = 1–10$ нм, $2a = 52$ мкм, $a/h = 0,41$, $\alpha = 0,31$; одиночный экран; $u = 3,6$ см/с. Точки 7 (см. рис. 7 в [65]): $a/h = 0,41$, $2a = 75$ мкм; $u = 12$ см/с. Точки 8, 9 (см. рис. 2 в [66]): $a/h = 0,41$, $2a = 75$ мкм; (8) $u = 17,5$ см/с и (9) $u = 52,5$ см/с. Точки 10, 11 (см. [67]): $2r_p = 1,6–2,2$ нм, $2a = 25$ мкм, $a/h = 0,39$; (10) один экран и (11) два экрана; $u = 1–2$ см/с.

$$\frac{B}{n_0 C} - \frac{B}{C} l 2 a \eta = n_1 n_0 \frac{Q}{C} \quad (10.29)$$

где n_0 и n_1 – концентрации частиц на выходе и входе, $l = 1/h$ – общая длина проволок на единицу площади поверхности экрана, a $2h$ – расстояние между осями проволок в ряду. Из уравнения (10.29) проникновение частиц через один экран определяется из соотношения

$$\frac{n_1}{n_0} = (1 - l 2 a \eta) \quad (10.30)$$

При этом предполагалось, что на единицу длины проволоки осаждается одинаковое количество частиц. Если диффузионная батарея состоит из m экранов с одинаковыми параметрами, то общая длина проволок, приходящаяся на единицу площади поверхности диффузионной батареи, равна $L = ml$. Предположим, что каждый последующий экран подвергается воздействию потока с равномерной концентрацией частиц. Тогда проникновение частиц через m экранов равно

$$n/n_0 = \frac{n_1}{n_0}^m = (1 - l 2 a \eta)^m = (1 - L m^{-1} 2 a \eta)^m \quad (10.31)$$

где n — концентрация на выходе из диффузионной батареи. Отсюда получаем выражение для эффективности улавливания волокон:

$$\eta = \frac{1 - n/n_0}{2 a} = 1 - \frac{n}{n_0}^{1/m} \quad (10.32)$$

lim $(1 - b/m)^m$, то e^{-b} , то уравнение (10.31) можно привести к виду. Поскольку уравнение (10.32) удобно при больших m .

Эффективности сбора волокон, оцененные из экспериментальных данных по простой формуле (10.32), хорошо согласуются с теоретической кривой для среднего η в широком диапазоне Re .

Из рисунка 10.21 также следует, что для $Re \geq 1$ рассчитанные эффективности сбора волокон согласуются с эмпирическим соотношением (пунктирная линия 2), полученным для плотных экранов при $Re > 20$ [59] и неоднократно подтвержденным

$$\eta = \frac{[68]:}{2,7 Re^{2/3} (1 - \alpha)} \quad (10.33)$$

При этом предполагалось, что плотность упаковки α соответствует плотности упаковки сенсорных экранов и равна $\alpha = \pi a/4h$.

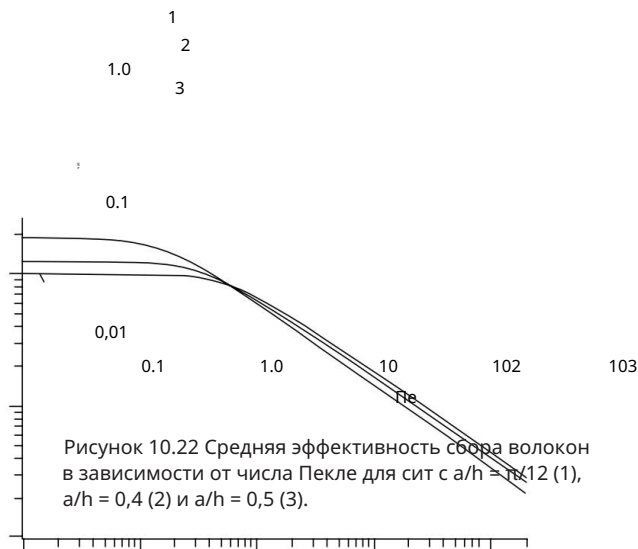
Несмотря на то, что уравнения (10.33) и (10.22) широко используются для оценки коэффициента диффузии наночастиц уже несколько десятилетий, ни авторы [59], ни их последователи не дали определения плотности упаковки отдельных экранов. Следует отметить, что при использовании большого количества экранов дополнительно устанавливаются специальные тонкие кольца. Причины и причины оценки α обычно основаны на толщине отдельных экранов, которая на 10–20% больше, чем

В связи с обсуждением точности диффузионного метода следует отметить, что экспоненциальная зависимость (10.23) неприменима для обработки результатов измерений проникновения наночастиц, полученных с помощью диффузионной батареи, состоящей из одного или двух экранов. Необходимость использования одного экрана действительно возникает при измерении частиц с высокой диффузионной подвижностью, особенно для частиц субнанометрового диапазона размеров, например, дочерних продуктов радона и торона. В этом случае следует использовать уравнение (10.32).

Для достижения большей точности измерения коэффициента диффузии D необходимо выбирать такие условия осаждения наночастиц, которые соответствуют высоким числам Пекле, $Pe \gg 1$, когда выполняется степенная зависимость $\eta \propto Pe^{-2/3}$, имея в виду, что рост скорости и диаметра волокна ограничивается условием малых чисел Рейнольдса ($Re < 1$), поскольку зависимость между эффективностью сбора волокна и коэффициентом диффузии получена для течения Стокса.

Формула (10.23) справедлива для диффузионной батареи, состоящей из большого числа сеток, когда эффективная длина проволок на единицу площади поверхности определяется как $L = 2M/(2a + w)$. Если общая длина проволок определяется методом взвешивания нескольких сотканых сеток, следует учитывать, что измеренная фактическая длина проволок больше расчётной L .

В заключение следует отметить, что кривые, рассчитанные для средней эффективности сбора волокон для одиночных плотных экранов с существенно разным шагом, пересекаются примерно в одной точке при $\eta \approx 0,8$ и $Pe \approx 6$ (рисунок 10.22). Этот результат может быть использован для анализа полидисперсных субнанометровых частиц при измерении проникновения наночастиц через одиночный экран с $a/h = 0,39$, для которого после измерения проникновения частицы $n/n_0 = 0,38$ [18] (с корректировкой соответствующей скорости торцевого потока u или радиуса волокна a) средний коэффициент диффузии сразу находится как $D = au/3$.



Целью данной главы было рассмотрение осаждения аэрозольных наночастиц в модельных волокнистых фильтрах при малых числах Рейнольдса. Показано, что полученные в последнее время результаты по эффективности улавливания частиц на волокнах, полученные численным решением уравнения конвекции-диффузии для регулярных систем волокон, расположенных перпендикулярно потоку, согласуются с известными экспериментальными данными для модельных фильтров, с известными аналитическими формулами, полученными в приближении пограничного слоя при $Re \ll 1$, и с геометрическим пределом для эффективности улавливания волокон при $Re \gg 1$.

Здесь рассматривалось диффузионное осаждение частиц из стокового течения (ползущего течения) при малых числах Рейнольдса, $Re \ll 1$, когда линии тока до и за средним сечением волокна симметричны, а отношение перепада давления на фильтре к скорости потока на лобовой поверхности постоянно и не зависит от Re . Ограничитель скорости обусловлен результатами наших многолетних исследований и связан с практикой высокоэффективной фильтрации газа.

Последнее осуществляется с помощью высокоэффективных волокнистых фильтров на малых скоростях – во-первых, из-за их значительного сопротивления потоку; и, во-вторых, из-за низкой эффективности улавливания на высоких скоростях. Значительное увеличение скорости до значений, соответствующих $Re > 1$, приводит к асимметрии картины тока и увеличению градиента скорости вблизи передней поверхности волокна. Осаждение частиц должно увеличиваться. В этом случае оценки эффективности улавливания волокон при заданных значениях Re , найденные для стокового режима течения, занижены. Аналитически найти эффективность улавливания волокон η для поля течения, описываемого полными уравнениями Навье–Стокса, невозможно, поэтому в течение многих лет здесь применяются численные методы [69]. Однако такие высокие скорости нетипичны для высокоэффективной фильтрации аэрозолей.

Следует отметить, что на эффективность улавливания за счёт диффузии наночастиц в реальных фильтрах существенное влияние оказывают внутренняя структура фильтров, наличие скрытых и явных дефектов, переменная толщина и плотность упаковки, наличие двойных и тройных волокон (взаимодействующих с потоком как одно препятствие) и т. д. Все эти вопросы, а также вопросы оптимизации параметров фильтров с учётом их засорения, рассматривались в многочисленных статьях, опубликованных в журнале *Colloid Journal* авторами данного краткого обзора.

Представленный обзор экспериментальных и теоретических результатов осаждения наночастиц из газового потока на волокна модельных фильтров показал возможность дальнейших более глубоких исследований. Представленные результаты могут быть полезны для решения задач диффузионного транспорта, возникающих в других областях, таких как электрохимия, сорбция и катализ.

Мы рассматривали точечные частицы. Учёт конечного размера более крупных частиц (эффекта перехвата) связан с учётом внешних сил, например, запаздывающих сил притяжения Казимира–Ван-дер-Ваальса [50, 52], а также требует наличия слоя Кнудсена на поверхности волокна любого радиуса, поскольку толщина этого слоя сравнима с размером частицы. Одновременный учёт механизмов

Благодарности

Авторы выражают благодарность доктору И.Б. Стечкиной за полезные обсуждения.

Ссылки

1. Дэвис, К. Н. (1973) Фильтрация воздуха, Academic Press, Лондон.
2. Кирш, А.А. и Стечкина, И.Б. (1978) в книге «Основы аэрозольной науки» (ред. Д.Т. Шоу), Wiley-Interscience, Нью-Йорк, стр. 165–256.
3. Браун, Р. К. (1993) Фильтрация аэрозолей, Pergamon Press, Оксфорд.
4. Черняков А.Л. и Кирш А.А. (1997) Сила сопротивления в трехмерной сетке, образованной цилиндрическими волокнами. *Colloid J.*, 59 (5), 647–657.
5. Ролдугин В.И., Кирш А.А., Емельяненко А.М. (1999) Моделирование аэрозольных фильтров при промежуточных числах Кнудсена. *Коллоид Дж.*, 61 (4), 492–504.
6. Черняков, А. Л. (1998) Течение жидкости через трехмерные волокнистые пористые среды // Журнал экспериментальной теоретической физики, 86 (6), 1156–1166.
7. Черняков А.Л., Лебедев М.Н., Стечкина И.Б., Кирш А.А. (1998) Гидродинамическое сопротивление ряда параллельных полидисперсных волокон. *Коллоидный журнал*, 60 (1), 91–103.
8. Черняков А.Л., Кирш А.А. (1999) Рост гидродинамического сопротивления аэрозольного волокнистого фильтра при осаждении жидкой дисперсной фазы. *Коллоидный журнал*, 60 (6), 791–796.
9. Черняков А.Л., Кирш А.А. (2001) Влияние корреляций между дальнедействующими волокнами и их ориентацией на гидродинамическое сопротивление и диффузионное осаждение в волокнистых фильтрах. *Colloid J.*, 63 (4), 506–510.
10. Ленгмюр, И. (1942) Отчет о дымах и фильтры. Отчет OSRD № 865. Управление научных исследований и разработок, Офис технических служб, Вашингтон, округ Колумбия.
11. Натансон, Г.Л. (1957) Диффузионное осаждение аэрозолей на обтекаемом цилиндре с малым коэффициентом захвата // Докл. АН СССР. Физ.-хим. Секта. (Докл. АН СССР), 112 (1), 21–25.
12. Фукс Н. А., Стечкина И. Б. (1962). К теории аэрозольных волокнистых фильтров. Докл. Акад. Наук. СССР., 147 (5), 1144 (на русском языке).
13. Кирш, А.А. и Фукс, Н.А. (1967) Течение жидкости в системе параллельных цилиндров, перпендикулярных направлению потока при малых числах Рейнольдса. *J. Phys. Soc. Япон.*, 22 (5), 1251–1255.
14. Кувабара, С. (1959) Силы, испытываемые случайно распределенными параллельными круговыми цилиндрами или сферами в вязком потоке при малых числах Рейнольдса. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 14 (4), 527–532.
15. Кирш, В.А. (2003) Осаждение аэрозольных наночастиц в волокнистых фильтрах. *Colloid J.*, 65 (6), 726–732.
16. Кирш, А.А. и Фукс, Н.А. (1968) Исследования волокнистых аэрозольных фильтров III. Диффузионное осаждение аэрозолей в волокнистых фильтрах. *Апп. Оскур. Нуг.*, 11, 299–304.
17. Кирш, А.А. и Чечуев, П.В. (1985) Диффузионное осаждение аэрозоля в волокнистых фильтрах при промежуточных числах Пекле. *Aerosol Sci. Technol.*, 4 (1), 11–16.
18. Кирш А. А., Загнитько А. В., Чечуев П. В. (1981) О диффузионном методе определения размеров субмикронных аэрозолей // ЗФТХим., ЛВ (12), 3034–3037.

- Акад. Наук СССР., 167 (6), 1327–1330.
20. Ролдугин, В.И. и Кириш, А.А. (1995) Диффузионное осаждение аэрозольных частиц в модельном фильтре при малых числах Пекле. *J. Aerosol Sci.* 26 (Suppl. 1), C731–C732.
21. Черняков А.Л., Кириш А.А., Ролдугин В.И., Стечкина И.Б. (2000) Диффузионное осаждение аэрозольных частиц на волокнистых фильтрах при малых числах Пекле. *Colloid J.*, 62 (4), 490–494.
22. Черняков А.Л., Стечкина И.Б. (2000) Диффузионный захват аэрозольных частиц в периодической сетке цилиндрических волокон при малых числах Пекле. *Коллоид. Дж.*, 62 (5), 644–650.
23. Кириш, В. А. (2005) Осаждение наночастиц в модельном волокнистом фильтре при малых числах Рейнольдса. *Физ. хим.*, 79 (12), 2049–2052.
24. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. (1995) Вычислительная теплопередача, в книге «Методология конечных разностей», John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
25. Берковский Д.М. и Полевиков В.К. (1973) Влияние числа Прандтля на структуру естественной конвекции и теплопередачу. *Инженерно-физический ж. (Дж. Инж. Phys. Thermophysics., English Trans.)*, 24 (5), 842–849.
26. Кириш, В.А. (2004) Отложение Субмикронные аэрозольные частицы на ультратонких волоконных фильтрах. *Colloid J.*, 66 (3), 311–315.
27. Флетчер, С.А. (1988) Вычислительная Методы гидродинамики, Springer, Берлин.
28. Федоренко Р.П. (1994) Введение в вычислительную физику, Московский физико-технический институт, Москва.
29. Мияги, Т. (1958) Вязкий поток при малых числах Рейнольдса за бесконечным рядом одинаковых круговых цилиндров. *J. Phys. Soc. Япон.*, 13 (5), 493–496.
30. Ван, С.У. (2002) Скользящий поток Стокса через сетку круговых цилиндров. *Физические жидкости*, 14 (9), 3358–3360.
31. Райс, Дж. Р., Вавалис, Э. и Цомпанопулу, П. (1997) Методы релаксации интерфейса для эллиптических дифференциальных уравнений. Отчёт CSD-TR 97-004,
32. Лебедев М.Н., Стечкина И.Б., Черняков, А. Л. (2000) Вязкое течение через полидисперсный ряд параллельных волокон: учет эффекта скольжения. *Коллоидный журнал*, 62 (6), 731–745.
33. Кириш, А.А., Стечкина, И.Б. и Фукс, Н.А. (1971) Влияние скольжения газа на падение давления в системе параллельных цилиндров. *J. Colloid Interface Sci.*, 37 (2), 458–461.
- Использование фильтровальной бумаги из стекловолокна. *Кан. Дж. Химической промышленности*, 41 (4), 67–72.
35. Кириш, А.А., Стечкина, И.Б., Фукс, Н.А. (1973) Влияние скольжения газа на падение давления в волокнистых фильтрах. *J. Aerosol Sci.*, 4 (4), 287–293.
36. Кириш, В.А., Будыка, А.К. и Кириш, А.А. (2008) Моделирование нановолокнистых фильтров, изготовленных методом электропрядения: 2. Влияние скольжения газа на перепад давления. *Colloid J.*, 70 (5), 584–588.
37. Алексидзе М.А. (1991) Фундаментальные функции в приближенных решениях граничных задач, Наука, Москва.
38. Пич, Дж. (1965) Теория фильтрации и аэрозольный диспергатор. *Струб*, 25 (5), 186–192.
39. Фукс, Н.А. (1964) Механика Дэйсли и М. Фукс (ред. К. Н. Дэвис), Пергамон, Лондон.
40. Кириш, В.А., Будыка, А.К. и Кириш, А.А. (2008) Моделирование нановолокнистых фильтров, полученных методом электропрядения: 1. Падение давления и осаждение наночастиц. *Colloid J.*, 70 (5), 574–583.
41. Кувабара, С. (1959) Силы, испытываемые под воздействием решетки эллиптических цилиндров в равномерном потоке при малых числах Рейнольдса. *J. Phys. Soc. Япон.*, 14 (4), 522–527.
42. Гупало Ю.П., Полянин А.Д., и Рязанцев, Ю.С. (1985) Массотеплообмен реагирующих частиц с потоком, Наука, Москва.

- Улавливание аэрозолей в волокнистых фильтрующих материалах в диффузионной области // Коллоидный журнал, 35 (2), 388–391.
44. Кирш, В.А. (1996) Аэрозольные фильтры из пористых волокон. *Colloid J.*, 58, 737.
45. Кирш, В.А. (2007) Осаждение аэрозольных наночастиц в фильтрах, состоящих из волокон с пористыми оболочками. *Colloid J.*, 69 (5), 615–619.
46. Кирш, В.А. (2007) Депонирование Наночастицы в фильтрах из проницаемых пористых волокон. *Colloid J.*, 69 (5), 609–614.
47. Кирш, В.А. (2006) Стоксово течение мимо Периодические ряды пористых цилиндров. Теор. Найдено. Химия и инженерия, 40 (5), 465–471.
48. Кирш, В.А. (2006) Стоксово течение в периодических системах параллельных цилиндров с пористыми проницаемыми оболочками. *Colloid J.*, 68 (2), 173–181.
49. Колодзей, Я. А. (1987) Обзор применения методов граничной коллокации в механике сплошных сред. *Solid Mech. Arch.*, 12 (4), 187–231.
50. Кирш, В.А. (2004) Влияние сил Ван-дер-Ваальса на осаждение высокодисперсных аэрозольных частиц на ультратонких волокнах. *Colloid J.*, 66 (4), 444–450.
51. Ролдугин, В.И. и Кирш, А.А. (2001) Диффузионное осаждение частиц конечного размера на волокнистых фильтрах при промежуточных числах Кнудсена. *Colloid J.*, 63 (5), 619–625.
52. Кирш, В.А. (2003) Расчет Сила Ван - дер-Ваальса между сферической частицей и бесконечным цилиндром. Коллоидные интерфейсные науки, 104, 311–324.
53. Кирш В.А., Будыка А.К. (2008). Осаждение заряженных субмикронных аэрозольных частиц в волокнистых фильтрах. Труды 10-го Всемирного конгресса по фильтрации, 14–18 апреля 2008 г., Лейпциг, Германия, т. 3, Filtech Exhibitions, Меербуш, стр. 461–465.
54. Кирш В.А. (2005) Диффузионная де- Положение тяжёлых субмикронных аэрозольных частиц на волокнистых фильтрах. *Colloid J.*, 67 (3), 313–317.
55. Кирш А.А., Стечкина И.Б. (1969). Диффузионный метод определения размера конденсата
- Исе Nuclei, 18–24 сентября 1969 г., Academia-Prague, Прага, стр. 284–287.
56. Томас, Дж. В. и Хинчклифф, Л. Е. (1972) Фильтрация частиц размером 0,001 мкм с помощью проволочных сеток. *J. Aerosol Sci.*, 3 (5), 387–396.
57. Фукс Н.А., Стечкина И.Б., Старосельский, В. И. (1962) К определению распределения размеров частиц в полидисперсных аэрозолях методом диффузии. *Br. J. Appl. Phys.*, 13 (6), 280–281.
58. Кнутсон, Э.О. (2007) История распространения сионные батареи в измерениях аэрозолей. Аэрозольные научные технологии, 31 (2), 83–128.
59. Ченг, YS и Йе, HC (1980) Теория диффузионной батареи экранного типа. *J. Aerosol Sci.*, 11 (3), 313–320.
60. Кирш, В.А. (2006) Вязкое сопротивление трехмерных модельных волокнистых фильтров. Коллоидный журнал, 68 (3), 261–266.
61. Пёрчас, Д. (1996) Справочник по фильтрующим материалам, Elsevier, Оксфорд, стр. 249.
62. Кирш, В.А. и Кирш, А.А. (2010) Проникновение наночастиц через диффузионные батареи с проволочным экраном. Коллоидный журнал, 72 (4), в печати.
63. Хейм, М., Маллинз, Б.Дж., Уайлд, М., Мейер, Дж. и Каспер, Г. (2005) Эффективность фильтрации аэрозольных частиц размером менее 20 нанометров. *Aerosol Sci. Technol.*, 39 (8), 782–789.
64. Итани Ю., Чо С.Дж. и Эми Х. (1994). Удаление наночастиц и ионов из воздуха. Труды 12-й конференции ISCC, 1994, Иокогама, Япония, стр. 21–24.
65. Ичисубо, Х., Хашимото, Т., Алонсо, М. и Коусака, Й. (1996) Проникновение ультрадисперсных частиц и ионных кластеров через проволочные экраны. *J. Aerosol Sci.*, 24 (3), 119–127.
66. Алонсо, М., Коусака, Й., Хашимото, Т. и Хашимото, М. (1997) Проникновение аэрозольных частиц нанометрового размера через проволочный экран и трубку с ламинарным потоком. *J. Aerosol Sci.*, 27 (4), 471–480.
67. Аттуи, М., Аграновский, И.Е., и Загайнов, В.А. (2008) Удаление наночастиц тонкими стальными сетками. Труды Европейской конференции по аэрозолям

68. Шайбель Х.Г. и Порстендорфер Дж.

(1984) Измерения проникновения для
диффузионных батарей трубчатого и экранного
типа в диапазоне размеров ультрадисперсных частиц.
Журнал аэрозольных наук, 15 (6), 673–682.

волокон для аэрозоля в широком диапазоне чисел
Рейнольдса. J. Aerosol Sci., 13 (5),
403–413.

Фильтрация жидких и твердых аэрозолей на фильтрах с жидкостным покрытием Игорь
Евгеньевич Аграновский

11.1

Введение

В настоящее время существует множество технологий удаления аэрозольных частиц из различных газовозов. К ним относятся гравитационные отстойники, циклоны, мокрые скрубберы, электрофильтры и другие [1, 2]. Однако, когда требуется надежное и высокоэффективное удаление частиц размером 0,01–1 мкм, альтернативы использованию фильтров нет. Процессы фильтрации используются уже более 2000 лет, и заинтересованный читатель может обратиться к работе Дэвиса [3] за историческим обзором различных этапов развития. В настоящее время доступен широкий спектр фильтров, отвечающих практически любым экологическим и технологическим требованиям. Они используются для удаления аэрозолей широкого размера различной природы в широком диапазоне технологических параметров, включая температуру, влажность и химический состав газовозов.

Для теоретической оценки эффективности фильтров в течение последних 60 лет разрабатывалась теория фильтрации, основанная на одноволоконном подходе [3–8]. Она учитывает совокупное действие ряда механизмов удаления частиц на одном волокне фильтра, включая инерцию, задержание, диффузию, электростатическое осаждение, термофорез и диффузиофорез, с последующим выводом общей эффективности фильтра, изготовленного из множества отдельных волокон, хаотично расположенных для формирования среды с определённой плотностью упаковки и толщиной (см. главу 9).

Фильтрация твердых частиц обычно связана с пропусканием запыленного воздуха через фильтрующую среду, при этом очищенный поток либо выбрасывается в атмосферу, либо используется в последующих технологических процессах. Удалённые из воздуха частицы задерживаются на поверхности фильтра и со временем образуют слой, увеличивающий гидравлическое сопротивление фильтра. При достижении определённого значения сопротивления фильтр регенерируется обратным потоком воздуха, встряхиванием или вибрацией. В некоторых случаях, например, для очистки воздуха в автомобилях, воздушные фильтры обычно не регенерируются, а утилизируются и заменяются новыми.

Обычно твердые частицы, переносимые достаточно сухими потоками воздуха, легко удаляются из фильтра одним из механизмов регенерации, рассмотренных выше [7]. Однако

может засориться. Иногда вероятность засорения настолько высока, что, чтобы избежать потенциальных потерь, связанных с частыми остановками оборудования для технического обслуживания, приходится использовать альтернативные технологии контроля загрязнения воздуха с меньшей эффективностью [9].

Фильтрация жидких аэрозолей существенно отличается от удаления твердых частиц. Основное отличие заключается в том, что собранные жидкие частицы остаются на поверхности фильтра и растут за счет коалесценции с новыми поступающими частицами. Когда капля достигает размера, достаточного для того, чтобы сила гравитации превысила силу адгезии между частицей и волокнами, она стекает с фильтра, создавая условия самоочищения процесса. В этом заключается очевидное преимущество удаления жидких аэрозолей по сравнению с фильтрацией твердых частиц: фильтрующее устройство, как правило, не требует дополнительного модуля регенерации, что делает его более экономичным.

С другой стороны, жидкость на поверхности фильтра может оказывать существенное гидродинамическое сопротивление. В отличие от пористой и воздухопроницаемой структуры отложений, образующихся на поверхности фильтра в процессе очистки от твердых частиц, жидкость может полностью закупорить некоторые участки фильтра, уменьшая площадь фильтрующей поверхности, доступную для прохождения воздуха.

Фильтрующие материалы, используемые в процессах удаления аэрозолей, могут быть либо смачиваемыми [10], либо несмачиваемыми [11] для жидкостей с различными физическими свойствами. В случае смачиваемых фильтров жидкие аэрозоли, собранные фильтром, распространяются вдоль волокон и образуют тонкие пленки, покрывающие каждое отдельное волокно. Это показано на рисунке 11.1 с помощью двух изображений, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), смачиваемого волокна, сначала сухого, а затем покрытого маслом. Несмачиваемые фильтры можно рассматривать как репелленты для жидкостей. Капли не распространяются по несмачиваемым волокнам и остаются в виде сфер. Это проиллюстрировано на рисунке 11.2 с помощью изображения, полученного с помощью оптического микроскопа, несмачиваемого волокна, на котором четко видны капли воды. Эти сферы растут в результате коалесценции с новыми поступающими каплями, и когда сила тяжести превышает силу адгезии, они отрываются от фильтра и дренируются.

В данной главе рассматриваются процессы фильтрации, осуществляемые волокнистыми фильтрами, естественным или искусственным способом орошаемыми жидкостями. Обсуждается теоретический подход к моделированию этих процессов, а также иллюстрируются различные варианты применения таких фильтров для мониторинга и контроля аэрозолей минеральной и биологической природы.

11.2

Смачиваемые фильтрующие материалы

Удаление частиц из отходящих газов становится всё более важным с промышленной точки зрения в связи с необходимостью снижения риска для здоровья, ограничения вредных выбросов и извлечения ценных продуктов. Критериями качества фильтра являются два основных параметра: эффективность улавливания частиц и гидродинамическое сопротивление фильтра. Поэтому волокнистые фильтры, применяемые на практике, обычно обладают высокой пористостью, при этом расстояние между волокнами значительно превышает их диаметр.

Классическая теория фильтрации, основанная на рассмотрении удаления аэрозольных частиц

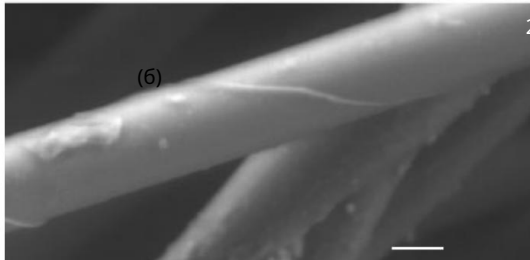
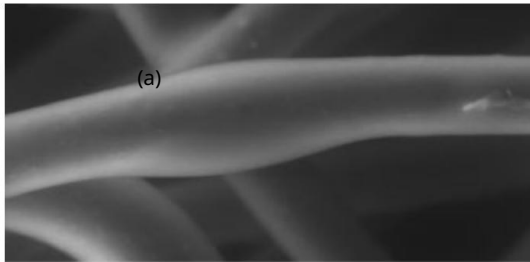


Рисунок 11.2 Несмачиваемое волокно.



Одно волокно с несмачивающей жидкостью. Общая эффективность фильтра с учетом плотности упаковки волокон фильтра и толщины среды (см. главу 9) позволяет достаточно точно прогнозировать эффективность и гидродинамическое сопротивление фильтра.

Однако во многих случаях классическая теория не может быть напрямую применена к реальным условиям, поскольку аэрозольные частицы, собранные фильтром, образуют пористые отложения (в случае фильтрации твердых частиц) или жидкие «острова» (в случае удаления жидких аэрозолей) на поверхности фильтра, существенно изменяя параметры среды и, соответственно, вызывая существенное расхождение между фактическими и прогнозируемыми параметрами процесса. В случае фильтрации твердых частиц осаждение уловленных частиц на поверхности фильтра носит случайный характер и изменчиво во времени, что существенно затрудняет разработку теоретического подхода, реалистично прогнозирующего поведение процессов фильтрации для промышленного применения. Напротив, в случае удаления жидких частиц, учитывая самоочищающийся характер процесса, можно сделать вывод, что в технологически стационарном режиме работы жидкость на фильтре достигает состояния равновесия,

11.2.1

Теоретические аспекты

При удалении жидких аэрозолей смачивающимися фильтрами собранные частицы распределяются по волокнам, образуя пленки, покрывающие всю поверхность фильтра. На рисунке 11.1b показано изображение смачиваемого волокна, покрытого масляной пленкой. Изображение получено с помощью электронного микроскопа (SEM) в условиях окружающей среды, работающего в умеренном вакууме, что обеспечивает низкое испарение жидкости во время работы. Масляная пленка равномерно покрывает всю поверхность волокна, что хорошо видно по сравнению с сухим волокном, представленным на рисунке 11.1a.

Многочисленные исследования этого процесса (см., например, [10]) показали, что, хотя волокна могут быть покрыты относительно толстыми пленками во время работы фильтра, существует равновесная пленка, которая не может быть стека с волокна под действием силы тяжести.

Равновесная толщина пленки соответствует параметрам конкретного процесса, характеристикам волокон и физическим свойствам жидкого аэрозоля. Для определения равновесной толщины пленки можно использовать простую процедуру. Сначала отрезается и взвешивается небольшой кусочек фильтрующего материала с точно измеренными параметрами (шириной, длиной, толщиной, диаметром волокон и плотностью упаковки). Затем фильтр погружается в жидкость, которая будет использоваться для последующего получения аэрозоля (или представляет собой аэрозольный материал, удаляемый в ходе промышленного процесса). Через несколько минут фильтр извлекается, закрепляется вертикально в рамочном держателе и помещается в закрытую увлажненную камеру, давая жидкости стечь (для предотвращения испарения в случае использования летучих жидкостей). После слива жидкости фильтр снова тщательно взвешивается и определяется равновесная толщина пленки следующим образом. Общая длина волокон, l_f , в образце фильтра равна

$$l_f = \frac{WDF}{\rho_{FM} \pi r_f^2} \quad (11.1)$$

где WDF — масса сухого фильтра, ρ_{FM} — плотность фильтрующего материала, r_f — радиус волокна.

Равновесная толщина пленки оценивается как

$$\frac{\delta E}{\rho_L l_f \pi} = r_f^2 + \frac{WL}{\rho_L l_f \pi} \quad \text{или} \quad \rho_L WDF = \frac{WL \rho_{FM} r_f^2 + r_f^2 \phi}{\rho_L WDF} \quad (11.2)$$

где r_E и r_f — эквивалентный радиус пленки (взятый как сумма радиусов волокон и пленки) и радиус волокна соответственно, WL — масса жидкости, оставшейся на фильтре после слива, ρ_L — плотность жидкости. Это очень важный параметр для прогнозирования эффективности смачиваемого фильтра, который следует использовать для коррекции радиуса волокна для более реалистичного определения эффективности фильтра, предлагаемого для очистки потоков жидких аэрозолей в конкретных условиях эксплуатации. Очевидно, что, особенно для случаев высоковязких жидкостей, эта коррекция может быть весьма существенной.

Следующее уравнение, которое обычно используется для оценки фильтра
сопротивление:

$$\Pi = \frac{4 \text{ мкВГ}}{d^2_{\phi} (c^{\frac{3}{4}} \ln c^{\frac{1}{2}} c^{\frac{1}{4}} c^2)} \quad (11.3)$$

где H — толщина фильтра, μ — динамическая вязкость газа, V — скорость фильтра носителя аэрозоля, d_f — диаметр волокна, а c — Плотность упаковки фильтра (отношение общего объема волокон к объему фильтра).
В случае фильтрации жидких аэрозолей диаметр волокна и соответственно Плотность набивки фильтра следует корректировать на величину эквивалентной пленки толщина — — —

Равновесную пленку следует учитывать только в случаях немедленного дренажа. жидкости, что актуально для специально разработанных экспериментов в контролируемых условиях В лабораторных условиях. В реальных условиях толщина плёнки всегда превышает Равновесное значение, поскольку дренаж не является мгновенным процессом. В этом случае Следует учитывать фактическую толщину рабочей пленки. Процедура, позволяющая Оценка фактической толщины пленки основана на фильтре и процессе Параметры и соотношение сторон фильтра. Уравнение для оценки Фактическую толщину пленки можно записать как [10]

$$\delta(y) = \frac{3 \text{ Гр} \mu}{\rho^2 L g} \quad (11.4)$$

где $\delta(y)$ — толщина пленки на волокнах на вертикальной высоте фильтра y , μ — жидкость вязкость, ρL — плотность жидкости, g — сила тяжести, а G_y — общий запас жидкости при поперечное сечение фильтра на высоте y . Параметр G_y (кг/мс) — это общее количество жидкости, проходящей через 1 м периметра волокна на высоте y в секунду. Это оценивается как

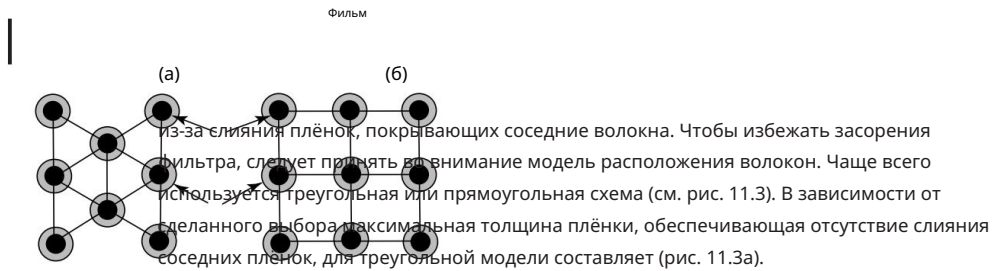
$$G_y = \frac{H}{\text{час}} \frac{y}{Ca G g E_f} \quad (11.5)$$

где H — общая высота фильтра, Ca — концентрация аэрозоля на фильтре Входное давление, Gg — расход газа, E_f — эффективность фильтра. Периметр волокон в любом поперечном сечении фильтра можно принять как

$$\frac{\Pi \phi}{r \phi} = \frac{2 W T c_r}{r \phi} \quad (11.6)$$

где W и T — ширина и толщина фильтра соответственно, а c_r — фильтр плотность упаковки (доля объема фильтра, занимаемая волокнами).

Как можно понять, обозначение $y = H$ (верхнее сечение фильтра) делает толщину плёнки равна нулю, поскольку жидкость в эту плоскость не поступает. Напротив, все жидкость, собранная фильтром, проходит через плоскость на высоте $y = 0$, образуя пленку с максимальной толщиной. Исходя из этого, по сравнению с фильтрацией твёрдых частиц, высота фильтра стала решающим параметром для удаления жидких аэрозолей, потому что если конструкция неподходящая, нижняя часть фильтра может засориться



$$\delta_{\text{макс}} = \frac{2\pi}{\text{ср}} \quad (11.7)$$

3 и для прямоугольного расположения (рис. 11.3б)

$$\delta_{\text{макс}} = \frac{\pi}{\text{ср}} \quad (11.8)$$

Следует отметить, что треугольное расположение даёт результат примерно на 10% выше, чем прямоугольное, поэтому для большей уверенности рекомендуется треугольная модель структуры фильтра. Следует также отметить, что модель основана на предположении, что все волокна расположены вертикально. Однако для большинства фильтров, используемых в промышленности, это, безусловно, не так — в реальных фильтрах волокна обычно соприкасаются друг с другом, что обеспечивает движение жидкости между волокнами, в результате чего сток жидкости происходит относительно вертикально.

Исходя из вышеизложенного, соотношение сторон фильтра (ширина к высоте) является одним из основных конструктивных параметров при разработке смачиваемых фильтров для удаления жидких аэрозолей [10]. Как можно понять, увеличение соотношения сторон приводит к уменьшению толщины пленки вдоль фильтра, минимизируя вероятность его засорения. Кроме того, переменная толщина пленки по высоте фильтра отвечает за изменение гидродинамического сопротивления в различных вертикальных точках среды. Очевидно, что это явление отвечает за возможное изменение эффективности фильтра по высоте. Этот факт необходимо учитывать на этапе проектирования фильтра. Использование уравнений (11.1)–(11.8) позволяет оптимизировать параметры фильтра, чтобы избежать нежелательных эффектов неравномерности, связанных с жидкостью, в процессе эксплуатации.

11.2.2

Практические аспекты

Помимо удаления жидких аэрозолей, смачиваемые фильтры могут использоваться и для удаления твердых аэрозольных частиц. При использовании для удаления жидких аэрозолей эти фильтры не требуют дополнительных модулей регенерации. Они работают в режиме самоочистки [10]. Однако в некоторых промышленных процессах жидкие частицы содержат твердые. Как правило, твердые частицы также эффективно смываются с поверхности.

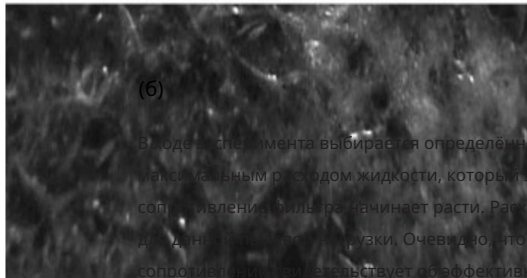
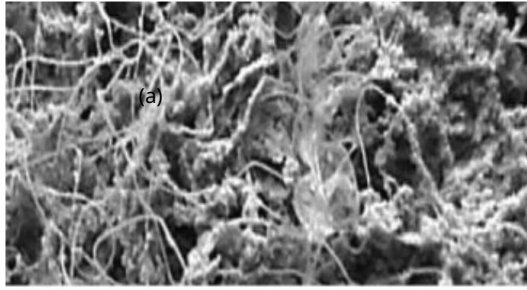
В этих случаях требуется дополнительное искусственное орошение фильтра для создания пленки необходимой толщины, покрывающей волокна. Такая схема имеет ряд существенных преимуществ:

- 1) Искусственное орошение создает самоочищающуюся регенерацию, устраняя необходимость в любых дополнительных регенерирующих модули [13, 14].
- 2) Технология позволяет работать с вязкими, липкими частицами, для которых традиционные рукавные фильтры обычно имеют ограниченное применение из-за высокой вероятности их засорения вследствие ограниченной регенерации. В этом случае вновь поступающие частицы захватываются не твердым волокном, а жидкой пленкой и могут быть легко удалены постоянным орошением фильтра [9].
- 3) Жидкая пленка может значительно уменьшить отскок частиц, что повышает эффективность фильтрации среды [15].
- 4) Использование дезинфицирующих жидкостей может инактивировать биологические микроорганизмы, минимизируя риски для здоровья в случаях повторного уноса биоаэрозолей, собранных фильтром [16, 17].
- 5) В случаях ограниченного количества орошающей жидкости по технологическим причинам толщина плёнки может регулироваться также наклоном фильтра [18]. В этом случае эффективность отвода жидкости из фильтра снижается, поскольку вдоль наклонных волокон действует только составляющая силы тяжести. На практике возможно даже проектирование фильтров с регулируемым наклоном, что позволяет точно регулировать угол наклона непосредственно на месте.

Удаление твёрдых частиц волокнами, покрытыми жидкостью, в основном может осуществляться с помощью смачиваемых фильтров [13]. При покрытии волокна жидкостью поверхность плёнки становится первичной зоной фильтрации: частицы собираются непосредственно на поверхности жидкости и удаляются непрерывным орошением. Этот процесс минимизирует прямой контакт частиц с твёрдыми волокнами, уменьшая вероятность засорения фильтра.

На рисунке 11.4а показан смачиваемый фильтр, участвующий в процессе удаления твердых частиц пыли. Для сравнения, на рисунке 11.4б показан несмачиваемый фильтр, работающий при тех же технологических параметрах. Как видно, смачиваемый фильтр способен работать в режиме самоочистки, без признаков накопления частиц на поверхности. В то же время несмачиваемый фильтр полностью забивается твердой пылью, и орошающая жидкость протекает вдоль осадка, обеспечивая минимальную регенерацию (на изображении отчетливо видна струя жидкости).

К сожалению, теоретическая оценка минимальной скорости орошения для конкретного фильтра и параметров процесса представляет собой весьма сложную задачу, что может привести к весьма ограниченным практическим результатам. Как предлагают Аграновски и Шапиро [13], можно провести несколько простых практических экспериментов для оценки минимальной скорости орошения для диапазона пылевых нагрузок. Для проведения эксперимента различное количество пыли подается на фильтр с помощью воздушного транспортера. Орошение фильтра осуществляется через сопло, стратегически расположенное таким образом, чтобы обеспечить эффективное и равномерное покрытие поверхности фильтра жидкостью. В начале



В ходе эксперимента выбирается определенная скорость подачи пыли, и сопло работает с определенным расходом жидкости, который затем постепенно снижается до момента, когда сопротивление фильтра начинает расти. Расход жидкости в этой точке считается минимальным для данной скорости подачи пыли. Очевидно, что способность фильтра работать при постоянном сопротивлении способствует дифференциальному «смыванию» собранных частиц пыли и отсутствию отложений на поверхности фильтра.

Эта процедура была бы ещё более репрезентативной, если бы фильтр можно было установить в исследуемом реальном промышленном процессе. В этом случае байпасная линия с фильтром и сопловым узлом присоединяется к выхлопной трубе исследуемого промышленного процесса. Вакуумный насос откачивает известное количество отработавших газов через фильтр, орошаемый соплом, и расход жидкости постепенно уменьшается до момента, когда сопротивление фильтра начинает расти. Минимальная скорость орошения точно определяется и может быть использована для проектирования масштабированной версии фильтра, способного очищать весь объём отработавших газов.

Эта процедура была использована для разработки технологии фильтрации для очистки отходящих газов от гальванического производства [19]. Липкая природа частиц, образующихся в точке контакта химически предварительно обработанных стальных деталей с расплавленным цинком, исключала любую возможность использования обычных рукавных фильтров, поскольку регенерация фильтров обычными методами встряхивания и обратной струи воздуха была очень неэффективной, что приводило к быстрому засорению фильтров. Для очистки отходящих газов в этой отрасли обычно используются малоэффективные мокрые скрубберы. Конечно, правильно спроектированный и эксплуатируемый скруббер Вентури высокого давления может обеспечить относительно высокую скорость удаления субмикронных частиц; однако сопротивление устройства в этих случаях может превышать 30 кПа [1].

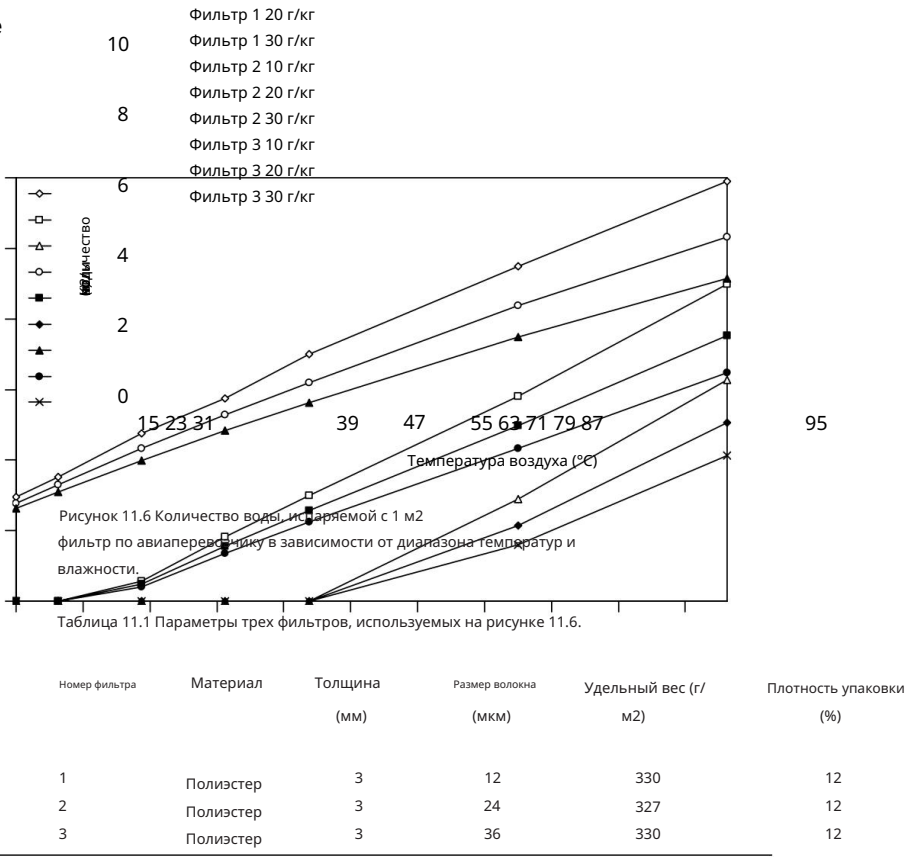


Была предложена конструкция, включающая смачиваемый фильтр и распылительные форсунки, стратегически расположенные в верхней части устройства для равномерного орошения фильтра в течение всего срока службы устройства (см. рис. 11.5). Она обеспечила стабильную работу базового фильтра и достигла эффективности удаления субмикронных частиц из воздушного потока более 98%. Кроме того, как можно понять, использование жидкостного

орошения представляет собой весьма эффективный инструмент для одновременного удаления газообразных загрязняющих веществ. Малый диаметр волокон и, соответственно, плёнок создаёт большую суммарную площадь контакта газ-жидкость, обеспечивая благоприятные условия для массообмена и абсорбции газа.

Во многих отраслях промышленности вырабатываются относительно сухие и горячие отходящие газы, которые могут испарять значительное количество жидкости с поверхности плёночного покрытия фильтра, оставляя некоторые участки фильтра непокрытыми. Чтобы избежать прямого контакта частиц с твёрдым волокном, может потребоваться дополнительное орошение. Предложена простая модель для оценки скорости испарения в диапазоне технологических условий [20]. Модель учитывает физические параметры газовой и жидкой фаз, а также структуру фильтра, что позволяет оценить скорость испарения жидкости с единицы площади поверхности фильтра. В качестве примера на рисунке 11.6 представлены некоторые результаты расчётов, полученные для трёх фильтров с параметрами, указанными в таблице 11.1.

Расчёты проводились для скорости воздушного потока 0,5 м/с и трех значений содержания пара: 10, 20 и 30 г на килограмм сухого воздуха. Как видно, количество воды, испаряемой с 1 м² фильтра, весьма существенно, особенно в области, где воздух становится горячим и сухим. Кроме того, благодаря более развитой поверхности раздела газ-жидкость, более эффективное испарение наблюдается в фильтрах с волокнами меньшего размера. Влагосодержание воздуха-носителя, вероятно, является наиболее влиятельным параметром процесса, с четкой и ожидаемой тенденцией к повышению.



Наблюдается скорость испарения для более сухих потоков. Для учета испарения жидкости потери, к минимальному необходимо добавить соответствующее количество жидкой подпитки. Скорость потока воды для орошения оценивается по описанной выше процедуре.

Очень важной характеристикой жидкой пленки, покрывающей волокна, является ее способность минимизировать отскок частиц после столкновения аэрозольной частицы с фильтром. Поверхность [20]. Существует два классических подхода к описанию отскока частиц. Первый определяет критическую скорость V_c , выше которой произойдет отскок [7],

$$V_c = \frac{\beta}{d_p} = \frac{1}{d_p} \left(\frac{e^2 p_l}{e^2} \right)^{1/2} \frac{A}{\pi x^2 (6 p p l)^{1/2} p l}$$

(11.9)

где β — константа для конкретной поверхности удара, d_p — диаметр частицы, $e p l$ — коэффициент восстановления (только для пластической деформации), A — коэффициент Гамакера константа [21], $e p l$ — микроскопическое давление текучести, p — плотность частиц, а x — расстояние между центром масс частицы и

Другой метод использует кинетическую энергию (КЭБ), необходимую для отскока при столкновении частицы с поверхностью [23–26], величина которой может быть рассчитана как

$$KE_B = \frac{dp_A(1 - e^2)}{2xe^2} \quad (11.10)$$

где e — коэффициент восстановления (пластической и упругой деформации), равный отношению скорости отскока к скорости приближения. Сообщается, что значение e варьируется от 0,73 до 0,81, хотя эти значения были получены с использованием твердых ударных поверхностей [27]. Указывается, что A и e следует определять экспериментально, поскольку теоретически определить их крайне сложно.

Для жидких частиц с уменьшением размера сила поверхностного натяжения возрастает до такой степени, что частица становится настолько жесткой, что её поведение идентично поведению твердой частицы. Жидкие частицы лучше поглощают энергию столкновения, чем твердые, главным образом за счет деформации [7]. Сообщается, что жидкие частицы гораздо чаще разрушаются при ударе, чем твердые.

Это происходит главным образом за счет сдвига, когда удар частицы не перпендикулярен волокну [28].

Были проведены некоторые исследования возможного отскока частиц от волокон фильтра, покрытых жидкостью. Уокенхорст [29] исследовал влияние покрытия модельных проволочных фильтров растительными маслами, минеральными маслами и вазелином и сообщил, что первые два вещества повышают эффективность фильтрации (адгезия частиц), тогда как последнее – нет. Хотя фильтры с масляным покрытием подходят для лабораторных процессов, использование таких жидкостей в промышленности нецелесообразно. С другой стороны, технология, основанная на покрытии волокон водой, применима в промышленности, поскольку вода для орошения фильтров более доступна и пригодна для вторичной переработки, чем нефть [19].

Маллинз и др. [15] и Боскович и др. [30] экспериментально подтвердили, что покрытие фильтра может существенно уменьшить отскок частиц после первоначального столкновения с волокном и может минимизировать любое движение частиц вдоль волокна. Экспериментальная процедура состояла из двух этапов. На первом этапе твердые сферы полистирольного латекса (PSL) и жидкий аэрозоль диэтилгексилсебацината (DEHS) собирались сухим фильтром при идентичных параметрах процесса. На втором этапе волокна фильтра покрывались жидкостью, и экспериментальная процедура, использованная на первом этапе, повторялась для сценария с покрытым волокном. Как сообщалось, эффективность удаления сухим фильтром была значительно выше при сборе жидких частиц DEHS. Учитывая, что все параметры процесса были идентичны, это различие могло быть связано только с природой аэрозоля: кинетическая энергия, которая в основном отвечает за отскок частиц, поглощается более эффективно жидкими аэрозолями за счет деформации частиц.

Это предположение было проверено на втором этапе экспериментальной программы, когда волокна фильтра были покрыты жидкостью. Разница между удалением твердых и жидких частиц была незначительной, что позволило сделать вывод о том, что жидкое покрытие поглощает кинетическую энергию, минимизируя или

можно предположить, что жидкое покрытие может действовать как эффективный поглотитель энергии после удара, сводя к минимуму отскок частиц и соответственно повышая эффективность фильтра, особенно в случаях удаления твердых частиц.

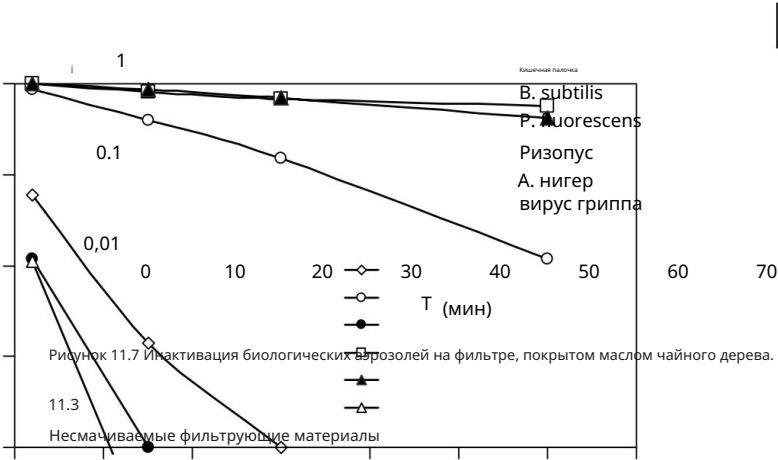
11.2.3

Инактивация биоаэрозолей на волокнах, покрытых дезинфицирующим средством

Микробные аэрозоли могут вызывать различные заболевания человека и животных, и борьба с ними становится важной научной и технологической темой для рассмотрения. Фильтрация считается одним из основных процессов удаления биологических аэрозолей из воздуха, минимизируя их концентрацию в промышленных и жилых помещениях. Однако удаление биоаэрозолей из воздухоотводчиков само по себе не решает проблему микробного загрязнения окружающего воздуха. Учитывая, что в некоторых случаях частицы биоаэрозоля, собранные на фильтре, могут вновь попадать в воздухоотводчик, необходима также дезинфекция, чтобы исключить возможность отрыва биологически активных частиц от поверхности фильтра и их попадания в помещения, где находятся люди. Более того, во многих случаях пыль, одновременно удаляемая фильтром из воздуха, содержит достаточное количество питательных веществ для роста микробов, что особенно актуально в районах с относительно высокой влажностью воздуха.

Фильтры с жидкостным покрытием можно рассматривать как технологию инактивации частиц, скапливающихся или разрастающихся на фильтре. Для этого волокна могут быть покрыты дезинфицирующей жидкостью, способной инактивировать собранные микроорганизмы, гарантируя, что даже в случае повторного уноса живые биологические частицы не попадут в зоны пребывания людей и животных.

Один из подходящих кандидатов на эту роль — масло чайного дерева (*Melaleuca alternifolia*), широко используемое в качестве местного антисептика, — использовался в качестве покрывающей жидкости для инактивации микробов окружающей среды, включая вирусы, бактерии [16] и грибки [17], собранных на поверхности фильтра. На рисунке 11.7 показаны некоторые результаты инактивации различных штаммов микроорганизмов на волокнах, покрытых маслом чайного дерева. Как видно, самая низкая (наихудшая) инактивирующая способность масла чайного дерева была продемонстрирована при обработке спор грибов *Aspergillus versicolor* и *Rhizopus*, с почти 50% выживаемостью после 60 минут обработки. Быстрая инактивация наблюдалась для бактериальных штаммов, особенно для стрессочувствительных *Escherichia coli* и *Pseudomonas fluorescens*. Даже стойкая бактерия *Bacillus subtilis* var. *niger* потеряла 90% жизнеспособных частиц после 15 минут обработки и была полностью дезинфицирована в течение 30 минут экспериментального запуска. Однако наилучшие результаты технология показала при обработке вирусных аэрозолей, представленных вирусом гриппа. Все собранные вирусные частицы инактивируются практически мгновенно, что особенно важно, учитывая, что патогенность этих микробов самая высокая среди всех биоаэрозолей.



По сравнению со смачивающимися фильтрами, жидкие аэрозольные частицы, собранные на несмачивающихся фильтрах, Филтры не распространяются вдоль волокон. Они остаются сферическими объектами и растут. из-за слияния с новыми поступающими частицами до момента, когда сила Сила тяжести превышает силу адгезии, и капля стекает с поверхности фильтра. Микроскопическая фотография капель на несмачиваемой модели фильтра показана на рисунке. Рисунок 11.8. Видно, что капли взвешены на нескольких соседних волокнах, существенно изменяющие физические параметры фильтра и соответственно его гидродинамические и эксплуатационные характеристики.

Как было замечено во время экспериментов, капли растут на поверхности и Непосредственно перед отрывом происходит некоторая осцилляция. Такие осцилляции

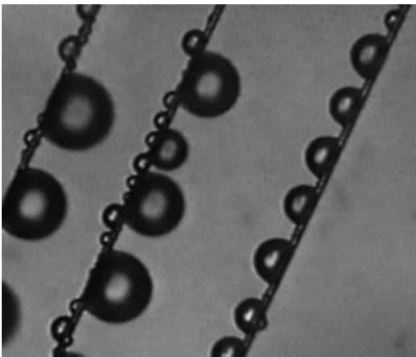


Рисунок 11.8 Несмачиваемые модельные волокна.

Это критически важно для характеристики параметров фильтра. Кроме того, максимальный размер капель, удерживаемых на поверхности фильтра, зависит от скорости газа и физико-химических свойств жидкости. Для определения максимального размера капель на поверхности фильтра при определённых параметрах процесса и фильтра можно провести лабораторные эксперименты. Проще всего сфотографировать лицевую поверхность фильтра в процессе работы с последующим анализом изображения с помощью увеличительного оборудования. Для получения такой фотографии одна из стенок корпуса фильтра должна быть прозрачной.

Другой эксперимент был описан Аграновским и Брэдкоком [11] для оценки размера капли. Они использовали катетометр для дистанционного измерения размера капли непосредственно перед отрывом. Для проведения измерений катетометр направлялся на поверхность лицевого фильтра через прозрачное окно в держателе фильтра. Выбиралась некоторая случайно растущая капля на поверхности фильтра и наблюдалась до момента начала ее колебаний и последующего отрыва. На этом этапе регистрировался размер капли. Результаты этих измерений представлены на рисунке 11.9. Как видно, максимальный размер капли совпадает с границей ламинарного режима течения, что объясняет колебания капли, инициируемые хаотичной природой линий тока газа. Колебания капли были всесторонне исследованы Маллинзом и его коллегами [31, 32]. Экспериментальные результаты были использованы для разработки некоторых математических соотношений, описывающих характер колебаний капель в форме раковины и бочки.

Учитывая случайное расположение и размер капель на поверхности фильтра в процессе удаления жидких аэрозолей, моделирование несмачиваемых фильтров представляет собой более сложную задачу, чем моделирование смачиваемых фильтров, пленки которых обычно достаточно стабильны в стационарном режиме работы. Здесь мы обсуждаем полуэмпирическую процедуру, позволяющую прогнозировать эффективность фильтра при удалении жидких аэрозолей.

Предположим сначала, что часть фильтра заблокирована жидкостью, а затем предположим, что каждая капля диаметром D_d находится в воображаемой кубической ячейке с длиной ребра $D_d X$. Здесь X — масштабный коэффициент, представляющий собой отношение длины ребра ячейки к диаметру капли D_d . Размер ячейки принимается равным

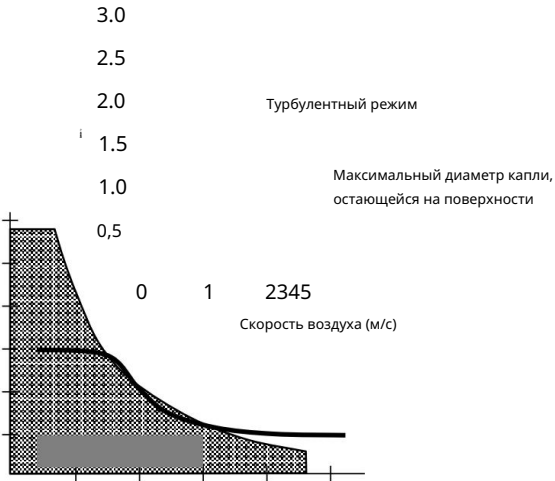


Рисунок 11.9 Максимальный диаметр капли на поверхности фильтра при различных скоростях воздуха.

Если известна плотность упаковки фильтра, можно рассчитать свободное от жидкости пространство ячеек.

Плотность упаковки фильтра – это отношение объема волокон к общему объему фильтра, то есть

$$c = \frac{V_{\text{fiber}}}{V_{\text{cell}}} \quad (11.11)$$

где V_{fiber} — общий объем волокон в клетке. Общий объем волокон также можно представить в виде

$$V_{\text{fiber}} = \frac{\pi d_{\phi}^2}{4} L_{\text{к}} \quad (11.12)$$

где $L_{\text{с}}$ — общая длина волокон в ячейке. Однако $S_{\text{с}} = d_{\text{ф}} L_{\text{с}}$ — это проекция общей площади фронтального сечения волокон в ячейке, поэтому уравнение (11.12) можно переписать как

$$V_{\text{fiber}} = \frac{\pi S_{\text{с}} d_{\text{ф}}}{4} \quad (11.13)$$

Но $S_{\text{с}}$ также можно представить как

$$S_{\text{с}} = L_{\text{с}} d_{\text{ф}} = \frac{4X3D3}{\pi d_{\phi}^2 / 4} \quad d_{\text{ф}} = \frac{4X3D3}{\pi d_{\phi}^2} \quad (11.14)$$

Часть волокон находится внутри капли жидкости и недоступна для аэрозольного потока, который может только обтекать каплю. Для расчета площади поперечного сечения волокон в капле можно использовать следующее выражение:

$$S_{\text{фибр в капле}} = \frac{(\pi D3 d/6) \times c}{\pi d_{\phi}^2 / 4} \quad d_{\text{с}} d_{\text{ф}} = \frac{2D3}{3d_{\phi}} \quad (11.15)$$

Вводим новый параметр $S_{\text{е}}$ – эквивалентную площадь поверхности фильтра, которая представляет собой сумму лобовых площадей волокон и капли в ячейке, соприкасающихся с газовым потоком, то есть площади, где происходит фильтрация. Этот параметр рассчитывается как сумма лобовых площадей волокон в ячейке плюс площадь поперечного сечения капли и минус лобовая площадь поперечного сечения волокон, находящихся в капле:

$$S_{\text{е}} = \frac{4X3D3}{\pi d_{\phi}^2} + \frac{\pi D_{\text{А}}^2}{4} - \frac{2D3}{d_{\text{с}} 3d_{\phi}} \quad (11.16)$$

Использование $S_{\text{е}}$ позволяет оценить эквивалентную плотность упаковки фильтра, $c_{\text{е}}$, которая представляет собой реалистичную объединенную плотность упаковки волокон и жидких отложений на фильтре:

$$c_{\text{е}} = \frac{4X3Dd_{\text{с}} + 0,785\pi d_{\phi}^2}{\pi d_{\phi}^2} - \frac{0,66\pi Dd_{\text{с}} 4X3Dd}{\pi d_{\phi}^2} \quad (11.17)$$

Анализ уравнения (11.17) приводит к очень интересному выводу: эквивалентная плотность упаковки может быть больше или меньше плотности упаковки сухого

Плотность набивки, производительность фильтра также может варьироваться от более низкой до более высокой по сравнению со сценарием сухой фильтрации.

11.3.2

Практические аспекты проектирования несмачиваемых фильтров

Учитывая, что предлагаемая модель содержит ряд неизвестных, для её применения к конструкции несмачиваемого промышленного фильтра необходимы предварительные лабораторные исследования. Необходимо получить два основных параметра для конкретного фильтра и рассматриваемой жидкости в диапазоне скоростей газа: площадь фильтра, заблокированная жидкостью, и максимальный размер капли, способной остаться на фильтре.

Учитывая линейную зависимость между скоростью газа и перепадом давления, площадь фильтрации, засорённую водой, можно оценить, сравнив сопротивление сухого фильтра с сопротивлением фильтра, приобретённым при стационарном удалении жидкого аэрозоля. В частности, исследуемая жидкость аэрозолизуется и проходит через фильтр. В начале процесса давление растёт за счёт накопления жидкости на сухом фильтре до момента, когда объёмы её поступления и отвода становятся равными, после чего дальнейшего роста давления не наблюдается.

Интересно, что концентрация жидкого аэрозоля может существенно влиять на падение давления только для потоков с низкой концентрацией. Напротив, для высококонцентрированных газовых носителей даже значительные изменения содержания аэрозоля вызывают лишь незначительные изменения падения давления. Теоретически это может не наблюдаться для высоковязких жидкостей, однако эксперименты даже с относительно вязкими маслами подтвердили его справедливость.

Как обсуждалось ранее, самый простой способ получить информацию о максимальном размере капель, удерживаемых фильтром, — это сфотографировать поверхность фильтра в условиях стационарного процесса и измерить размеры капель на снимках. Фотографии следует делать через прозрачное окно, специально сделанное в держателе фильтра, чтобы обеспечить максимально возможную площадь покрытия фильтра. Конечным результатом этой процедуры является график, аналогичный графику, полученному для капель воды (рис. 11.9) Аграновски и Брэддоком [11]. Использование результатов этих экспериментов позволяет оценить эквивалентную плотность упаковки по уравнению (11.17) и более реалистично прогнозировать эффективность и сопротивление фильтра для конкретного применения.

11.4

Фильтрация на пористой среде, погруженной в жидкость

11.4.1

Теоретический подход

Частный случай удаления аэрозоля мокрым фильтром основан на пропускании газового потока через пористую среду, погруженную в жидкость. Было показано [33–35], что аэрозольные частицы могут эффективно удаляться такими барботажными устройствами, а

(погружён). Низкая зависимость от высоты слоя жидкости свидетельствует о том, что большая часть частиц удаляется из газа при прохождении через пористую среду. На рисунке 11.10 показан процесс барботирования при различных расходах газа. Как видно, изменение расхода газа не приводит к существенному увеличению размера пузырьков, а лишь увеличивает количество точек их выхода на поверхность фильтра.

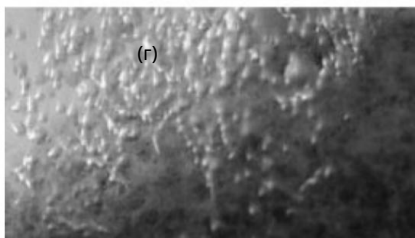
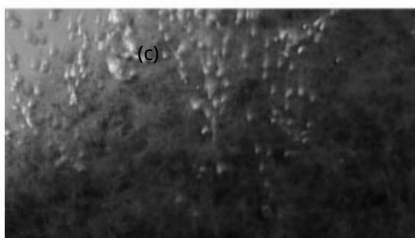
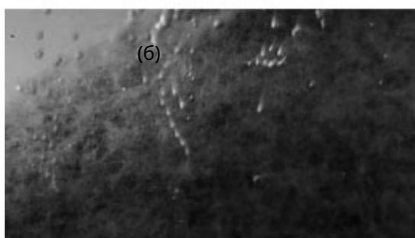
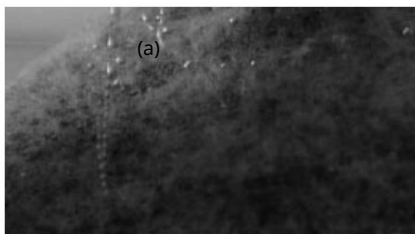


Рисунок 11.10 Барботирование воздуха через фильтр, погруженный в жидкость: (a) – (d) показывают расходы воздуха 0,01, 0,03, 0,1 и 0,5 м³/м² с.

внутри фильтра. Использование смачиваемых волокон гарантирует отсутствие прямого контакта газа с твердым волокном, исключая любую возможность осаждения частиц непосредственно на волокне и засорения. В отличие от этого, частицы удаляются жидким покрытием погружного фильтра и остаются в жидкости, что позволяет технологии работать в режиме самоочистки. Для сильно загрязненных промышленных потоков можно использовать свежую подпитку жидкостью для контроля концентрации частиц в собирающей жидкости. Однако для потоков аэрозолей низкой концентрации технология может работать в течение длительного времени без необходимости подпитки жидкостью.

Для оценки эффективности удаления частиц на стенке пузырька обычно используется следующая модель. При движении газового пузырька вверх через жидкость внутри него происходит циркуляция воздуха [5]. Для небольших пузырьков с числом Рейнольдса Re от 1 до 700 скорость циркулирующего газа на поверхности пузырька U_t приблизительно определяется выражением

$$U_t = 1,5V_b \sin \theta \quad (11.18)$$

где V_b — скорость подъема пузырька, а θ — угол широты, измеренный от нуля в направлении подъема.

Частицы аэрозоля значительно меньше пузырьков, и эффектом фильтрации можно пренебречь. В этом случае поглощение аэрозолей при барботировании обусловлено в основном инерционным осаждением и диффузией [5]. Обычно эффективность инерционного осаждения η_i сферических частиц в области закона Стокса оценивается как отношение числа частиц, осажженных на фильтре, к общей концентрации частиц до фильтрации. Таким образом, $3V_b d^2 \rho_p \rho_c 500 \mu k r d^2$

$$\eta_i = \frac{6}{\dots} \quad (11.19)$$

Где d_p — диаметр частицы, μ_g — динамическая вязкость газа, ρ_p — плотность частицы, d_b — диаметр пузырька, а C — поправочный коэффициент Каннингема. Для эффективности диффузионного осаждения η_D Фукс [5] показал, что

$$\eta_D = 0,03 \frac{D}{V_b d_b^2} \quad (11.20)$$

где D — коэффициент диффузии частиц. Приведённые выше уравнения для оценки η_i и η_D основаны на расстоянии, пройденном пузырьком, равном 1 см.

Одно из основных преимуществ предлагаемой конструкции заключается в том, что наличие жидкости и значительная площадь поверхности раздела газ-жидкость при прохождении газа через узкие каналы делают технологию высокоэффективной для одновременного удаления твердых частиц и газообразных загрязняющих веществ в различных промышленных и бытовых приложениях. Наиболее простой способ использования предлагаемой технологии — это её модернизация в существующую пластинчатую скрубберную установку путём погружения пористой среды с требуемыми характеристиками в ирригационную жидкость поверх теплообменника сетчатой пластины.

Machine Translated by Google

Для прогнозирования эффективности процесса необходимо охарактеризовать поток газа в пористых средах. Учитывая, что процесс происходит внутри тела, прямая визуализация невозможна, поэтому требуются более сложные инструментальные методы. Одним из хороших методов визуализации процесса является ядерный магнитный резонанс (ЯМР) [36, 37]. Учитывая динамический характер процесса, можно использовать следующую процедуру (см. рис. 11.11). Фильтр неподвижно закрепляется в герметичной пластиковой цилиндрической капсуле (материал капсулы должен быть выбран прозрачным для ЯМР) с внешним диаметром, подходящим для установки в ядре имеющегося ЯМР-томографа. Воздух подается насосом через дно капсулы и барботируется через влажную пористую среду, надежно закрепленную в капсуле, что гарантирует отсутствие смещения на протяжении всего цикла. Уровень воды над фильтром поддерживается шприцем и контролируется дифференциальным манометром высокого разрешения. Любые потери от испарения, обнаруживаемые по снижению перепада давления в системе среда-жидкость, восполняются свежей водой из шприца для обеспечения стационарных условий процесса, необходимых в течение 3–4 часов для проведения ЯМР-сканирования всего фильтра в вертикальном направлении с минимально возможным шагом. Под пористой средой располагается перфорированная пластина с небольшой площадью отверстий (обычно 3–10%), что обеспечивает отсутствие потерь жидкости под действием силы тяжести. Однако в фильтрах с относительно высокой плотностью набивки жидкость остаётся на поверхности благодаря градиенту давления, и дополнительная перфорированная пластина не требуется.

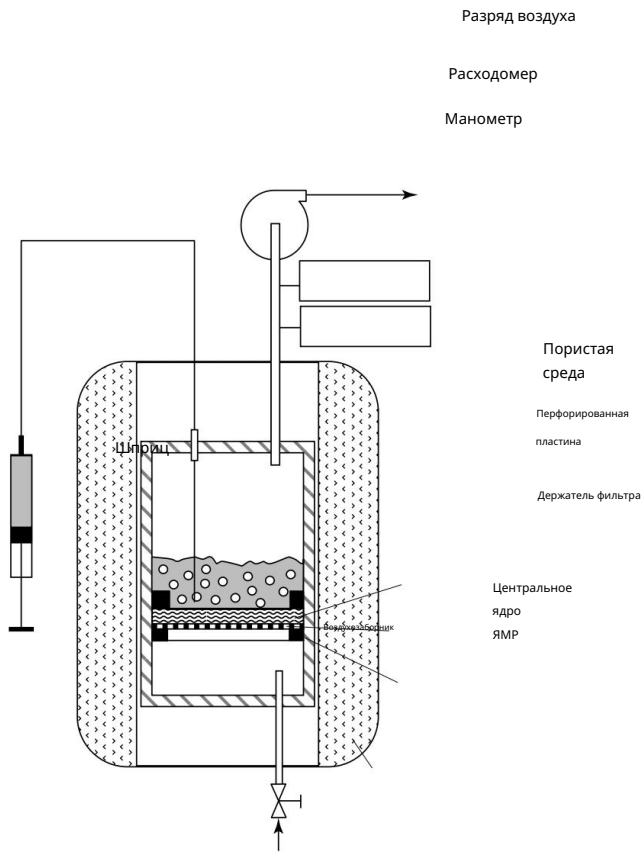


Рисунок 11.11 Использование ЯМР для визуализации процесса.

Плотность 11%. Была получена серия горизонтальных изображений вдоль фильтра с вертикальным разрешением 375 мкм между ними. Черные области на рисунке представляют собой воздух и воздушные пути (прозрачные для ЯМР), в то время как белые области представляют воду; оттенки серого представляют собой смеси воздуха и воды. На рисунке 11.13 показан вертикальный срез через тот же фильтр, ориентированный вдоль оси большого пути, обозначенного на рисунке 11.12. Наличие воздушного пути по всему фильтру отчетливо видно на изображениях. Это также указывает на некоторые слепые воздушные карманы в других частях фильтра. Они поддерживаются давлением воздуха и поверхностным натяжением на границе раздела, которое поддерживается полипропиленовыми волокнами, прозрачными для ЯМР-секвенирования.

Использование результатов ЯМР-томографии позволяет проследить все воздушные каналы и рассчитать их общую площадь и, следовательно, скорость газа. В реальных условиях процесса поток воздуха является практически ламинарным и невязким, а пути потока через фильтр имеют жидкие стенки, образованные балансом поверхностного натяжения и давления. Измеренные перепады давления на фильтре невелики; следовательно, поток воздуха можно считать несжимаемым или постоянным.

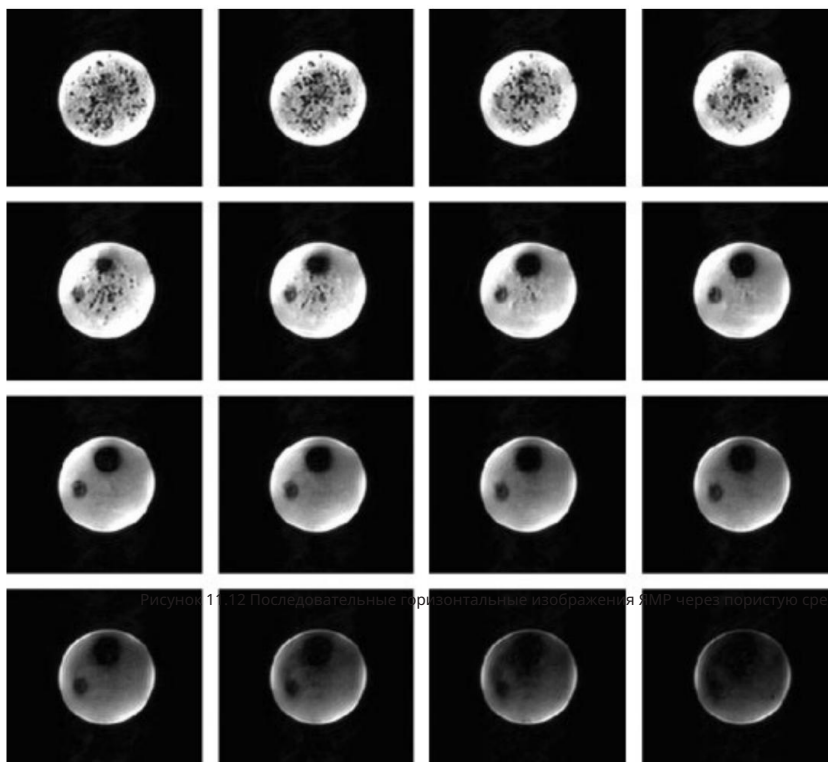
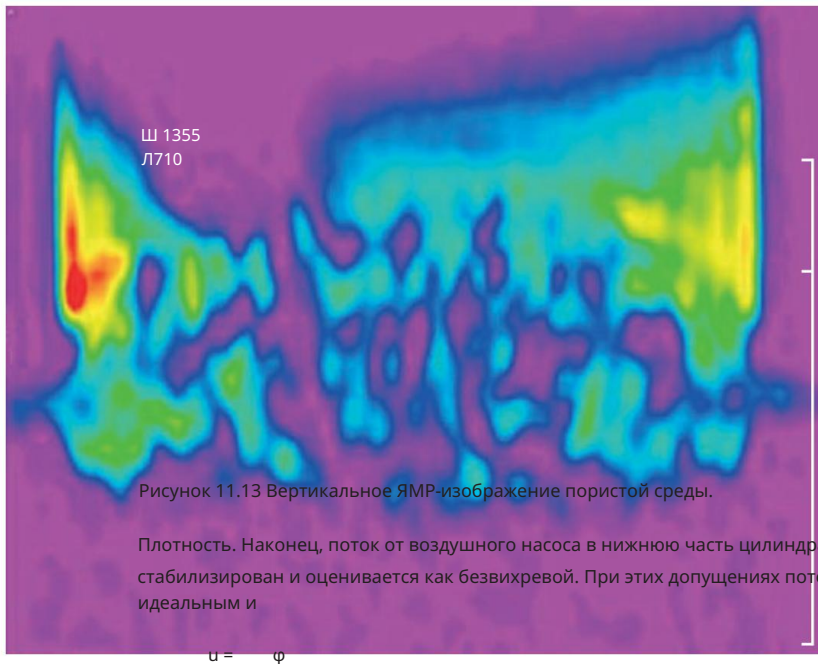


Рисунок 11.12 Последовательные горизонтальные изображения ЯМР через пористую среду.

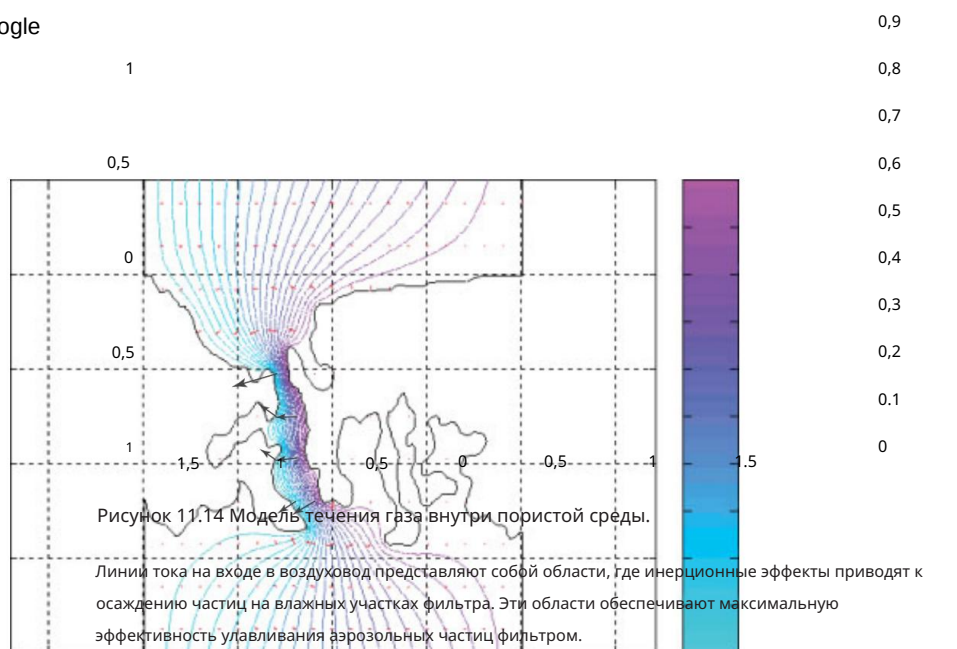


где ϕ — потенциальная функция, u — вектор скорости, а ∇ — оператор градиента. Уравнение непрерывности даёт $\nabla^2 \phi = 0$.

(11.22)

что является уравнением Лапласа. Идеальный двумерный поток также приводит к функции тока ψ , которая также удовлетворяет уравнению Лапласа, когда в поле течения не возникает завихренность. Граничные условия для невязкого течения задаются константой ψ на границах.

Теперь контуры воздушных каналов, полученные с помощью ЯМР, оцифрованы и предполагаются имеющими цилиндрическую симметрию. Функция тока равна нулю на левой границе и единице на правой границе воздуховода. Это соответствует нормализованному полному потоку воздуха, равному единице, проходящему вверх по цилиндру, который можно легко масштабировать. Предполагается, что поток воздуха на концах цилиндра равномерен. Теперь уравнение Лапласа (уравнение (11.22)) можно решить численно. На рисунке 11.14 показаны решения для линий тока, заданных выражением $\psi = c(\text{constant})$, где $0 \leq c \leq 1$. Линии тока значительно искривляются по мере того, как поток воздуха подстраивается под вход в воздушную трубку, причём наибольшая кривизна наблюдается в устье воздушной трубки. Области кривизны



Теперь можно прогнозировать осаждение аэрозольных частиц в этом поле потока.

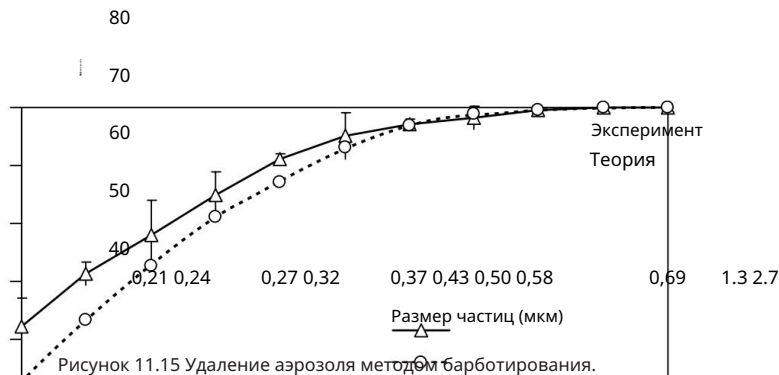
Учитывая относительно высокую скорость газа и короткое время пребывания в пористой среде, в этом процессе доминирует инерционный механизм удаления частиц. Для ламинарного режима течения уравнение движения частиц имеет вид

$$m\ddot{r} = -mg + F u(r) \quad (11.23)$$

где r — положение частицы в поле потока в момент времени t , определяемый выражением $u(r)$, m — масса частицы, g — ускорение свободного падения, а F — коэффициент сопротивления. Мы предполагаем, что частицы имеют сферическую форму, поэтому $F = 24/Rp$.

Уравнение траектории частицы (уравнение (11.23)) представляет собой обыкновенное дифференциальное уравнение, которое можно решить численно, используя результаты, полученные при решении уравнения Лапласа (уравнение (11.22)). Граничные условия соответствуют выбросу отдельных частиц в характерных точках на краю поля течения, то есть вдоль нижней границы фильтра. В момент выброса можно предположить, что частицы движутся со скоростью потока. Можно также предположить, что каждая частица, касающаяся стенки воздуховода, удаляется из воздухоносителя. Следует отметить, что стенки воздуховода образованы поверхностями жидкости, удерживаемыми на месте волокнами фильтра, поэтому эффекты отскока и повторной аэрозолизации пренебрежимо малы и не должны учитываться.

Для проверки подхода уравнение (11.23) было решено для частиц, равномерно распределенных по всей поверхности входа в фильтр, и в расчетах предполагалось отсутствие взаимодействия частиц. Полученные траектории частиц отслеживались до тех пор, пока частица не достигла границы жидкости, показанной на рисунке 11.14. Несколько серий расчетов



Были выполнены расчеты для ряда размеров частиц, результаты которых представлены на рисунке 11.15. Экспериментальная кривая, полученная при скорости воздушного потока 0,3 м/с (той же, что использовалась для расчета теоретических результатов), также представлена на рисунке 11.15. Как видно, согласие теоретических и экспериментальных результатов удовлетворительное. Некоторое расхождение результатов может быть объяснено тем, что при теоретическом моделировании не учитываются волокна, расположенные в воздушных каналах, но они также могут вносить вклад в удаление частиц. Кроме того, эти расчеты используются исключительно для иллюстрации подхода и не включают другие механизмы улавливания, такие как перехват и диффузия, которые также могут вносить небольшой вклад в значения эффективности улавливания.

11.4.2

Применение метода мониторинга жизнеспособных биоаэрозолей

Известно, что биоаэрозоли в производственной и жилой среде вызывают различные последствия для здоровья, включая (с примерами в скобках) инфекции (острую вирусную инфекцию, легионеллез, туберкулез), гиперчувствительность (аллергию, аллергический ринит, астму, гиперчувствительный пневмонит), токсические реакции (гипертензию, стахио-ботриотоксикоз), раздражение (боль в горле) и воспалительные реакции (синусит, конъюнктивит). Растущая обеспокоенность воздействием биоаэрозолей на человека обусловила необходимость разработки современных, более надежных и эффективных методов мониторинга.

Большинство доступных в настоящее время устройств для отбора проб биоаэрозолей основаны на сухой фильтрации, импакционировании на агар или импакционировании в жидкость. В связи с сильным осушением и, соответственно, низкой степенью восстановления микроорганизмов, связанным с сухой фильтрацией, этот метод не рекомендуется для длительных процедур мониторинга жизнеспособных биоаэрозолей и может применяться, главным образом, для подсчета общего количества микроорганизмов микроскопическими методами исследования (см. главу 12).

Воздух – некоторые виды могут не сформировать культуру, поскольку разным микроорганизмам требуются разные типы питательных веществ. Кроме того, при неизвестной концентрации бактерий в воздухе агаровая пластинка может оказаться перегруженной, что снижает точность последующего подсчёта колоний или делает его невозможным.

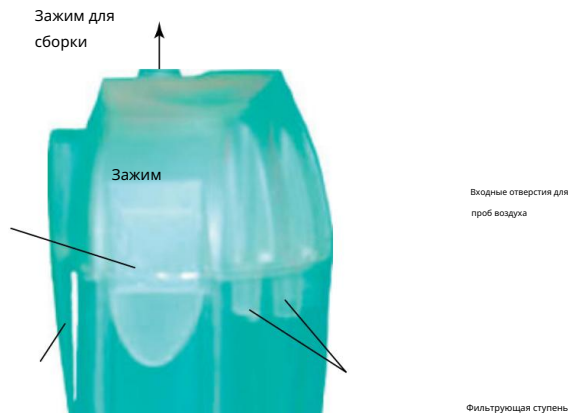
Прямой сбор жизнеспособных аэрозольных частиц в жидкость всегда был предпочтительным методом мониторинга, поскольку позволяет применять различные аналитические процедуры для получения наиболее полной информации как качественно, так и количественно (см. главу 12). После сбора жидкость можно последовательно разбавлять и культивировать на различных агарах для определения природы и количества культивируемых микроорганизмов. Этот метод также может использоваться для определения эндотоксинов, а также для иммунологического, генетического и вирусологического анализа. Для такого сбора чаще всего используются различные импинжеры; однако для достижения достаточной физической эффективности сбора требуется очень высокая скорость отбора проб (до 300 м/с), что обычно приводит к интенсивному образованию пузырьков в жидкости и значительной физической нагрузке на исследуемые микроорганизмы. Из-за высокой скорости и интенсивного образования пузырьков традиционные импинжеры, такие как AGI-30 (Ace Glass Inc., Vineland, NJ, USA), могут терять значительное количество жидкости за очень короткое время отбора проб (до 2 ч) (см. главу 12).

Для решения этих проблем был разработан новый персональный пробоотборник для сбора жизнеспособных микроорганизмов в воздухе. Принцип действия этого пробоотборника основан на методе барботирования газа-носителя через пористую среду, погруженную в жидкость, как описано в предыдущей части этой главы.

Предлагаемый персональный пробоотборник показан на рисунке 11.16. Устройство состоит из двух частей. Внутренняя часть содержит пористую среду, герметично закрепленную на дне с помощью ограничителя. Перед использованием во внешнюю часть пробоотборника добавляется 40 мл собирающей жидкости (например, стерилизованной воды), обеспечивая после сборки полное погружение пористой среды в неё. Воздухозаборные отверстия расположены по периферии, обеспечивая подачу воздуха в диапазоне 180°. На задней стенке пробоотборника отформован зажим в виде ручки для крепления устройства к лацкану пиджака.

Во время работы воздух поступает в устройство через шесть впускных трубок, специально спроектированных для предотвращения проливания жидкости даже при активной деятельности человека, и перемещается вниз через щель, образованную между двумя деталями после сборки. Размеры внешнего и внутреннего корпусов, а также размер и количество воздухозаборников...

Входные отверстия были выбраны таким образом, чтобы минимизировать осаждение частиц на стенках после попадания в пробоотборник, но до попадания в собирающую жидкость. Достигнув дна пробоотборника и соприкоснувшись с собирающей жидкостью, воздух поворачивает на 180° и проходит через пористую среду, погруженную в жидкость. Частицы, включая жизнеспособные микроорганизмы, находящиеся в воздухе, собираются влажной средой. Выходящий воздух затем проходит через внутренний корпус и покидает устройство через выпускной патрубок, соединенный с вакуумным насосом гибким шлангом. Портативный насос для отбора проб, работающий от аккумулятора, обеспечивает работу пробоотборника с производительностью до 4 л/мин в течение 8 часов.



Предлагаемое устройство устраняет ряд недостатков, присущих существующим устройствам мониторинга биоаэрозолей. Во-первых, оно использует высокоэффективную стадию фильтрации для сбора биоаэрозолей в широком диапазоне размеров. Однако, по сравнению со сбором биоаэрозолей методом сухой фильтрации, жизнеспособные микробные частицы не инактивируются из-за высыхания, поскольку сбор происходит непосредственно в жидкость. Кроме того, использование соответствующей жидкости для поддержания микробной среды в качестве среды сбора позволяет сохранять биологические частицы живыми в течение длительного времени. Во-вторых, по сравнению с традиционными импинжерами для биоаэрозолей, работающими на дозвуковой скорости для достижения приемлемой эффективности сбора, предлагаемая технология эффективно работает при очень низких скоростях газа, что обеспечивает бесперебойное барботирование и, как следствие, низкие физические нагрузки при отборе проб микроорганизмов. Кроме того, бесперебойное барботирование значительно минимизирует потери жидкости, связанные с удалением капель, что позволяет устройству работать непрерывно не менее 8 часов.

Результаты различных исследований этого устройства были опубликованы за последние семь лет [38–44]. Было установлено, что устройство способно обеспечить значительно более высокую степень извлечения бактерий и грибов по сравнению с другими методами, используемыми в настоящее время для мониторинга биоаэрозолей. Однако главное преимущество этой технологии заключается в её способности контролировать жизнеспособные вирусы в воздухе, что недостижимо ни одним из ранее рассмотренных традиционных методов. В таблице 11.2 представлены обобщённые результаты по извлечению различных микроорганизмов, использованных для лабораторных и полевых испытаний в рамках различных исследовательских программ.

Микроорганизм	Коэффициент восстановления (%)
Escherichia coli (бактерии)	57
Сенная палочка (бактерии)	95
Pseudomonas fluorescens (бактерии)	61
Ризопусы (грибы)	88
Aspergillus versicolor (грибы)	97
Aspergillus niger (грибы)	93
Штамм гриппа H5N1 (вирус)	24
Штамм гриппа H3N2 (вирус)	20
Штамм гриппа H11N9 (вирус)	23
Свинка (вирус)	24
Корь (вирус)	22
ТОРС (вирус)	24
Овсяная коровья болезнь (вирус)	89

Ссылки

1. Купер, К.Д. и Элли, Ф.К. (редакторы) (1994) Контроль загрязнения воздуха: подход к проектированию, Waveland Press, Лонг-Гроув, Иллинойс.

2. Черемисинофф, П.Н. (1993) Контроль загрязнения воздуха и проектирование для промышленности, Марсель Деккер, Нью-Йорк, стр. 293.

3. Дэвис, К.Н. (ред.) (1973) Фильтрация воздуха, Academic Press, Лондон.

4. Ленгмиор, И. (1942) Отчет о дымах и фильтрах. Отчет OSRD № 865, Раздел I, Часть IV. Управление научных исследований и разработок, Управление технических служб, Вашингтон, округ Колумбия.

5. Фукс, Н.А. (ред.) (1964) Механика аэрозолей, Pergamon Press, Оксфорд.

6. Кирш, А. и Стечкина И.Б. (1978) Теория фильтрации аэрозолей с помощью волокнистых фильтров, в кн. «Основы аэрозольной науки» (ред. Д.Т. Шоу), John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк, стр. 165–256.

7. Браун, Р. К. (1993) Фильтрация воздуха: комплексный подход к теории и применению волокнистых фильтров, Pergamon Press, Оксфорд.

8. Фридлендер, С.К. (2000) Дым, пыль и туман: основы динамики аэрозолей, Oxford University Press, Нью-Йорк.

9. Аграновски, И. и Уиткомб, Дж. (2000) Использование влажных волокнистых сред для фильтрации липких аэрозольных частиц. J. Aerosol Sci., 31 (Suppl.), 204.

10. Аграновски, И. и Брэддок, Р. (1998) Фильтрация туманов на смачиваемых волокнистых фильтрах. AIChE J., 44, 2775–2783.

11. Аграновски, И. и Брэддок, Р. (1998) Фильтрация туманов на несмачиваемых Волокнистые фильтры. AIChE J., 44, 2784–2791.

12. Кувабара, С. (1959) Силы, испытываемые случайно распределенными параллельными круговыми цилиндрами или сферами в вязком потоке при малых числах Рейнольдса. J. Phys. Soc. Jpn., 14, 527–532.

13. Аграновский, И. и Шапиро, М. (2001) Засорение мокрых фильтров частицами пыли. Журнал аэрозольных наук, 32, 1009–1020.

14. Аграновский, И. и Шапиро, М. (2001) Засорение мокрых фильтров в результате высыхания. Химическая промышленность, 24 (4), 387–391.

15. Маллинз, Б.Дж., Аграновски, И.Э., и Брэддок, Р.Д. (2003) Отскок частиц при фильтрации на влажных и сухих фильтрах. Aerosol Sci. Technol., 37, стр. 1–14.

- биологические аэрозоли на волокнах, покрытых маслом. ЧИСТОТА – Почва, Воздух, Вода, 36 (5), 609–614.
17. Хуан, Р., Пьянков, О.В., Ю, Б. и Аграновский, И.Е. (2010) Инактивация спор грибов, собранных на волокнистых фильтрах, с помощью *Melaleuca alternifolia* (масло чайного дерева). Аэрозольная наука и техника, 44 (4), 262–268.
18. Аграновски, И., Брэддок, Р., Джарвис, Д. и Мьеджо, Т. (2002) Наклонный смачиваемый фильтр для очистки тумана. Chem. Eng. J., 89, 229–238.
19. Аграновски, И. и Уиткомб, Дж. (2001) Пример практического применения фильтров мокрого типа для удаления субмикронных частиц. Химия, инженерия, технологии, 24 (13), 513–517.
20. Элленбекер, М. Дж., Лейт, Д. и Прайс, Дж. М. (1980) Удары и отскок частиц при высоких числах Стокса. J. Air Pollut. Control Assoc., 30, 1224–1227.
21. Хамакер, Х.К. (1937) Притяжение Лондона – Ван-дер-Ваальса между сферическими частицами. Physica, 4, 1058–1072.
22. Цай, С.-Д., Пуй, ДУН и Лю, ВУН. (1991) Упругое сплющивание и адгезия частиц. Aerosol Sci. Technol., 15, 293–255.
23. Данеке, Б. (1971) Захват Аэрозольные частицы на поверхностях. J. Colloid Interface Sci., 37, 342–353.
24. Данеке, Б. (1973) Измерения отскока небольших латексных сфер. Журнал коллоидных интерфейсов, 45 (3), 584–590.
25. Данеке, Б. (1975) Дальнейшие измерения отскока малых латексных сфер. J. Colloid Interface Sci., 51 (1), 58–65.
26. Данеке, Б. (1995) Отскок частиц или Захват – поиск адекватной теории: I. Модель сохранения энергии для простого процесса столкновения. Aerosol Sci. Технологии, 23, 25–39.
27. Уолл, С., Джон, У., Ван, Х.-К. и Горен, С. (1990) Измерения потери кинетической энергии частиц, ударяющихся о поверхности. Aerosol Sci. Technol., 12, 926–946.
28. Гиллеспи, Т. и Райдиал, Э. (1955) О адгезии капель и частиц при ударе о твердые поверхности. J. Colloid Sci., 10, 281–298.
- клес. Штауб Рейнхальт. Люфт, 34, 149–153.
30. Боскович, Л., Аграновски, И. и Брэддок, Р. (2007) Фильтрация наночастиц различной формы на волокнах, покрытых маслом. J. Aerosol Sci., 38 (12), 1220–1229.
31. Маллинз, Б., Брэддок, Р., Аграновски, И., Кропп, Р. и О'Лири, Р. (2005) Наблюдение и моделирование капелек-ракушек на вертикальных волокнах, подверженных воздействию гравитационных и сил сопротивления. J. Colloid Interface Sci., 284, 245–254.
32. Маллинз, Б., Брэддок, Р., Аграновски, И. и Кропп, Р. (2006) Наблюдение и моделирование цилиндрических капель на вертикальных волокнах, подверженных воздействию гравитационных и сил сопротивления. J. Colloid Interface Sci., 300, 704–712.
33. Аграновски, И., Мьеджо, Т., и Брэддок, Р. (1999) Удаление сверхмалых частиц методом барботирования. Aerosol Sci. Technol., 31, 249–257.
34. Аграновски, И., Мьеджо, Т., и Брэддок, Р. (2001) Сравнительное исследование эффективности девяти фильтров, используемых для фильтрации аэрозолей методом барботаж. Aerosol Sci. Technol., 35, 852–859.
35. Аграновски, И., Брэддок, Р., и Муою, Т. (2002) Удаление аэрозолей путем барботирования через пористую среду, погруженную в органическую жидкость. Химия и инженерия. Наук., 57, 3141–3147.
36. Аграновский, И., Брэддок, Р., Кристенсен, Н., Крозье, С., и Мьеджо, Т. (2001) Модель течения газа и жидкости через влажную пористую среду. Химическая промышленность, 24 (11), 1151–1155.
37. Аграновски, И., Брэддок, Р., Крозье, С., Уиттакер, А., Минти, С., и Мьеджо, Т. (2003) Исследование многофазного потока в подводных пористых материалах. Сентябрь. Очистка. Технологии, 30, 129–137.
38. Аграновский И., Аграновский В., Гриншпун, С., Репонен, Т. и Виллеке, К. (2002) Сбор микроорганизмов из воздуха в жидкость путем барботирования через пористую среду. Aerosol Sci. Технологии, 36, 502–509.
39. Аграновский И., Сафатов А., Бородулин А., Петрищенко В.,

Аграновский, В. (2004) Естественный распад вирусов в процессах барботирования, используемых для индивидуального мониторинга биоаэрозолей. Прикладная экологическая микробиология, 70, 6963–6967.

40. Аграновский И., Сафатов А., Пьянков О., Сергеев А., Агафонов А., Игнатьев Г., Рябчикова Е., Бородулин А., Сергеев А.А., Дорр Х., Рубенау Ф. и Аграновский В. (2004) Мониторинг жизнеспособного вируса SARS, передающегося по воздуху. Атмосфера.

Окружающая среда, 38, 3879–3884.

41. Аграновский И., Сафатов А., Бородулин А., Пьянков О., Петрищенко В., Сергеев А., Сергеев А.А., Гриншпун С., Аграновский В. (2005) Новый персональный пробоотборник жизнеспособных воздушно-капельных инфекций.

42. Аграновский, И., Сафатов, А., Пьянков, О., Сергеев, А., Сергеев, А. и Гриншпун, С. (2005) Долгосрочный личный отбор проб жизнеспособных вирусов, передающихся воздушно-капельным путем. Aerosol Sci. Technol., 39, 912–918.

43. Аграновский И., Сафатов А., Сергеев А.А., Пьянков О., Петрищенко В., Михеев М., Сергеев АН (2006).

Быстрое обнаружение вирусов в воздухе с помощью персонального биоаэрозольного пробоотборника, совмещенного с ПЦР-устройством. Атмосфера. Окружающая среда., 40, 3924–3929.

44. Аграновский, И. (2007) Персональный пробоотборник жизнеспособных микроорганизмов в воздухе; обзор основных этапов разработки. ЧИСТОТА – Почва, Воздух, Вода, 35, 111–117.

Часть IV

Атмосферные и биологические аэрозоли

12

Атмосферные аэрозоли

Лев С. Ивлев

12.1

Общие понятия

Атмосферные аэрозоли играют важную роль в большинстве физических и физико-химических процессов в атмосфере, таких как:

- 1) фазовые переходы воды (образование облаков, туманов и дымки); 2) баланс солнечной радиации (нагрев и охлаждение воздушных слоев и поверхности Земли, метеорологическая видимость и парниковый эффект) и движение воздуха; 3) переносы твердых веществ и воды (вулканические извержения, пыльные бури, ливни, различные виды промышленных и радиоактивных загрязнений);
- 4) гетерогенные каталитические химические и фотохимические процессы и реакции [1].

Первые три фактора являются основополагающими в создании движения воздушных масс различных масштабов, включая торнадо, конвективные облака, тайфуны, ураганы и т. д. [2]. Промышленные и аварийные выбросы вредных веществ (аэрозолей и других дополнительных газов) в атмосферу могут вызвать серьезный риск для окружающей среды и населения. Наземные испытания ядерного оружия в двадцатом веке изменили баланс радиоактивных веществ в атмосфере и вызвали ядерные осадки. Эмиссия хлор- и бромсодержащих фреонов, а также соединений азота, влияет на аэрозоли в тропосфере и озоновый слой атмосферы Земли. Это имеет глобальный аспект наряду с долговременными процессами изменения химического и дисперсного состава загрязняющих веществ, переносом веществ в тропосфере и стратосфере, влиянием загрязнения на баланс массы веществ и температурные режимы в атмосфере [3]. Аэрозольные частицы играют важную роль в процессах конденсации водяного пара и, следовательно, выпадения осадков. Поэтому в метеорологии их называют ядрами конденсации, независимо от их физических и химических свойств [4].

Классификация атмосферных аэрозолей основана на способе их образования, природе и характерном размере [5]. Основными типами атмосферных аэрозолей являются пыль, дым, туман и смог. Пыль состоит из твердых частиц, обычно образующихся в атмосфере.

Дым обычно образуется при сгорании летучих веществ, а также в результате химических и фотохимических реакций. Размеры частиц дыма могут варьироваться от нескольких нанометров до 5 мкм. Туман состоит из капель жидкости, образующихся при конденсации воды. Капли тумана обычно имеют диаметр до 10 мкм и могут содержать растворенные вещества или твердые частицы. Смог образуется в результате взаимодействия естественного тумана с газообразными загрязнениями, содержащими частицы дыма. Капли, а также мелкие твердые частицы, взвешенные в воздухе, часто называют дымкой, которая представляет собой совокупность основных классов атмосферных аэрозолей, упомянутых выше.

Аэрозольные частицы в атмосфере имеют широкий диапазон размеров: от частиц, состоящих из нескольких молекул (кластеров) диаметром 1 нм до крупных пылевых частиц и микрокапель воды диаметром несколько десятков микрометров.

Точное определение размера аэрозольных частиц в воздухе затруднено, поскольку при различных условиях частицы одинакового размера могут выпадать в осадок или сохраняться в воздухе в течение длительного времени. Например, частицы вулканического пепла, пыли и песчаных бурь диаметром до 100 мкм могут оставаться в воздухе длительное время.

Классификация, основанная на размерных характеристиках, определяет три класса аэрозольных частиц: мелкие (частицы Эйткена) с радиусом $r \leq 0,1$ мкм; средние (частицы Юнге) с радиусом $0,1 \text{ мкм} < r < 1$ мкм; и гигантские с радиусом $r \geq 1$ мкм. Частицы также можно различать по их форме: изометричные, с размерами примерно одинаковыми во всех трех направлениях; пластины, где один размер намного меньше двух других; и волокна или цепочки, вытянутые в одном направлении. Форма пластин часто наблюдается у пылевых частиц, а цепочечные агрегаты образуются в процессах горения. Твердые аэрозольные частицы в целом имеют несферическую форму, поэтому им приписывают некоторый средний размер. Удобно использовать понятие «эквивалентного аэродинамического диаметра», в котором реальная частица представлена сферической частицей с плотностью 1 г/см^3 , которая ведет себя аналогично рассматриваемой частице.

Особый интерес представляют так называемые фрактальные агрегаты (подробнее см. главу 1), образующиеся, например, при зарождении и коагуляции дымовых частиц или кристаллов льда в облаках. Обычно они представляют собой рыхлые структуры с неопределённым соотношением линейных размеров и плотности (хлопья, снежинки).

В этом случае необходимо ввести дополнительную переменную, называемую фрактальной размерностью частиц [2].

Типичное распределение размеров частиц в атмосфере показано на рисунке 12.1. Как видно, пик концентрации наблюдается для частиц размером от 0,01 до 0,1 мкм. У поверхности Земли концентрация N частиц этого размера варьируется от 10 см^{-3} (над океаном) до 10^{-3} см^{-3} (над сушей). Распределение размеров атмосферного аэрозоля подвержено значительным изменениям, особенно вследствие процессов испарения, конденсации и коагуляции (см. главу 1).

Аэрозольные частицы в атмосфере могут быть как нейтральными, так и заряженными (ионы). [6]. Ионы в верхних слоях атмосферы образуются при взаимодействии элементарных частиц и коротковолнового излучения с газами. На более низких высотах основными ионизаторами являются радиоактивное излучение земной коры и космические лучи; вблизи Земли

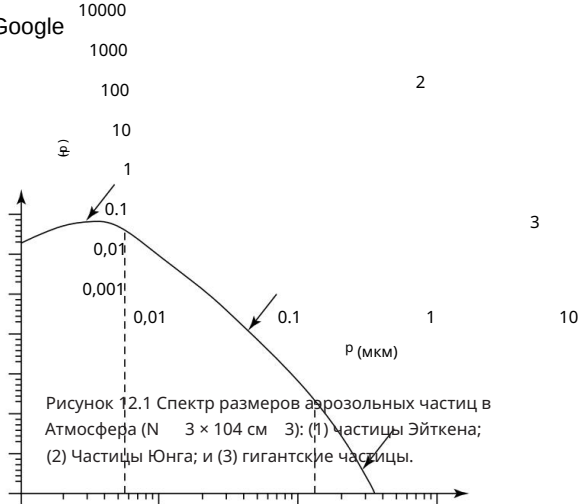


Рисунок 12.1 Спектр размеров аэрозольных частиц в Атмосфера ($N = 3 \times 10^4 \text{ см}^{-3}$): (1) частицы Эйкенга; (2) Частицы Юнга; и (3) гигантские частицы.

На поверхности образуется 1,5–1,9 ионных пар в секунду на кубический сантиметр. На высоте 15 км это число достигает своего наибольшего значения 225–300 с 1 см^{-3} с последующим снижением эффективности построения на больших высотах [7].

В безоблачных системах заряженные частицы (ионы) содержатся в мелкодисперсном состоянии. В простейшей классификации рассматриваются два класса ионов: тяжёлые (или (большие) и лёгкие ионы. Тяжёлые ионы совпадают по размерам с ядрами конденсации. и имеют радиус от 7×10^{-3} до $1 \times 10^{-1} \text{ мкм}$. Лёгкие ионы представляют собой заряженные кластеры. состоящий из нескольких молекул или атомов ($r = 7 \times 10^{-3} \text{ мкм}$).

Ионы характеризуются (таблица 12.1) своей подвижностью $\mu \pm (\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{В}) = a(e/m)(\lambda u/VT)$, где a — числовой коэффициент (0,5–1,0), параметр e/m — отношение заряда иона к массе, λu — средняя длина свободного пробега иона. Путь, а VT — средняя скорость теплового движения иона. Подвижность легких ионов составляет 1–2 $\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$, поэтому подвижность отрицательных ионов несколько выше чем положительные. Присутствие молекул воды в воздухе вызывает некоторые уменьшение подвижности ионов.

Ионы классифицируются в соответствии с физическими механизмами их образования. и эволюция в атмосфере следующим образом.

Таблица 12.1 Классификация ионов (по Ж. Брикару).

Тип иона	$\mu \pm (\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{В})$	$P (108 \text{ см})$
Свет	1–2	7–10
Средний	0,01–0,001	80–250
Тяжелый	0,001–0,00025	250–550
Сверхтяжелый	<0,00025	>550

и тип молекул с дипольным моментом. Время жизни молекулярных ионов уменьшается с увеличением их концентрации. Среднее минимальное время их жизни в пограничном слое атмосферы при стандартных условиях составляет 10^{-10} – 10^{-11} с.

- 2) Лёгкие ионы образуются при слиянии молекулярных ионов с зарядом $\pm(1-4)e$ с легко поляризуемыми молекулами, обладающими большим дипольным моментом, например, молекулами воды. При этом ион окружён нейтральными молекулами ($Z_{\text{eff}} = 4$) в количестве до четырёх. По аналогии с ионами в водном растворе такие ионы можно назвать гидратированными ионными комплексами. Подвижность лёгких ионов находится в диапазоне $0,5-5 \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$. Время жизни лёгкого иона обычно составляет от 1 до более чем 100 с.
- 3) Ион может достичь промежуточных размеров при увеличении числа окружающих его ионных молекул ($Z_{\text{eff}} = 10$). При нормальных атмосферных условиях подвижность таких ионов находится в диапазоне $0,05-0,5 \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$.
- 4) Ионы становятся более стабильными, если они рекомбинируют с нейтральными аэрозольными частицами. Эти объекты называются тяжёлыми (сложными) ионами, или ионами Ланжевена. Диапазон подвижности таких ионов составляет от $0,001 \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$ до бесконечно малых величин, а их размеры — от сотых долей (частицы Эйткена) до десятков микрометров (пыль, гидрометеоры).

12.2

Атмосферные аэрозоли различной природы

Основными источниками атмосферных аэрозолей являются поверхность суши, морей и океанов, метеоритные потоки, лесные пожары, химические и фотохимические реакции в атмосфере, а также различная деятельность человека.

12.2.1

Почвенные аэрозоли

Наиболее значительным источником аэрозольных частиц являются почвы, включая поверхности степей, пустынь и гор [3]. Почвы обеспечивают около 50% всех аэрозольных частиц в атмосфере, что составляет более 500 миллиардов килограммов в год. Почвенная пыль поднимается и перемещается ветром со скоростью нескольких километров в час [8]. Даже лёгкий ветерок над вспаханном полем поднимает облака пыли. Наиболее эффективно аэролизуются лёссовые почвы, состоящие из мелкой пыли, оседающей из атмосферы в течение длительного времени. Пыльные бури в степных и пустынных районах Северной Америки служат примером такого рода процесса.

Анализ спутниковых снимков показывает, что в западной части пустыни Сахара образуется огромное количество пыли. Гигантское пылевое облако, образовавшееся в районах пустынь Такла-Макан и Гоби в Азии в результате пыльных бурь в апреле 1976 года, достигло Арктики и наблюдалось на Аляске. Скорость движения пылевого облака

пыли азиатской пыли. Присутствие кварца, кремнезёма, глинозема, карбонатов, кальцитов и оксидов железа характерно для аэрозолей почвенного происхождения. Содержание органического вещества в аэрозолях почвенного происхождения обычно не превышает 10%. В то же время, почвенная пыль обогащена оксидами железа и марганца, чего не наблюдается в их источниках. Возможно, это объясняется селективностью физико-химических процессов аэрозолеобразования. Весьма схожий состав пыли наблюдается над различными открытыми участками земной поверхности: горами, пустынями, полупустынями и степями.

Распределение размеров почвенных аэрозолей охватывает субмикронный диапазон, однако иногда максимум можно наблюдать в диапазоне 1 мкм $\leq$ 5 мкм. Частицы с радиусом менее 0,1 мкм обычно образуются при кристаллизации солей, растворённых в грунтовых водах. По некоторым оценкам, количество таких частиц может достигать 10^4 – 10^5 см⁻³. Часто наблюдается очень интенсивное образование аэрозолей. наблюдалось в солончаковых почвах. Некоторые измерения проводились в Каракумах. В условиях пустыни вклад аэрозолей солончакового происхождения в общее содержание аэрозолей в атмосфере оценивается примерно в 20–30 % [9].

Минеральные частицы, попадающие в атмосферу над пустынями в результате процесса сальтации, являются неотъемлемой частью пылевых аэрозолей. Первоначально процесс сальтации связывали со «взрывом» почвенных частиц, приводящим к образованию аэрозольных частиц. Интенсивность процесса коррелировала со сдвигом ветра, связанным со скоростью ветра на поверхности почвы. Кроме того, ранее этот процесс считался колебательным. Однако в настоящее время принято считать, что модель сальтации монотонна относительно сдвига ветра, связанного со скоростью ветра [10].

Важной характеристикой пылевых аэрозолей является их способность переноситься на большие расстояния от источника. Поэтому во время пыльных бурь пылевые аэрозоли становятся неотъемлемой частью состава частиц тропосферы над океаном. Применение факторного и кластерного анализа «обратных» траекторий позволяет определить источники и типы аэрозолей, иногда образующихся на значительном расстоянии от океана.

Пустыни северо-западного Китая занимают территорию площадью $1,3 \times 10^6$ км² и расположены на возвышенностях в зоне западно-восточного переноса. Для этого региона пустынь характерен сухой климат, создающий благоприятные условия для образования и последующего выброса аэрозолей в атмосферу, особенно в период частых пыльных бурь. Этот регион является основным источником поступления пылеаэрозолей в Тихий океан Северного полушария весной и в начале лета.

Максимальная наблюдаемая концентрация атмосферных аэрозолей превышает 260 мкг/м³, при этом около 82% приходится на пылевые частицы. Они содержат Al, Ca, Fe, K, Mn, Si и Ti с относительной массовой концентрацией 7, 6, 4, 2, 0,1, 32 и 1% соответственно. Доля локальных, или фоновых, аэрозолей обычно составляет всего 11%, остальные 89% – продукты дальнего переноса.

Исследование под электронным микроскопом методом кластерного анализа образцов, собранных в пустыне Негев (Израиль) летом и зимой 1996–1997 гг., показало,

аэрозоли. Интересно, что субмикронная фракция в основном состояла из частиц вторичного происхождения, что в случае присутствия сульфатного компонента могло быть связано с дальним переносом.

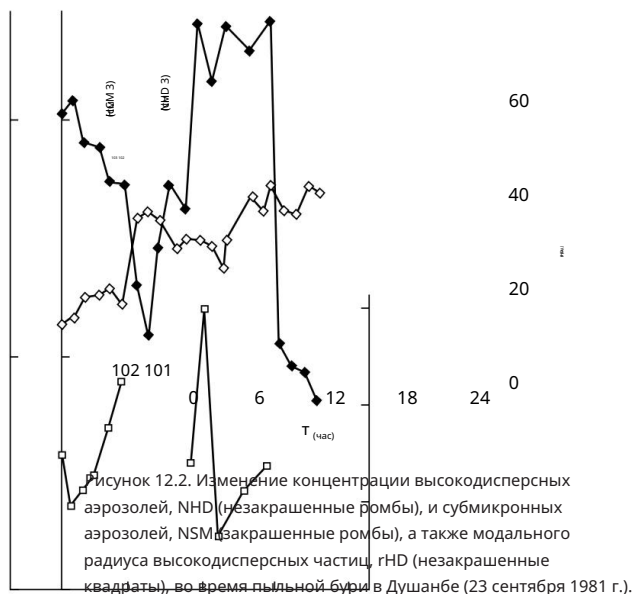
Присутствие пылевых частиц в атмосфере влияет на процессы, происходящие в ней и даже в океанах. Например, пылевые аэрозоли ответственны за изменение концентрации морского фитопланктона. Некоторые углеродные соединения, образующиеся в процессе фотосинтеза, включая взвешенный органический углерод (ВОУ), взвешенный неорганический углерод (ВНУ), а также растворенный органический углерод (РОУ), подвергаются переносу на глубинах более 100 м. Этот процесс получил название «биологического насоса» и играет важную роль в глобальном цикле углерода [11].

Некоторые измерения показали примерное удвоение биомассы в перемешанном слое океана в течение двух недель после прохождения пылевого облака из пустыни Гоби. Этот факт можно интерпретировать как процесс «удобрения» океана, вызванный железом в частицах пыли, стимулирующим образование органического углерода в виде частиц [12].

В ходе аэрозольных исследований в Таджикистане в августе–сентябре 1981 г., наряду с химическим анализом и мониторингом метеорологических условий, проводились оптическая и микрофизическая характеристика частиц (рассеяние на $\lambda = 0,55$ мкм, поглощение в ультрафиолетово-видимой области спектра), а также электронно-микроскопический анализ. Было установлено, что значение коэффициента рассеяния $\sigma(\lambda = 0,5 \text{ мкм})$ увеличивалось на порядок во время пыльных бурь. Термооптический анализ показал, что доля летучих компонентов в субмикронных частицах увеличивалась во время бурь. Начало пыльной бури сопровождалось резким увеличением концентрации субмикронных частиц с $a > 0,4$ мкм (рисунок 12.2) и уменьшением концентрации и размера высокодисперсной фракции в результате их осаждения в субмикронную фракцию. Производительность источника высокодисперсных частиц составляла около $10^3 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, и практически все они осаждались на субмикронных аэрозолях. Анализ инфракрасных спектров показывает, что основными компонентами субмикронных аэрозолей являются глинистые минералы, сажа и органические вещества. Увеличение концентрации минеральных частиц во время пыльных бурь приводит к интенсивному осаждению органического вещества и сажи на этих ядрах, что изменяет морфологию частиц, резко увеличивает поглощение и изменяет спектральные характеристики аэрозоля.

Некоторые исследования переноса пылевых аэрозолей Сахары через Атлантический океан показывают сильную корреляцию ($r^2 = 0,93$) между концентрациями несольевых сульфатных аэрозолей (SO_4^{2-}) и пыли, с диапазонами 0,5–4,2 и 0,9–257 мкг/м³ соответственно. Суточные вариации микроструктуры аэрозолей обоих типов оказались незначительными. Однако концентрация крупных сульфатных аэрозольных частиц с аэродинамическим диаметром более 1 мкм варьируется в широких пределах (от 21% до 73%).

Как было визуализировано со спутников, максимальные значения крупных частиц, содержащих SO_4^{2-} , над океаном связаны с переносом пыли Сахары, а минимальные значения - с приходом воздушных масс из центральной области



Северная Атлантика, где концентрация пыли составляет менее $0,9 \text{ мкг/м}^3$. Предполагается, что повышенное содержание сульфатсодержащих частиц является следствием гетерогенных реакций, происходящих в атмосфере над Северной Африкой между SO_2 , содержащимся в загрязнённом воздухе Западной Европы, и пылью Сахары.

12.2.2

Морские аэрозоли

Значительная часть поверхности Земли покрыта водой, что определяет структуру и особенности процессов аэрозолеобразования в нижних слоях атмосферы. Воздух над океаном содержит значительное количество водяного пара, который может конденсироваться или испаряться из аэрозольной частицы в зависимости от условий окружающей среды. Профиль температуры воздуха над океаном и, соответственно, состав аэрозоля на различных высотах определяются взаимодействием солнечной радиации с поверхностным слоем океана [13].

При низкой относительной влажности морская аэрозольная частица может представлять собой твёрдое ядро морской соли с адсорбированными или даже абсорбированными молекулами воды. На начальных стадиях формирования морская аэрозольная частица может иметь твёрдое ядро, покрытое

и точка росы.

Морская поверхность является вторым по мощности источником аэрозольных частиц, на долю которой приходится примерно 20–30% общей массы дисперсной фазы в атмосфере. По некоторым оценкам, глобальный выброс аэрозолей морского происхождения превышает суммарный выброс всех природных и антропогенных аэрозолей и достиг 3300 Тг в 2000 году. Согласно некоторым прогнозам, выброс морской соли в атмосферу к 2100 году достигнет огромной величины – 5880 Тг/год, что может привести к изменению потока солнечной радиации, достигающего поверхности Земли, примерно на 0,8 Вт/м². Однако следует учитывать, что время жизни солевых частиц обычно короче, чем у частиц альтернативного происхождения.

Химический состав минеральных компонентов морских аэрозолей весьма близок к химическому составу сухого остатка морской воды: NaCl 78%, MgCl₂ 11%, CaSO₄, Na₂SO₄ и K₂SO₄ в сумме 11%. Концентрация солевых частиц над океаном может достигать 100 см⁻³, но в среднем составляет около 1 см⁻³. Максимум распределения размеров частиц соли обычно наблюдается около 0,3–0,4 мкм.

К основным процессам образования морского аэрозоля относятся следующие:

1) ветрогенерация, в частности пузырьковый механизм образования мелких частиц, когда частицы образуются в результате лопающихся пузырьков; 2) испарение молекул, ионов и водных кластеров с поверхности моря; 3) образование частиц за счет обмена электрическим зарядом между поверхностью моря и приводным слоем атмосферы.

Органические поверхностно-активные вещества (ПАВ) и масла концентрируются на поверхности океана в тонком слое (около 1 мкм). Разрыв пузырьков на морской поверхности приводит к образованию и выбросу органических аэрозольных веществ и морских солей. Органические вещества играют важную роль в оптических явлениях в приводном слое атмосферы. Концентрации морских аэрозолей над открытой поверхностью воды зависят от температуры и солености воды, а также температуры и влажности воздуха. Однако основным фактором, влияющим на образование и перенос аэрозолей, является скорость ветра. Интенсивность генерации морских аэрозольных частиц определяется скоростью ветра, наличием прибойных зон и температурными условиями приповерхностного слоя воды. Генерация частиц при распылении капель происходит при скорости ветра более 7 м/с и достигает максимума при 15 м/с. Концентрация морской соли в воздухе четко зависит от скорости ветра и обычно находится в пределах 2–50 мкг/м³. Среднее содержание соли в частицах лежит в диапазоне 10⁻¹⁵–10⁻¹⁴ г, что соответствует размеру капель 0,2–0,5 мкм. Результаты экспериментов показывают, что существенный вклад в спектр аэрозоля вносят также более мелкие частицы с содержанием солей 10⁻¹⁶–10⁻¹⁵ г, что соответствует диаметру 0,1–0,2 мкм.

Образование аэрозолей под действием ветра определяется двумя механизмами: (i) генерация частиц из фрагментов жидкой пленки в точке выхода пузырьков из жидкости, называемых пленочными каплями (ПК); и (ii) образование частиц в качестве

зависимость от скорости ветра, и их образование в меньшей степени зависит от скорости ветра по сравнению с аэрозолями РД. Повышенная концентрация частиц РД при скорости ветра менее 5 м/с свидетельствует о возможности существования иного механизма образования пузырьков, наиболее интенсивно функционирующего в дневное время, в ясную погоду и во время таяния льда. Частицы РД состоят преимущественно из органических компонентов, однако при скорости ветра более 12 м/с в них увеличивается солевая составляющая, что делает соль доминирующим веществом. Вклад РД становится существенным при скорости ветра более 5 м/с.

Образование капель и их последующее высыхание может привести к разрушению кристаллов соли. Экспериментальные исследования устойчивости кристаллов соли подтвердили возможность разрушения кристаллов хлорида натрия под действием ультрафиолетового облучения, электрического поля (500 В/см) и нагрева частиц до температуры, превышающей температуру С). Эффект разрушения солевых частиц воздуха на 10–15°C (до 30–40°C), что особенно заметно при относительной влажности ниже 30–35%.

Хотя химический состав частиц должен соответствовать составу солей, растворенных в морской воде, в натурных экспериментах наблюдается некоторое обогащение содержимого различными элементами. Это можно объяснить тем, что разрыв пузырьков происходит в поверхностном микрослое, где элементный состав может отличаться от такового в объеме океана. Масс-спектрометрия этого типа частиц показывает, что преобладающим компонентом органических пленок является пальмитиновая кислота, тогда как все остальные жирные кислоты играют незначительную роль. Эти аэрозоли оказывают существенное влияние на химический состав приподнятого слоя атмосферы. Как можно понять, во время частых разливов нефти концентрация органических аэрозолей резко возрастает и существенно преобладает над аэрозолями другого происхождения.

Морфологическая структура частиц соответствует структуре сульфатных частиц. Значительная доля более крупных частиц ($d > 0,2$ мкм) также имеет морфологическую структуру сульфатных частиц. Следовательно, в воздухе над поверхностью моря происходит интенсивная генерация аэрозольного вещества из газообразных сернистых соединений, включая SO_2 , H_2S и $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Однако газофазное окисление до SO_3 не объясняет имеющиеся экспериментальные данные по распределению размеров аэрозолей серной кислоты и сульфатов, в частности, наличие сульфатных частиц с $d > 0,2$ мкм при концентрациях более 5 см⁻³. Солнечное излучение ускоряет процессы превращения сернистых соединений в сернистый ангидрид, но его недостаточно для объяснения наблюдаемого распределения размеров частиц, поскольку концентрация частиц диаметром менее 0,1 мкм должна быть значительно выше. Послойное определение химического состава таких частиц методом спектроскопии показало, что ядра частиц часто содержат NaCl, что позволяет предположить, что окисление сернистых соединений происходит преимущественно в каплях, содержащих растворенные морские соли. Сульфатные частицы размером 0,3–2 мкм являются продуктами гетерофазных реакций, а частицы с $d < 0,1$ мкм – продуктами газофазных реакций окисления.

диметилсульфид (ДМС); и (ii) антропогенные источники, преимущественно SO₂.

Оба источника характеризуются сильными изменениями во времени и широте. Биогенный вклад обычно оценивается по концентрации метансульфоната (МСА), одного из устойчивых продуктов гидроксильного окисления ДМС (ОН).

Важнейшим источником серосодержащих продуктов в удалённых районах океанической атмосферы является диметилсульфид (ДМС), образующийся в океане в результате биологических процессов и выбрасываемый в атмосферу в виде облачных ядер конденсации (ОКЯ). Численное моделирование подтверждает, что примерно 30–50% ДМС преобразуется в SO₂. Несолевыe сульфаты содержатся преимущественно в супермикронных солевых частицах, составляя 35% ($\pm 10\%$) летом и 58% ($\pm 22\%$) зимой от их массы.

Анализ проб из Мейс-Хед на западном побережье Ирландии показал, что 30% несолевого сульфата летом появляется за счет газофазного превращения выбросов ДМС из океана.

Полевые исследования физико-химических и нуклеационных свойств атмосферных аэрозолей над юго-западным сектором Тихого океана (к югу от Австралии) были начаты в 1995 году [14]. Преобладающим компонентом аэрозолей в регионе является морская соль (90% частиц диаметром более 130 нм и 70% частиц диаметром более 80 нм). 50% частиц диаметром более 160 нм содержат органические компоненты, связанные с морской солью.

Аэрофотометрические измерения водорастворимых ионов над Тихим океаном в Южном полушарии выявили непредсказуемо низкие значения общего ионного состава в тропосфере (2–12 км), несмотря на влияние значительных выбросов от процессов сжигания биомассы, поступающих с запада [15].

Влияние антропогенной деятельности на атмосферу и свойства аэрозолей заметно даже в удалённых океанических районах. На высотах более 3 км наблюдались продукты сгорания биомассы. Около 11–46% сульфатных аэрозолей диаметром более 100 нм содержали сажу, образовавшуюся при сжигании биомассы в Южной Африке [16].

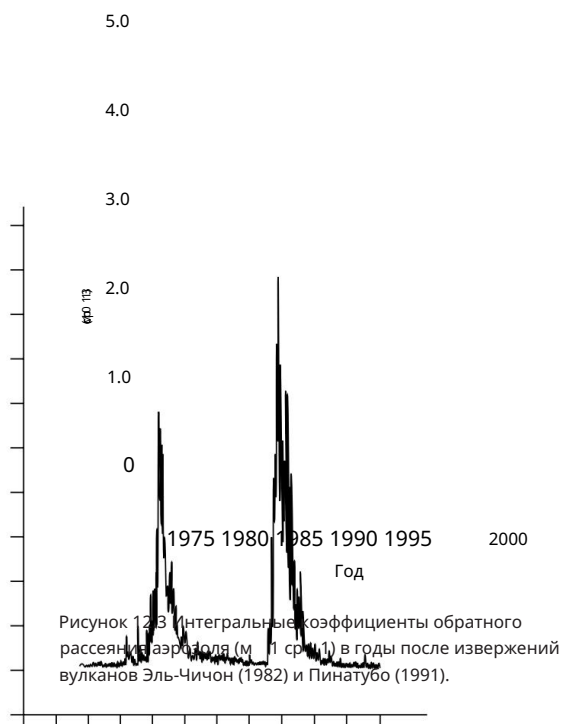
12.2.3

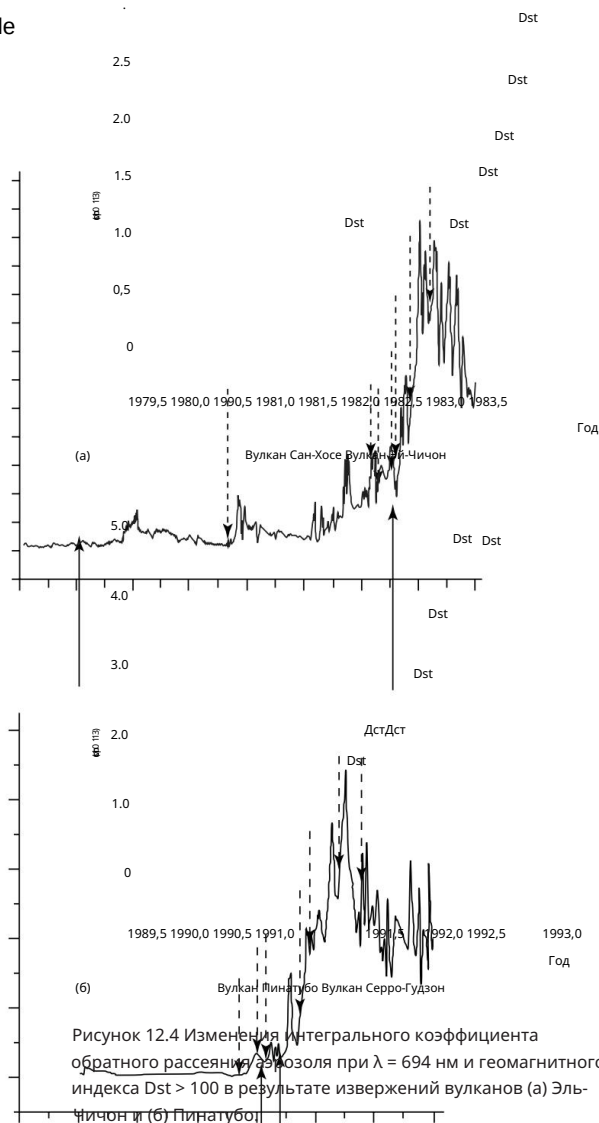
Вулканические аэрозоли

Вулканы, выбрасывающие в атмосферу колоссальные объёмы материалов, являются мощными источниками аэрозолей. Около 800–900 вулканов считаются действующими, и около 20–30 вулканов извергаются ежегодно, выбрасывая в атмосферу около 3×10^9 тонн пепла. Самые мощные извержения пепла, выброшенного в атмосферу, составили: 175 км³ (Тамбора, Индонезия, 1815 г.); 20 км³ (Кракатау, Зондский пролив, Индонезия, 1883 г.); 10 км³ (Санта-Мария, Гватемала, 1902 г.); 21 км³ (Катмай, Аляска, США, 1912 г.); 20 км³ (Серро-Асуль, Чили, 1932 г.); и 0,5 км³ (Эль-Чичон, Мексика, 1982 г.).

продукты извержения остаются в стратосфере более года [17]. Примечательно, что облака газа и пепла поднимаются на огромные высоты (Кракатау до 60 км, Эль-Чичон до 37 км)! Облако, образовавшееся в результате извержения Кракатау, оседало три года. Продукты извержения Эль-Чичона наблюдались в Италии и Японии через шесть месяцев после события и вызвали понижение температуры в Северном полушарии на $0,5^{\circ}\text{C}$ по сравнению с тропосферой в течение нескольких месяцев в 1982 г. в течение трёх лет подряд. Первичные частицы пыли опускаются вниз в зависимости от их размеров и высоты выброса. Диоксид серы и карбонилсульфид вступают в химические и фотохимические реакции с атмосферными газами и аэрозолями, образуя серную кислоту и сульфатные аэрозольные частицы.

Другой причиной длительного существования аэрозолей в верхних слоях атмосферы является последовательное извержение одного или нескольких вулканов после первого. Наиболее сильными вулканическими извержениями современной эпохи были извержения Эль-Чичона (март 1982 г.) и Пинатубо (июнь 1991 г.), произошедшие с разницей во времени в девять лет. Некоторые измерения с помощью лазерной локации (лидар) в Западной Европе показали резкое увеличение аэрозольной составляющей в течение трёх лет после извержений (рисунок 12.3). Детальный анализ вариаций значений интегрального коэффициента обратного рассеяния аэрозоля во время этих извержений показывает высокую всплывающую и геомагнитную активность (индекс геомагнитной бури $\text{Dst} > 100$). Следует отметить, что извержению Эль-Чичона предшествовало извержение вулкана





Активность вулканов Сент-Хеленс (США, май 1980 г.) и Пинатубо сопровождалась извержением вулкана Серро-Гудзон (Чили, август 1991 г.) (рисунок 12.4) [18].

Анализ химического состава извергающегося дыма и пыли показывает, что основными их составляющими являются кремний (60–80%), сульфаты (10–30%), кальциты (3–10%), а также продукты, содержащие алюминий (0–20%) и железо (1–10%).

Механизмы образования аэрозолей из газовой фазы весьма разнообразны. Мониторинг аэрозолей вдоль побережья в районе вулкана Килауэа

Значительное загрязнение атмосферы диоксидом серы и сернистым ангидридом углерода во время извержений может значительно повысить концентрацию серной кислоты и сульфатов в нижней стратосфере. Например, во время эксплозивного извержения вулкана Пинатубо, произошедшего 14–16 июня 1991 года, в стратосферу на высоту 30 км было выброшено около 14–26 Мт газообразного SO_2 , что привело к образованию 30 Мт аэрозоля серной кислоты в течение последующих 35 дней. Облако, образовавшееся в результате извержения вулкана, сместилось на запад и через три недели после извержения полностью окутало Землю. Примерно за две недели облако пересекло экватор и достигло 10° южной широты. В течение первых одного-двух месяцев значительная масса аэрозоля N, таким образом, образовала тропический резервуар аэрозольных веществ под сильным влиянием квазидвухлетних флуктуаций (QTF). Этот резервуар либо устойчив, либо неустойчив в зависимости от фазы QTF (восточной или западной). (Извержение произошло во время восточной фазы и поэтому тропический максимум слоя эруптивных аэрозолей был устойчивым. Лишь через 3–4 месяца аэрозоли начали распространяться в сторону средних широт Южного полушария. Сравнительно быстрое перемещение аэрозолей в сторону средних и высоких широт Северного полушария происходило на высотах ниже 20 км. Через разрывы тропопаузы и посредством гравитационных осадков аэрозоль из стратосферы переносился в тропосферу.

Глобальная масса сульфатных вулканических аэрозолей достигла максимума в октябре 1991 года, а затем в последующие годы уменьшалась экспоненциально [20, 21].

Высокая скорость нуклеации характерна для вулканических аэрозолей в слое, примыкающем к тропопаузе (в нижней части основного вулканического аэрозольного слоя), в течение первого года после извержения. В этот период она значительно выше, чем для сульфатных аэрозолей из наземных источников, однако на второй год после извержения скорости нуклеации становятся сопоставимыми. Вулканические аэрозоли влияют (посредством равномерной нуклеации) на формирование перистых облаков и их глобальную эволюцию. Наблюдается статистически значимая корреляция между вулканической активностью и климатическими характеристиками [12].

Аэрозольные измерения приземного слоя атмосферы проводились в 1974–1981 гг. аэрозольной лабораторией НИИФ СПбГУ вблизи действующих вулканов Камчатки (Толбачик, Ключевской, Горелый, Карымский и Мутновский) и в 1994–1995 гг. в Мексике. Гранулометрический состав частиц определялся с помощью фотоэлектрического счётчика и электронно-микроскопического анализа частиц, собранных каскадным импактором и фильтром (таблица 12.2) [22, 23]. Состав дыма и пыли для различных вулканов показывает, что в них в основном присутствуют кремний (60–80%), сульфаты (30–10%), кальциты (3–10%), а также продукты распада алюминия (0–20%) и железа (1–10%).

Однако при более детальных исследованиях были обнаружены некоторые различия [24].

Некоторые изменения химического состава аэрозольных частиц на разных высотах характерны для вулканических извержений. В мелких частицах наблюдается увеличение концентрации умеренно летучих элементов, включая мышьяк, селен, свинец, кадмий и цинк. С другой стороны, элементы, характерные для

Элемент 29/12/1994 06/01/1995 14/01/1995 21/01/1995 27/01/1995 27-28/01/1995 28/01/1995							
Fe	0,24	0,228	0,72	0,36	0,40	0,40	0,32
Эл	1.04	1.20	1.64	1.36	1.12	1.24	1.60
Са	0,48	0,52	0,84	0,68	0,68	0,72	0,72
С	1.92	340	432	364	180	92	436
П	4	7	21	7	4	6	6.8
Кл	28,8	44	144	100	26,4	52	68
К	0.16	0.20	0.20	0.12	0.32	0.28	0,28
Ти	0,36	0,24	0,48	0,52	0,48	0,48	0,44
Кр	0,72	0,44	3.00	2.16	0,60	1.24	0,76
Мн	0,12	0,22	0,60	0,15	0,27	0,32	0,24
Ни	0,37	0,33	2.24	0,80	0,56	0,92	0,80
Си	8.4	2.08	18.0	3.16	0,96	1.36	2.40
Зп	1.12	0,64	7.2	2.32	1.56	2.64	2.44
Га	0,23	0,19	2.44	1.56	0,52	0,44	1.20
Се	13.6	18.0	104	28	6.4	1,8	44
Бр	10.4	12.4	48	19.8	22.4	12.8	9.2
Рб	0,18	0,22	2.16	1.32	0,48	0,64	1.08
Ср	0,40	0,40	0,44	0,92	0,56	0,68	0,44
У	0,54	1.08	296	3.44	0,72	1,20	3.52
Зп	0,34	0,27	1,52	0,72	0,72	0,72	0,52
рт. ст.	180	260	740	360	180	240	330
Свинец	5,2	7,6	36	13,6	7.2	12,8	11.6

магмы, включая кремний, кальций, скандий, титан, железо, цинк и тория, наблюдаются в более крупных частицах. Это объясняется тем, что Частицы в верхних слоях атмосферы являются продуктами выброшенной магмы и не связаны с разрушенным вершинным конусом вулкана. Кроме того, разные стадии извержения генерируют частицы с различным химическим и элементным составом вулканические вещества.

12.2.4

Аэрозоли на месте – вторичные аэрозоли

Фотохимические и химические реакции в атмосфере ответственны за образование дисперсных наночастиц, так называемых вторичных аэрозолей. Они образуются не только из органических соединений, но и из диоксида серы, сероводород, карбонилсульфид, ДМС, аммиак, оксиды азота и некоторые другие газы, которые реагируют с окислителями, такими как озон и различные радикалы, или с водяным паром и аэрозольными частицами, которые в основном действуют как катализаторы [25].

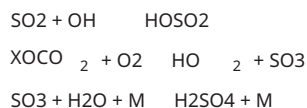
Разложение органических материалов в количестве примерно 108 тонн в год приводит к образованию примерно 4×10^8 тонн аэрозолей, содержащих SO_4^{2-} . Выбросы серосодержащих продуктов из других источников значительно менее значительны [27, 28].

Некоторые оценки возможных источников оксидов азота показывают, что общий годовой объем этих материалов, выбрасываемых в атмосферу, составляет около 4×10^7 тонн. Однако лишь около 10–25% этих газов образуют аэрозольные частицы. Значительная часть этих газов окисляется до кислотных ангидридов, которые растворяются в облачных каплях.

Существует три основных механизма образования атмосферного аэрозоля из газовой фазы, и они будут рассмотрены в следующих трех подразделах.

12.2.4.1 Фотохимическое окисление – гетерогенные реакции Этот процесс происходит над сухими районами Земли в верхнем слое тропосферы [29]. Каждый час в чистом воздухе фотохимически окисляется 0,03% SO_2 . Методология расчета концентрации предшественников аэрозолей, таких как OH , H_2SO_4 и HNO_3 , основана на прямых измерениях газов, метеорологических величин и ультрафиолетового излучения. Теоретические результаты показывают хорошее согласие с наблюдаемыми концентрациями наночастиц, что позволяет оценить вклад тройной нуклеирующей системы H_2SO_4 – NH_3 – H_2O в атмосферные аэрозоли, образующиеся из газовой фазы. Установлено, что он не превышает 50%.

Следующий набор реакций превращения диоксида серы в серную кислоту считается:



Газофазное превращение диоксида серы происходит в ходе реакций с различными радикалами. Концентрация радикалов, в частности, гидроксильного радикала, лимитирует интенсивность процесса образования летучих аэрозолеобразующих соединений (ЛАОС). Основная часть OH образуется в реакциях молекул воды с метастабильным кислородом $\text{O}(^1\text{D})$, источником которого в тропосфере являются преимущественно продукты фотолиза озона:



Стационарные концентрации метастабильного кислорода и гидроксильного радикала были рассчитаны по модели, предложенной Исидоровым [30]. Было обнаружено, что концентрации $\text{O}(^1\text{D})$, OH , H_2SO_4 и HNO_3 очень близки к концентрациям, наблюдаемым в атмосфере в натуральных экспериментах.

Что касается азотной кислоты, то она участвует в процессах гетерогенной конденсации вместе с некоторыми летучими органическими соединениями (ЛОС), а не в

должно быть порядка 10^{16} – 10^{18} см⁻³, что выходит за рамки любых реалистичных значений в атмосфере Земли.

12.2.4.2 Каталитическое окисление в присутствии тяжёлых металлов.

Скорость этой реакции сильно зависит от наличия подходящих катализаторов (ионов тяжёлых металлов) и благоприятных значений pH и может быть достаточно высокой в загрязнённом воздухе. Реакция протекает как в сухом воздухе, так и в каплях облаков.

12.2.4.3 Реакция аммиака с диоксидом серы в присутствии капель воды (реакция облачных капель)

Скорость образования сульфатных частиц в реакции SO_2 – NH_3 зависит от подачи NH_3 , что обеспечивает повышенные значения pH и создаёт благоприятные условия для протекания реакции. Механизм образования сульфата аммония эффективен только в присутствии жидкой воды, то есть в областях облаков и туманов. Частицы сульфата аммония могут сохраняться в воздухе и после испарения воды. Первичные зародыши сульфата аммония имеют радиус около 30 нм и превращаются в капли размером 1 мкм.

12.2.5

Биогенные малые газовые соединения и аэрозоли

Органические материалы в атмосфере, которые либо выбрасываются с поверхности Земли (процессы горения и рассеивания), либо производятся непосредственно в атмосфере в результате газозависимых реакций окисления ЛОС, являются важными компонентами атмосферных аэрозолей.

Основным источником органических веществ, частично трансформирующихся в аэрозольные частицы, является растительность. По данным Вента [31], в атмосферу ежегодно выбрасывается 108 тонн терпеновых продуктов и окисленных углеводородов, что создаёт естественный аэрозольный фон около 3–6 мкг/м³. В районах с высокой концентрацией NO_x быстрые реакции ЛОС с озоном и радикалами HO и NO_3 вносят заметный вклад в образование органических аэрозолей, что существенно влияет на перенос излучения в атмосфере.

На первых стадиях окисления ЛОС в тропосфере конденсация малолетучих продуктов приводит к образованию вторичных органических аэрозолей (ВОА). Основными предшественниками ВОА, вероятно, являются моно- и сесквитерпены, а также ароматические соединения. Наиболее часто в атмосфере монотерпеновые углеводороды встречаются в виде α - и β -терпенов, лимонена и сабинена. Вклад биогенных ЛОС в образование тропосферных аэрозолей существенно зависит от климата, типа растительности и других факторов.

Рассмотрение процессов с участием органических газов затруднено из-за отсутствия достоверной информации о скоростях выделения и адекватной информации о кинетике реакций. Для надёжного теоретического описания

(ii) единая молекула; и (iii) единая структура химических процессов (ЕСХП). Последние два подхода наиболее популярны благодаря своей более высокой надежности. USCP считается наиболее привлекательным подходом, поскольку обеспечивает участие минимального числа SGC и реакций. Кроме того, новая объединённая модель, названная механизмом углеродных связей-Завери (CBM-Z), основанная на ранее разработанном методе расчёта межмолекулярных углеродных продуктов (CBM-IV), позволила реализовать численное моделирование в широком диапазоне временных масштабов [32]. Чтобы получить информацию об образовании аэрозолей из 14 ЛОС, Гриффин и коллеги [32] провели эксперименты в открытых камерах «смога». Они показали, что при концентрации органического вещества 5–40 мкг/м³ образующаяся аэрозольная составляющая варьировалась в пределах: 17–67% для сесквитерпенов, 2–23% для циклических диенов, 2–15% для бициклических алкенов и 2–6% в случае ациклического триена оцимена. Эксперименты с бициклическими алкенами (α -пиненом, β -пиненом, 3-кареном и сабиненом) проводились в темноте. Окисление осуществлялось либо озоном, либо радикалами NO₃. Исключительно интенсивное образование аэрозолей из β -пинена, сабинена и 3-карена было продемонстрировано в случае участия радикалов NO₃.

Органические соединения в атмосфере за полярным кругом играют важную роль трассеров дальнего переноса и определяют химический состав атмосферы и снежного покрова. В таблице 12.3 представлены результаты наблюдений за химическим составом арктических аэрозолей в Алерте (Канада) в феврале–июне 1991 года. Как видно, содержание углерода варьируется от 2,4% до 11%.

Содержание органических соединений в водорастворимых аэрозолях не превышает 20%. Концентрация аэрозолей двухосновных кислот коррелирует с концентрацией озоноразрушающих аэрозолей Br и I. Отдельные наблюдения показали наличие в арктических аэрозолях липидов, в том числе n-алканов (C₁₈–C₃₂), полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), n-спиртов (C₁₃–C₃₀), жирных кислот (C₇–C₃) и α , ω -дикарбоновых кислот с длинными цепями (C₆–C₂₆). Эти данные подтверждают корреляцию между природными и антропогенными источниками аэрозольных органических веществ.

Химический анализ проб снега показал, что основными естественными источниками лёгких карбоновых кислот являются биогенные выбросы растительности и окисление углеводородных продуктов в атмосфере. На химический состав снега существенное влияние оказывают извержения вулканов и лесные пожары. Данные наблюдений свидетельствуют о широком распространении органических аэрозолей в атмосфере над океаном и сушей. Около 10–20% органического аэрозоля содержат ядра конденсации облаков [33]. Органическое вещество также составляет значительную часть аэрозолей морской соли (около 10%).

Модель химического состава органических аэрозолей в атмосфере предполагает, что частицы содержат жидкие ядра, покрытые гидрофобным органическим монослоем веществ биогенного происхождения. Любые изменения в органическом поверхностном слое обусловлены взаимодействием с атмосферными радикалами, которые превращают инертную гидрофобную плёнку в химически и оптически активный гидрофильный слой, влияющий на радиационный баланс и вызывающий изменения климата [34].

	Диапазон	Среднее значение
Аэрозоли, общая концентрация (нг/м3)	2500–9100	5200
Общий углерод, Тс (нг/м3)	88–639	359
Общий азот, TN (нг/м3)	16–154	86
Соотношение веса, TC/TN	2.4–7.1	4.5
TC/атмосфера (%)	2.4–11.1	6.8
TN/атмосфера (%)	0.48–2.4	1.6
Водорастворимый органический углерод, WSOC (нг/м3)	47–300	186
WSOC/TC (%)	30–72	53
WSOC/атмосфера (%)	1.2–5.5	3.4
Дикарбоновые кислоты, C2 –C11 (нг/м3)	7.4–84.5	36.6
Кетоновые кислоты, C2 –C6 (нг/м3)	0.76–8.9	3.7
α-Дикарбокси, C2 –C3 (нг/м3)	0.05–2.8	0.88
Двухосновные кислоты, C/TC (%)	1.5–9.1	3.8
Кетоновые кислоты, C/TC (%)	0.18–0.78	0.34
α-Дикарбоксил, C/TC (%) n-	0.019–0.17	0.073
алканы, C18 –C35 (нг/м3)	0.15–2.7	0.85
Пероксиацетилнитрат, ПАН (нг/м3) n-	0.0002–0.85	0.11
Спирты (нг/м3)	0.24–0.95	0.50
Жирные кислоты, C7 –C32 (нг/м3)	1.3–6.5	3.2
Длинноцепочечные двухосновные кислоты, C22 –C26 (нг/м3)	0.074–0.56	0.27

«Переработка» органических аэрозолей в атмосфере приводит к переносу небольшие органические фрагменты в тропосферу, где они играют важную роль в Однородный химический состав атмосферы. Слой покрытия на частице поверхность состоит из веществ, поступающих естественным образом с поверхности Земли или из процессы сжигания биомассы.

Значительный вклад в атмосферные аэрозоли вносит растительность. пожаров, которые в средних и высоких широтах достигают около 4%, а в отдельные годы 12%, от общей массы аэрозоля и содержит 9% и 20% черного углерода (ЧУ) и твердые органические вещества (ПОМ), соответственно. Например, пожары в бореальных лесах производят 20–598 Гг/год (БК) и 0,37–11,8 Тг/год (ВОМ), а также травяные пожары в Монголия производит 62 Гг/год (БК) и 0,4 Тг/год (ВОМ).

Неполное сгорание часто встречается в реальных условиях из-за стехиометрически недостаточного количества кислорода в зоне горения. Это также может происходить из-за переноса реагентов в более холодные регионы, где происходит резкое замедление может наблюдаться реакция горения или даже ее полная остановка («гашение» явление) [35].

Некоторые исследования органических аэрозолей в приземном слое атмосферы Евразии вдоль Транссибирской магистрали на расстоянии нескольких тысяч километров проводятся с 1995 года (проект «Тройка»). Суточные вариации аэрозоля и

Было показано, что максимальный поток CH_4 из почв в засушливых районах Восточной Сибири достигал 70 ± 35 мкмоль/ м^2 ч. Хотя выбросы CH_4 из тундры в диапазоне широт $67-77^\circ$ с.ш. аналогичны тем, которые наблюдаются на значительно более низких широтах, вклад N значителен в бореальные водно-болотные угодья Сибири в широтном диапазоне $50-60^\circ$ к глобальному количеству метана.

12.3

Временная и пространственная структура атмосферных аэрозолей

12.3.1

Аэрозоли в тропосфере

Состав атмосферных аэрозолей для ряда регионов бывшего Советского Союза показан в таблице 12.4, где приведены данные, полученные путем усреднения экспериментальных результатов, существующих для каждого из регионов [37]. Наименьшие концентрации элементов наблюдались в Уральском регионе, Западной Сибири и Восточной Сибири, где наблюдается близкий тренд на уровне суммарных уровней 13,5, 13,3 и 14,2 мкг/ м^3 соответственно. Наибольшие значения наблюдались в регионах Центральной Азии: Таджикистан 31,8 мкг/ м^3 и Киргизия 28,2 мкг/ м^3 . Неожиданно высокая концентрация аэрозолей была обнаружена в районе Камчатки - 22 мкг/ м^3 . Различия между регионами более существенно для группы терригенных элементов, достигая значения 5 для Киргизии/Дальнего Востока.

12.3.1.1 Терригенные элементы

Доля терригенных элементов увеличивается от европейской части Российской Федерации к Казахстану, а затем имеет тенденцию к снижению (таблица 12.5). В Центрально-Азиатском регионе концентрация терригенных элементов существенно изменяется, достигая максимума в Туркменистане (40%). От Западной Сибири к Дальневосточному региону доля терригенных элементов монотонно уменьшается, достигая минимума 9,9% на Дальнем Востоке. На Камчатке наблюдается почти двукратное увеличение относительного содержания терригенных элементов по сравнению с Дальним Востоком.

12.3.1.2 Группа ионов Эта

группа в Таблице 12.5 по всем регионам вносит наибольший вклад в общую массу аэрозоля. Ее доля в аэрозоле минимальна в Киргизии (56,2%) и максимальна в Дальневосточном регионе (89%) и на Камчатке (80,5%). Состав аэрозолей из разных источников существенно меняется. Континентальные источники вносят элементы из литосферы с относительным содержанием, примерно соответствующим их концентрациям в земной коре. Однако это предположение справедливо не для всех элементов. Так, например, содержание кремния в аэрозоле варьируется от 3% на Камчатке до почти 27% в Казахстане. Более того, содержание 26,7% в аэрозолях Казахстана практически равно концентрации кремния в

www.gdallpapers.org

Средний											
Вещество	Россия			Туркменистан			Узбекистан			Казахстан	
	Барысский	Урал	Россия	Туркменистан	Урал	Россия	Узбекистан	Казахстан	Сибирь	Восточная Сибирь	Дальневосточный
Св	19.65	15.24		26.7	6.01		7.29	20.96	19.71	16.63	3.2
Эп	4.37	4.71		5.32	3.51		13.18	6.96	5.71	1.9	3.06
Фе	2.5	5.42		2.3	0.54		1.37	3.01	2.54	1.51	0.83
Мг	0.81	5.26		1.35	12.68		15.77	0.48	0.98	1.47	1.13
Са		1.32		1.64	0.96		2.39	4.98	1.16	0.63	0.4
Сu	0.43	0.47		0.43	0.93		0.54	0.75	0.88	0.27	0.41
Ба	-	-		0.63	-		-	-	-	-	0.3
В	0.33	0.41		-	-		-	-	0.39	-	-
Тл	0.16	0.69		0.06	0.07		0.16	0.08	0.25	0.2	0.12
Мн	0.08	0.81		0.14	0.09		0.35	0.08	0.09	0.11	0.09
Кр	0.24	0.44		0.32	0.04		0.85	0.43	0.26	0.27	0.09
Мо	0.12	0.02		0.02	0.02		0.03	-	0.03	0.07	-
Аг	0.01	0.1		-	-		-	0.02	0.03	-	-
Ни	0.37	0.36		0.08	0.08		0.02	0.04	0.13	0.05	0.1
Зп	0.15	0.37		0.25	0.17		0.27	0.5	0.34	0.39	0.1
Зп	0.13	0.36		0.13	11.7		0.29	0.73	0.25	-	0.3
В	0.05	0.08		0.02	-		-	-	0.51	3.05	-
В		-		0.16	0.02		0.17	-	0.04	0.02	0.01
Ne3	25.1			17.26	12.77		8.83	31.08	34.17	0.01	-
Ha	4.3	5.297		2.28	3.29		3.99	0.22	5715	9.84	4.1
Ka	21.75	20.8		22.01	14.88		12.9	6.12	12.95	28.53	1.1
SO4	2.22	7.65		3.02	2.16		0.85	-	4.98	1.41	1.0
K	0.63	0.23		0.21	0.92		2.24	0.32	0.85	1.02	0.54
Br	6.96			10.07	18.81		19.89	8.73	16.4	20.34	62.4
NH4	7.95	3.66		5.51	10.35		4.46	6.67	9.3	7.23	7.8

Камчатка, Узбекистан, Туркменистан и Таджикистан.

Количественно отклонение содержания элемента в аэрозоле от его содержание в земной коре оценивается с помощью коэффициента обогащения концепция:

$$KX = \frac{(X/Fe)_{aer}}{(X/Fe)_{Эк}}$$

Здесь KX — коэффициент обогащения элемента X; а также (X/Fe)_{aer} и (X/Fe)_{Ec} представляют собой соотношения концентраций элемента X и Fe в аэрозолях и в атмосфере Земли.

Кора, соответственно. Алюминий часто используется в качестве базового элемента в расчётах. Терригенные элементы имеют значения коэффициентов обогащения, близкие к 1. Значения KX 10 может быть вызвано существенным влиянием некоторых других источников, в том числе антропогенного и океанического происхождения. Также наблюдаются повышенные значения коэффициента обогащения. может существенно влиять на преобразование аэрозолей в атмосфере, фракционирование и удаление частиц из атмосферы. Для элементы Si, Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Mn, Cr и Zn, коэффициенты обогащения близки до 1, и обычно не превышающие 10, указывают на их природное происхождение. Однако железо, Кальций и хром являются исключениями в их вкладе в аэрозоли в Камчатский край, где их коэффициенты обогащения достигают 39,2, 18,4 и 17,6, соответственно.

Также можно выделить те элементы, концентрации которых изменяются синхронно в пространстве или во времени. В таблице 12.6 показаны основные элементы присутствует в атмосферных аэрозолях вместе с рядом других элементов, концентрация которых статистически достоверно коррелирует. Например, железо имеет значительное корреляция с тремя элементами: Ca, Ag и Ti, и с четырьмя ионами: K⁺, Cl⁻, Br⁻, и Na⁺. Наибольший коэффициент парной корреляции для железа наблюдается с Ион калия, 0,9452, что соответствует уровню значимости 0,995. Широтное изменение концентрации калия в целом соответствует изменению концентрации железа, с единственным расхождением, наблюдаемым в области от Казахстана до Восточной Сибири, где концентрация калия увеличивается быстрее.

Кальций имеет почти идентичную корреляцию в широтном изменении с железом. (r = 0,9048) и титана (r = 0,8992). Наименьшая концентрация кальция

Таблица 12.6 Количество концентрационных корреляций для элементов.

Fe	Эл	Ag	K	Ca	Ti
7 66 6				5	5
Кл	Си	№3	Br	Cu	Mn
5 44 4				3	3
Zn	B	Ha	Mo	NH4	Mg
3 33 2				2	1
Kp	свободно	B	SO4	Ни	
1 11 1				0	

Коэффициент корреляции железа с ионом натрия равен 0,6974. Наибольшие значения концентрации ионов натрия наблюдаются в аэрозолях европейской части Российской Федерации и Камчатки. Это объясняется тем, что натрий традиционно имеет морское происхождение, и количество морских воздушных масс, проходящих через эти регионы, наибольшее по сравнению с другими регионами бывшего Советского Союза. Минимальные концентрации натрия наблюдаются в Казахстане и Восточной Сибири.

Широтные изменения концентрации ионов хлора от европейской части Российской Федерации до Камчатки противоположны по сравнению с железом.

Коэффициент корреляции между ними равен 0,7832. Примечательно, что аналогичная закономерность наблюдается и в паре натрий-хлор. Наименьшие значения концентрации хлоридов зафиксированы на Камчатке, где их абсолютное содержание значительно ниже, чем в других регионах.

Концентрация алюминия в широтном направлении имеет положительную корреляцию с медью, кремнием, ванадием, нитрат-ионом и бромид-ионом, а также отрицательную – с цинком и катионом калия. Концентрации алюминия во всех этих случаях близки и находятся в интервале 0,6–1 мкг/м³.

В Восточной Сибири концентрация алюминия составляет около 0,27 мкг/м³, а на Камчатке – около 0,13 мкг/м³ (абсолютный минимум концентрации алюминия наблюдается на Камчатке). Наличие корреляции алюминия с кремнием в широтном направлении объясняется тем, что они являются наиболее распространёнными в природе терригенными элементами. Объяснить корреляцию алюминия и меди исключительно природным происхождением этих элементов затруднительно.

Медь, в отличие от алюминия, в больших количествах присутствует в атмосфере в составе аэрозольных частиц антропогенного происхождения.

Также наблюдается высокая корреляция алюминия с ионом. Более того, последний хорошо коррелирует с кремнием в NO₃ в широтном направлении.

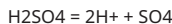
Повышенные концентрации серебра зарегистрированы в Уральском регионе и на Камчатке. Отмечено, что концентрации серебра в атмосферных аэрозолях близки по величине в Казахстане и Западной Сибири. Однако их значения примерно в 10 раз ниже, чем на Урале и Камчатке. Наименьшее содержание серебра наблюдается в аэрозолях Восточной Сибири. Абсолютная концентрация серебра во всем широтном направлении в 100 раз ниже концентрации коррелирующих с серебром терригенных элементов – железа и кальция. Серебро составляет всего 10–5% от общей массы атмосферных аэрозолей.

Марганец в широтном направлении коррелирует с ванадием, сульфат-анионами и катионом аммония. Связь марганца с ионами слабая. Концентрация марганца увеличивается в Уральском регионе почти в 10 раз. В остальных районах концентрации марганца близки.

Образование сульфат-ионов в атмосфере происходит по следующему механизму: диоксид серы SO₂ растворяется в атмосферной воде, образуя сернистую кислоту:



Серная кислота является сильным электролитом, поэтому в разбавленном водном растворе она диссоциирует:



Сульфат-ион реагирует с катионами металлов, например, марганца, и катионом аммония. В первом случае образуются сульфаты металлов, а во втором – сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Этот механизм образования объясняет быстрое увеличение концентрации марганца в аэрозолях в Уральском регионе, где имеются все необходимые условия для образования сульфата марганца в атмосфере: наличие марганца в значительных количествах, антропогенные выбросы диоксида серы и достаточное количество атмосферной влаги.

Описанный выше механизм сульфатообразования не единственный, объясняющий наличие сульфатов в аэрозольных частицах. Сульфаты широко распространены в природе. Наиболее распространены сульфат натрия (Na_2SO_4), сульфат калия (K_2SO_4), сульфат магния (MgSO_4), содержащийся в морской воде, и сульфат кальция (CaSO_4), встречающийся в природе в гипсе. Таким образом, атмосферные сульфаты могли образовываться непосредственно в атмосфере, а также иметь континентальное и морское происхождение. В широтном направлении концентрация сульфатов имеет два максимума, наблюдающихся на Урале и в Западной Сибири. Вероятнее всего, это связано с антропогенным выбросом диоксида серы от металлургических заводов, которые часто встречаются в этих регионах. В восточном направлении концентрация сульфатов монотонно уменьшается.

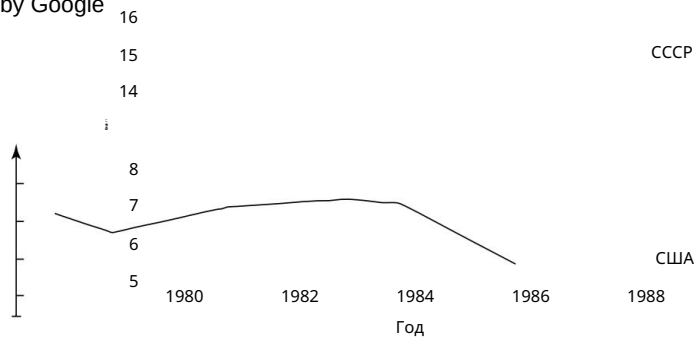
Аммоний (NH_4^+) плохо коррелирует с сульфатами. Однако в широтном направлении наблюдается его корреляция с марганцем и нитрат-ионом NO_3^- . Вероятнее всего, эти два иона представляют собой нитрат аммония NH_4NO_3 , образующийся при реакции аммиака NH_3 (обычно присутствующего в атмосфере) с водой, что приводит к образованию ионов аммония и оксидов азота. Наименьшие концентрации ионов аммония, как и нитрат-ионов, наблюдаются в Уральском регионе, а наибольшие – в европейской части Российской Федерации и на Камчатке.

Элементы и ионы, входящие в состав атмосферных аэрозолей, образуют различные группы, коррелирующие между собой в широтном направлении. Наибольшее число таких корреляций имеют элементы терригенного происхождения, а также ионы калия, хлора и нитратов.

Валовое содержание терригенных элементов по существу отражает физико-географические особенности регионов. Валовое содержание микроэлементов и ионов, напротив, не обладает такой характеристикой, что, возможно, объясняется их значительным рассеянием в атмосфере.

Наибольший вклад в относительный химический состав аэрозоля вносит группа ионов. Элементный состав аэрозолей и абсолютное содержание элементов и ионов имеют максимальное разнообразие в регионах Центральной Азии.

Анализ данных об аэрозольном загрязнении за период с 1980 по 1990 год выявляет чёткую тенденцию к снижению содержания аэрозолей в этот период. Рисунок 12.5 суммирует данные.



Данные, опубликованные в различных источниках, об общей концентрации взвешенных веществ в бывшем СССР и США. На рисунке 12.6 показаны общие уровни атмосферных аэрозолей в различных городах на территории бывшего СССР. Некоторое снижение концентрации аэрозолей наблюдалось также в Калькутте, Афинах, Мадриде и Милане. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что снижение концентрации аэрозолей происходит не за счёт уменьшения количества частиц антропогенного происхождения, поскольку их выбросы в атмосферу не уменьшились в 1980-х годах. Вместо этого можно предположить, что некоторая часть фоновых аэрозолей

Вероятно, наблюдаемое снижение концентрации аэрозоля в нижних слоях атмосферы вызвано естественными процессами, а период колебаний близок к известному 11-летнему циклу.

Тренд концентрации аэрозоля в середине 1980-х годов мог быть обусловлен циркуляционными процессами, в частности, увеличением частоты и интенсивности западной зональной циркуляции при одновременном увеличении частоты меридиональной циркуляции без существенного изменения ее интенсивности. Это явление подтверждается и увеличением индекса Блиновой, который представляет собой отношение линейной скорости воздуха вдоль широтного направления к расстоянию до оси Земли. В 1984–1989 гг. этот индекс вырос с 34 до 42, то есть интенсивность зональной циркуляции в этот период возросла. Увеличение интенсивности западного зонального потока над Уралом могло сформировать высотный барический гребень, играющий блокирующую роль в атмосферных движениях. В результате воздушные массы из Северного Ледовитого океана начинают двигаться по ультраполярным траекториям в сторону Урала. Увеличение интенсивности западной зональной циркуляции сопровождалось учащением блокирующих процессов в Уральском регионе, которое увеличилось с 16% в 1983 г. до 30% в 1988 г. На этом основании можно сделать вывод, что поведение концентрации аэрозолей характеризуется двумя одновременно действующими процессами: (i) увеличением периодичности поступления умеренных воздушных масс из Атлантического океана по зональным траекториям; и (ii) изменением траекторий арктических воздушных масс под действием блокад, приводящим к их перемещению в Западную Сибирь из Карского моря не через европейскую часть России, а по ультраполярным (меридиональным) траекториям, обеспечивающим большую чистоту воздуха.

Аналогичный вывод можно сделать и на основе анализа химического состава аэрозолей. Концентрации NH_4^+ и Na^+ морского происхождения в аэрозольной массе существенно возросли за рассматриваемый период (рисунок 12.7). Кроме того, увеличение содержания этих компонентов исключает возможность их антропогенного происхождения.



Прямые измерения аэрозолей в стратосфере с помощью аэростатических импакторов были начаты в конце 1950-х годов группой Юнге по аэрозолям [38]. В последующие годы аппаратура динамично развивалась несколькими исследовательскими группами. В 1960-х годах был создан аэростатический фотоэлектрический счётчик с двумя диапазонами размеров: $r > 0,15$ и $0,25$ мкм [39]. С помощью этого счётчика был получен значительный объём данных о вертикальной структуре аэрозолей на высотах до 30–35 км для различных климатических регионов. Принцип действия импактора основан на осаждении частиц на непрерывно движущуюся подложку, расположенную вблизи специально сконструированного сопла, способного создавать дозвуковую скорость для пробы воздуха, проходящей через прибор. Положение частицы на подложке определяет высоту отбора пробы, поскольку связано с продолжительностью подъёма оборудования, несущего аэростат. Точность определения высоты отбора проб составляет ± 200 м, что обусловлено, главным образом, конечной шириной сопла, отклонением частицы от центра струи и точностью радиолокационного отслеживания времени полета аэростата. Погрешности определения концентрации частиц зависят главным образом от размера частиц и высоты забора пробы воздуха. Параллельные измерения с использованием других приборов (фотоэлектрического счётчика, нефелометра и т.д.) значительно повышают качество и надёжность данных.

С 1987 года для аэростатических измерений в основном используется двухступенчатый импактор. Первая ступень служит для осаждения крупных частиц, а также для защиты подложки второй ступени от загрязнения при резкой посадке носителя оборудования (аэростата). В результате этого во многих случаях данные, полученные первой ступенью прибора, не учитываются из-за низкой надёжности. После тщательного отбора и многочисленных экспериментов наиболее подходящим материалом для подложки был выбран поливинилформальдегид (формвар). Он устойчив к химически активным веществам, содержащимся в атмосферных аэрозолях, обладает сильными адгезионными свойствами и достаточной механической прочностью.

В 1975 году на базе Центральной аэрологической обсерватории близ г. Рильска (СССР) и летом 1976 года в районе г. Ларами (США) были проведены крупномасштабные аэростатические измерения атмосферных аэрозолей. Вертикальные профили атмосферных аэрозолей были получены с помощью фильтровой ловушки, импактора (СССР) и оптического счётчика частиц (США). Возможное влияние аэрозолей на проникновение длинноволновой радиации исследовалось актинометрическим зондированием атмосферы с учётом вертикального распределения озона и других активных газовых компонентов атмосферы. Эти исследования были продолжены в 1978 году и в по

Измерения частиц с радиусом $r > 0,2$ и $0,25$ мкм с помощью импактора и частиц с радиусом $r > 0,15$ и $0,25$ мкм с помощью пылевого фотоэлектрического зонда продемонстрировали хорошее совпадение результатов, полученных в тропосфере. Расхождение было несколько больше на больших высотах, а именно в нижней стратосфере. Оба метода позволили зарегистрировать слой Юнге на высотах от 17 до 22 км. Фоновое содержание стратосферных аэрозольных частиц в слое Юнге составило

максимальная концентрация должна быть достигнута после тропопаузы.

Концентрация аэрозолей в нижней стратосфере характеризуется максимальными магнитудами и слоистой тонкой структурой вертикального распределения. Наличие постоянного и длительного аэрозольного слоя в стратосфере было подтверждено как для восточного, так и для западного полушарий планеты. Одновременные измерения ядер конденсации и аэрозолей показали, что концентрация ядер в стратосфере минимальна и сравнима с концентрацией частиц с радиусом более 0,15 мкм. Относительная влажность воздуха, изменение и наличие ядер конденсации приводят к образованию обоих Конденсация и коагуляция стратосферных аэрозолей. Содержание стратосферных аэрозолей имеет сезонные и широтные колебания, которые во многих случаях связаны с Циркуляцией атмосферы и вулканической активностью. Это предположение подтверждается сопоставимыми концентрациями аэрозолей на Северном и Южном полюсах.

Распределение размеров стратосферных аэрозолей в диапазоне от 0,2 до 2,5 мкм описывается широко используемой формулой Юнге [22] с показателем степени 3,5–4,0, что является относительно постоянным значением. Некоторые тесты показали наличие примерно 0,3 мкг/м³ Са и 0,001 мкг/м³ Мп. Тщательный анализ ударника Тесты показали, что большинство частиц представляют собой либо капли серной кислоты, либо сульфата, в зависимости от временного интервала между ближайшими извержениями вулканов. Большинство результатов, характеризующих структуру и микрофизические характеристики атмосферных аэрозолей, получены путем электронно-микроскопического анализа Испытания на ударную нагрузку. Формваровая пленка, используемая в качестве субстрата для сбора, позволяет Наблюдение за частицами диаметром до 5 нм. В диапазоне размеров ниже 0,2 мкм существует большая неопределенность в эффективности захвата частиц на подложке, особенно для высот ниже 10 км: результаты могут быть Существенно занижены (в 2–3 раза). Распределение частиц по размерам определялся путем подсчета частиц, визуализированных под микроскопом. Размер частиц определялся как средний диаметр проекции без учета Учитывается возможное разжижение частиц, что может привести к завышению фактического размера частиц примерно на 20%. Морфологический анализ позволяет сделать следующие выводы: типы определяемых частиц: частицы из органических веществ, серной кислоты и сульфатные частицы, агломераты мелких частиц и фракталы сажи (таблица 12.7). Он также может определять частицы смешанного происхождения: однородные сферические частицы плотных веществ (высокотемпературных конденсатов, например, микрометеоритов) и кристаллов, образующихся в атмосферных реакциях (in situ). Химические и Элементный анализ обычно проводится методами масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии, нейтронной активации и рентгенофлуоресценции. Образцы обычно получают в трёх диапазонах высот: 4–10, 10–15 и выше 15 км. Высота тропопаузы оказывает существенное влияние на вертикальный профиль аэрозоля Концентрация. Аэрозольные слои в тропопаузе формируются в результате обменных процессов на границе тропопаузы и в значительной степени обусловлены вулканической деятельностью.

активность.

Имеющиеся данные позволяют предположить, что оптически активные аэрозольные слои, аналогично облака имеют радиационно-активные пограничные слои, где происходит приток лучистого тепла

Тип аэрозоля	Весовая часть	
	<2 мкм	2–10 мкм
Органические аэрозоли	26 ± 7	18 ± 9
Элемент углерод	3,2 ± 1,2	<1,0
Сульфаты	17 ± 4	11 ± 11
Аммоний	10 ± 2	36 ± 12
Нитраты	25 ± 6	0,3 ± 0,1
Морская соль	1,5 ± 1,3	0,1 ± 0,3
Земля	3,2 ± 1,8	32 ± 11
Мелкие элементы	0,3 ± 0,1	10 ± 7
Дым	0,4 ± 0,2	5,7 ± 3,8
Общий	86 ± 4	113 ± 50

меняет знак. Оптические свойства и микроструктура аэрозолей существенно влияют на состояние атмосферной радиации и ее колебания в глобальном масштабе может привести к заметным изменениям климата.

Изменения температуры в результате воздействия коротких и длинных волн

радиация максимальна в пограничном слое атмосферы и уменьшается с

Увеличение высоты. Наличие крупных аэрозольных слоёв в атмосфере.

(некоторые типы аэрозольного слоя Сахары или промышленного аэрозоля) приводят к радиационному нагреву на уровне 0,4

С/ч и уменьшение охлаждения Земли длинноволновой радиацией.

Наличие стратосферных аэрозолей и термической стратификации приводит к радиации нагрев на 0,1

С/ч в слое 50–100 мбар.

Вертикальные профили концентрации аэрозоля, полученные в городе Апатиты с помощью

Двухступенчатый импактор (SRIPh LSU) представлен на рисунке 12.8. Для частиц более 0,3 мкм, не наблюдалось влияния стратосферного аэрозольного слоя (выше 10 км). Такое влияние слабо проявляется в диапазоне высот 15,8–18,1 км.

и гораздо сильнее проявляется на высотах выше 23,8 км. Напротив, для меньших

В частицах были выявлены отчетливо выраженные слои. При этом при $d > 0,01$ и

0,1 мкм, сценарии заметно различаются. Наличие двух слоёв с

Повышенные концентрации аэрозолей достоверно наблюдались в полярной стратосфере

на высотах 14–16 км и 20–21 км. Данные анализа с помощью электронного микроскопа показали,

определенные тенденции в изменении как распределения размеров, так и морфологической структуры

аэрозольных частиц по высоте. Анализ этих данных свидетельствует, что в

В арктической стратосфере количество частиц с диаметром менее 0,1 мкм составляет

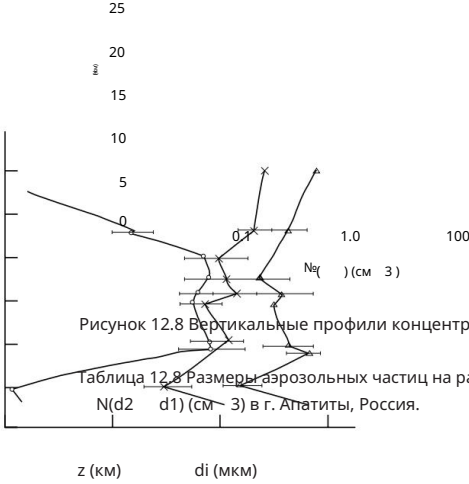
значительно меньше по сравнению со средними широтами. Количество частиц уменьшается.

с увеличением размера частиц (таблица 12.8). Значительно большее количество частиц

В нижней стратосфере наблюдались частицы, представляющие все диапазоны размеров. На высотах

выше 24 км, вклад мельчайших измеренных частиц (с размерами ниже

0,03 мкм) к общему содержанию аэрозоля уменьшалось с увеличением высоты. Очевидно,



z (км)	d_i (мкм)						
		<0,015	0,015–0,03	0,03–0,05	0,05–0,07	0,07–0,10	0,10–0,15
5–10			17 ± 2			3 ± 1	2 ± 1
15–20		46 ± 5	22 ± 3	9 ± 2	$4 \pm 1,5$	3 ± 1	3 ± 1
24–30		$0,2 \pm 0,1$	$1 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,8$	$2,5 \pm 1,5$	$3 \pm 1,5$	4 ± 2
		0,15–0,20	0,20–0,30	0,3–0,5	0,5–0,7	0,7–1,0	>1,0
5–10		2 ± 1	2 ± 1	$1 \pm 0,7$	$1 \pm 0,7$	$0,1 \pm 0,07$	$0,1 \pm 0,07$
15–20		$1 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,3$		$0,5 \pm 0,3$		
24–30		2 ± 1	$1,0 \pm 0,7$		$1,5 \pm 0,8$		

Это можно объяснить отсутствием источников производства частиц в этих
Размеры. Диапазон размеров частиц 0,05–0,15 мкм представлен максимальным
Концентрация во всем диапазоне взвешенных веществ. Это явление
можно объяснить их длительной жизнью в стратосфере, что приводит к образованию частиц
конденсационный и коагуляционный рост, позволяющий им достигать этого диапазона размеров.

Тенденции изменения морфологической структуры аэрозольных частиц с высотой
отчетливо видны. В целом, относительно крупные частицы минерального происхождения,
Более мелкие конгломераты частиц и органические частицы часто наблюдаются в
тропосфере. Частицы серной кислоты встречаются на этих высотах гораздо реже.
Примерно 10% этих аэрозолей можно интерпретировать как частицы сажи.
Вклад кислых частиц увеличивается с высотой, достигая 50–60% от общего количества
Концентрация на высоте 9–10 км. По сути, как видно под микроскопом,
Это сферические жидкие частицы с погруженными в них мелкими твердыми включениями.
Интересно, что на этой высоте даже агломераты твердых частиц содержат серную кислоту, которая
присутствует между твердыми компонентами.

Machine Translated by Google

очень низкая концентрация частиц минерального происхождения (в основном вулканогенного частиц).

В верхних слоях атмосферы частицы неправильной формы практически исчезают, и в основном обнаруживаются частицы сернокислотного или сульфатного происхождения. Помимо кислотных и сульфатных частиц, некоторые интересные структуры (которые выглядят как можно было наблюдать паутину), состоящую из сверхмалых частиц.

Аэростатические измерения аэрозолей с помощью двухступенчатого импактора проводились в весной 1994 года на острове Хейса, Земля Франца-Иосифа, Россия (таблица 12.9). В отличие от Предыдущие измерения, отбор проб производился с помощью аэростата, установленного на нескольких Диапазоны высот: 25-50, 75-125 и 150-250 м. К сожалению, нет поправки на Ветер был возможен, что могло привести к неточности в определении высоты. Основной задачей было определение конкретных микроструктурных особенностей. Характеристики полярных аэрозолей в нижних слоях атмосферы. Параллельные измерения проводились на острове Циглера (Земля Франца-Иосифа), где данные были получены.

Полученные с помощью электростатического анализатора и фотозлектрических счётчиков результаты испытаний Полученные с помощью различных приборов данные показали близкое соответствие распределения частиц аэрозоля по размерам. Была выявлена многомодальная структура распределения по размерам.

Таблица 12.9 Распределение полярных аэрозольных частиц, N (литр⁻¹), в нижних слоях атмосферы на разных высотах над уровень моря в марте 1994 г. в зависимости от размера, di –di⁻¹ (мкм).

di –di ⁻¹ (мкм)	Ni (литр ⁻¹)				Южный океан	
	0 м	25-50 м	75-125 м	150-250 м	Атлантический	Тихий океан
0,015-0,03	2200	1400	608	710	-	-
0,03-0,06	2200	1560	815	816	-	-
0,06-0,10	280	160	101	74	-	-
0,10-0,15	140	75	51	37	-	-
0,15-0,25	80	36	31	24,0	-	-
0,25-0,40	17,0	17,0	24,0	50,0	-	-
0,40-0,50	6,0	5,3	8,0	16,0	1,30	1,0
0,50-0,60	8,5	3,4	1,80	2,7	0,90	0,70
0,60-0,70	7,4	2,9	1,50	2,1	0,70	0,60
0,70-0,80	5,8	2,3	1,20	1,40	0,60	0,40
0,80-0,90	4,2	1,70	0,88	1,40	0,40	0,30
0,90-1,0	3,2	1,30	0,67	1,00	0,30	0,20
1,0-1,5	2,6	1,00	0,60	0,85	0,30	0,20
1,5-2,0	1,90	1,40	0,75	8,6	0,10	0,10
2,0-4,0	0,27	0,20	0,18	0,35	0,07	0,06
4,0-7,0	0,13	0,060	0,055	0,08	0,00	0,00
7,0-10,0	0,006	0,002	0,005	0,004	0,00	0,00

происхождения в диапазоне 0,4–3,0 мкм, тогда как восточные ветры заметно снижают концентрацию мелких частиц диаметром менее 0,01 мкм. Усредненные результаты распределения размеров частиц полярного аэрозоля представлены в таблицах. Для сравнения приведены данные о распределении размеров антарктических аэрозолей вблизи побережья.

Сравнение спектров распределения размеров частиц для различных высокоширотных регионов показывает, что основные различия в размерах частиц наблюдаются для аэрозолей диаметром менее 0,1 мкм. Это свидетельствует о доминировании фотохимических процессов образования аэрозолей из газов в атмосфере. Таким образом, изменения концентрации частиц в разных точках отбора проб были значительными, что особенно касалось гигантских частиц. В нижних слоях атмосферы наблюдались некоторые высотные вариации концентрации частиц во всем измеренном спектре размеров. На больших высотах были зарегистрированы даже неожиданные всплески концентрации. Скорее всего, это явление обусловлено особенностями процессов переноса частиц, происходящих вблизи земной поверхности.

Морфологическая структура аэрозольных частиц на разных высотах свидетельствует об их различном происхождении. На высотах более 150 м преобладают сульфатные частицы розетковидной формы. На высотах ниже 150 м, напротив, заметную часть аэрозоля составляют относительно плотные сферические частицы оксидов металлов размером 0,01–0,03 мкм. В нижних слоях атмосферы наблюдается большое разнообразие форм и плотностей частиц, а также присутствие серной кислоты. Эти результаты свидетельствуют о крайне слабом вертикальном перемешивании нижних слоев полярной тропосферы и её чёткой стратификации. Эти данные позволяют считать полярные аэрозоли уникальными и выделить их в особый тип.

Исследование атмосферных аэрозолей на высотах более 35 км крайне сложно как с технологической, так и с методической точки зрения, поскольку аэростаты не могут быть использованы на этих высотах. Наиболее известные результаты были получены группой шведских исследователей [40], которые проводили измерения в зоне серебристых облаков путем отбора проб из ракеты. Также сотрудники лаборатории Федынского Центральной аэрологической обсерватории (Российская Федерация) провели некоторые ударные испытания аэрозолей на высотах от 20 до 100 км [41]. Анализ этих испытаний с помощью электронного микроскопа показал резкое изменение морфологической структуры частиц с высотой. На высотах ниже 25–30 км картина была аналогична ранее обсуждавшимся аэростатическим экспериментам, проведенным на аналогичных высотах. С увеличением высоты наблюдалось появление отчетливо различающихся сферических частиц с диаметром менее 0,2 мкм. Также были обнаружены некоторые всплески концентрации частиц на высотах, где изменяется градиент температуры. Распределение размеров на этих высотах имеет ярко выраженный мультимодальный характер.

1. Кондратьев, К.Я. и Ивлев Л.С. (2008) Климатология аэрозолей и облачности // Природные и техногенные аэрозоли. 1, С-Петербург, ВВМ, с. 555.
2. Ивлев Л.С., Довгалюк Ю.А. (1999). Физика атмосферных аэрозольных систем, г. Санкт-Петербург, ул. Петербургский университет, Санкт-Петербург.
3. Кондратьев К.Ю. (ред.) (1991) Аэрозоль и климат, Гидрометеиздат, Ленинград.
4. Матвеев, Л.Т. (2000) Физика атмосферы, 3-е изд., Гидрометеиздат, СПб. Петербург.
5. Грин, Х. и Лейн, В. (1969) Аэрозоли – пыль, дымы и туманы, русский перевод, Химия, Ленинград.
6. Ивлев Л.С. (2002) Основы физики. Формирование погоды и климата, Природные и техногенные аэрозоли, (ч. 1, т. 2), С-Петербург, ВВМ, с. 284.
7. Смирнов, В.В. (1992) Ионизация в Тропосфера, Гидрометеиздат, Санкт-Петербург. Петербург.
8. Грини, А., Зендер, К.С. и Коларко, П.Р. (2002) Сальтационное поведение пескоструйной обработки при образовании минеральной пыли в аэрозоле. *Geophys. Res. Lett.*, 29 (18), 1868.
9. Туоми, С. (1977) Атмосферные аэрозоли, Elsevier, Амстердам.
10. Рейст П. (1987) Аэрозоли: Введение в теорию, Мир, Москва.
11. Кондратьев К.Ю., Исидоров В.А. (2001) Влияние сжигания биомассы на химический состав атмосферы. *Оптика атмосферы и океана*, 14 (12), 107–114.
12. Кондратьев, К.Ю., Ивлев, Л.С., Крапивин, В.Ф. и Варотсос, К.А. (2005) Свойства атмосферного аэрозоля, образование, процессы и воздействия, Springer Praxis, Чичестер.
13. Фридлендер, С.К. (1977) Дым, пыль и дымка: основы поведения аэрозолей, John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк.
14. Бейтс, Т.С. (1999) Первый эксперимент по характеристике аэрозолей (ACE-1). Предисловие. *J. Геофизические исследования*, 104 (D17), 21645–21647.
15. Синха, П., Хоббс, П.В., Йокельсон, Р.Дж., Блейк, Д.Р., Гао, С. и Кирхштеттер, Т.В. (2003) Распределение микропримесей газов и аэрозолей в процессе сухого биомассового сезон пожаров на юге Африки. *J. Геофиз. исследования*, 108 (D17), 4536.
16. Кук, У. Ф., Рамасвами, В. и Касибхатла, П. (2002) Исследование модели общей циркуляции глобального распределения углеродсодержащего аэрозоля. *J. Геофиз. исследования*, 107 (D16), 4279.
17. Ариас Вильянуэва, Э.И., Ивлев, Л.С., Кудряшов, В.И. (2003) Изменение концентрации и химического состава аэрозолей в нижнем слое атмосферы западных штатов Мексики // Труды Третьей международной конференции «Естественные и антропогенные аэрозоли», НИИ физики СПбГУ, Санкт-Петербург (ред. Л.С. Ивлев), с. 54–71.
18. Миронова, И.А. (2005) Влияние солнечной активности на прозрачность атмосферы и оптические свойства аэрозоля. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Санкт-Петербург.
19. Кэпл, Р. (1969) Твердые частицы в Атмосфера, русский перевод, Наука, Москва.
20. Хансен Дж., Лацис А., Руди К. и Сато, М. (1992) Потенциальное воздействие извержения вулкана Пинатубо на климат. *Geophys. Res. Письма*, 19, 215–218.
21. Хансен, Дж., Сато, М., Лацис, А., и Руди, Р. (1997) Недостающее воздействие на климат. Философский перевод Р. Соц. Лондон., Сер. Б, 352 (231–240)
22. Ивлев, Л.С. (1982) Химический состав и структура атмосферных аэрозолей, Ленинградский государственный университет, Ленинград.
23. Ивлев Л.С., Галиндо Дж. и Кудряшов В.И. (1996) в Report Centro Universitario de Investigación en Ciencias de la Tierra (под ред. Дж. Галиндо), Университет Колимы, Колима, Мексика, стр. 257–284.
24. Донченко В.К., Ивлев Л.С. (2003) Идентификация аэрозолей различного происхождения. Труды Третьей международной конференции «Естественные и антропогенные аэрозоли», НИИ физики СПбГУ, Санкт-Петербург (ред. Л.С. Ивлев), с. 41–51.
25. Сайнфелд, Дж. Х. и Пандис, С. Н. (1998) Атмосферная химия и физика. От загрязнения воздуха до изменения климата, Wiley Interscience, Нью-Йорк.

- Комплексное исследование аэрозолей в городах Мексики // Труды Третьей международной конференции «Естественные и антропогенные аэрозоли», НИИ физики СПбГУ, Санкт-Петербург (ред. Л.С. Ивлев), с. 72–74.
27. Метцгер, С., Дентенер, Ф., Пандис, С. и Лелиевельд Дж. (2002a) Разделение газа и аэрозоля. 1. Эффективная с точки зрения вычислений модель. J. Geophys. Res., 107 (D16), 4312.
 28. Метцгер С., Дентенер Ф., Крол М., Юкен А. и Лелиевельд Дж. (2002b). Разделение газа и аэрозоля. 2. Результаты глобального моделирования. J. Geophys. Res. 107 (D16), 4313.
 29. Крутцен, П. Дж. и Циммерман, П. Х. (1991) Изменение фотохимии тропосферы. Tellus, 43A-B, 136–151.
 30. Исидоров В.А. (2001) Экологическая химия, Химия, Санкт-Петербург.
 31. Вент, Ф. В. (1966) О природе ядер конденсации Эйткена. Tellus, 18 (2–3), 549–556.
 32. Гриффин, Р. Дж., Нгуен, К., Дабдуб, Д. и Сайнфельд, Дж. Х. (2003) Сопряженная гидрофобно-гидрофильная модель для прогнозирования образования вторичных органических аэрозолей. Журнал атмосферной химии, 44 (2), 171–190.
 33. Наракава М., Кавамура К., Хацусика Х., Ямадзаки К., Ли С.-М., Боттенхейм Дж.В. и Анлауф К.Г. (2003) Измерение галогенированных дикарбоновых кислот в арктических аэрозолях при восходе солнца в полярных районах. Журнал атмосферной химии, 44, 323–335.
 34. Келлер, М., Джейкоб Д., Вифси С.К. и Харрис, Р. (1991) Влияние вырубки тропических лесов на глобальные и региональные
 35. Куинн, П. и Бейтс, Т. (2003) Сравнение химических и оптических свойств региональных аэрозолей из европейских, азиатских и североамериканских шлейфов. IGACTiv Newsl., 28, 24–30.
 36. Оберландер, Э.А., Бреннинкмейер, САМ, Крутцен, П.Дж., Елански, Н.Ф., Голицын, Г.С., Гранберг, И.Г., Шарффе, Д.Х., Хофманн, Р., Беликов, И.Б., Парецке, Х.Г. и ван Вельтховен, П.Ф.Дж. (2002) Измерения газовых примесей вдоль Транссибирской железной дороги: TROICA 5 экспедиция. Дж. Геофиз. Рез., 107 (D14), 4206.
 37. Толмачев, ГН (2000) Горизонтальный Распределение содержания ионов и элементов в атмосферном аэрозоле над территорией СССР. Труды Второй международной конференции «Естественные и антропогенные аэрозоли», НИИ химии, СПбГУ, Санкт-Петербург (ред. Л.С. Ивлев).
 38. Юнге, Ч., Шагنون, К.В., и Мэнсон, Дж. (1961) Стратосферные аэрозоли. J. Meteorol., 18, 81–108.
 39. Розен, Дж. М., Хофманн, Дж. Д., и Лэби, Дж. (1975) Измерения стратосферного аэрозоля II: всемирное распространение. Дж. Atmos. Sci., 32, 1457–1462.
 40. Витт, Г. (1969) Природа ноч-Прозрачные облака, Космические исследования, т. IX, Северная Голландия, Амстердам, стр. 154–169.
 41. Ивлев Л.С., Федынский А.В. (1975). Исследования содержания аэрозолей в верхней атмосфере // Физика мезосферы и мезосферных облаков. Метеорологические исследования, т. 22, Результаты исследований по международным геофизическим проектам. Наука, Москва, с. 17–26.

13

Биологические аэрозоли Сергей

Александрович Гриншпун

13.1

Введение

В этой главе рассматриваются биологические аэрозоли или биоаэрозоли — все более заметная область знаний, объединяющая несколько дисциплин, таких как физика аэрозолей, микробиология, науки об окружающей среде, гигиена труда и общественное здравоохранение и другие. Из-за ограничений по объему этой книги и ее цели не было предпринято попыток написать всесторонний обзор исследований биоаэрозолей. Несколько недавно опубликованных монографий и учебников охватили гораздо большую территорию по сравнению с объемом этой главы. Тем не менее, по моему мнению, эта книга (как и любая книга по аэрозолям, издаваемая в наши дни) была бы неполной, если бы не был включен материал, связанный с биоаэрозолями. Эта глава призвана служить руководством по основам и некоторым недавним достижениям исследований в области измерения, характеристики и контроля частиц биоаэрозолей.

Помимо признания важности области исследований биоаэрозолей, я был рад возможности внести свой вклад в проект, объединивший ученых, которые изначально проходили обучение в России и странах Восточной Европы во время холодной войны и в настоящее время работают в различных учреждениях по всему миру.

13.2

История исследований биоаэрозолей

Самые ранние случаи воздействия биоаэрозолей были зафиксированы ещё в древней истории [1]. Микроскопическое распознавание, ставшее доступным в XVII веке, способствовало проведению первых исследований воздушно-капельного пути передачи инфекций. К концу XIX века исследования, связанные с биологическими частицами в воздухе, проводились преимущественно микробиологами и медицинскими исследователями. Эти исследования были в первую очередь мотивированы изучением путей передачи инфекционных заболеваний. В то время отсутствие методов отбора проб аэрозолей представляло собой серьёзную проблему. Первые данные измерений, представленные Сингерсоном [2], были получены путём сбора биоаэрозолей в воз-

Было признано, что находящиеся в воздухе микрочастицы могут переносить патогенные микроорганизмы, вызывающие инфекции. В течение следующих нескольких десятилетий исследования биоаэрозолей были мотивированы, прежде всего, практическими потребностями в трёх областях: здравоохранение, оборона и сельское хозяйство. С 1940-х по 1980-е годы в ведущих институтах бывшего Советского Союза проводились обширные исследования биологического оружия (спор бактерий, вирусов и токсинов). Примерно в тот же период аналогичные исследовательские программы были созданы и реализованы в США и ряде других стран. Многие из этих программ были закрыты в 1970-х годах на основании международных договоров, хотя некоторые продолжались до конца холодной войны.

Необычайный прогресс в исследовании аэрозолей, произошедший в 1960–1980-х годах, привёл к появлению множества субдисциплин, некоторые из которых стали «самодостаточными». Исследование биоаэрозолей, по-видимому, служит прекрасным примером такой дисциплины. Изначально оно было обусловлено необходимостью идентификации и количественной оценки потенциально патогенных частиц в воздухе, генерируемых людьми, инфицированными вирусными или бактериальными заболеваниями в помещениях и на открытом воздухе. На начальном этапе исследователи, а также их «клиенты» были в основном микробиологами и экспертами по инфекционным заболеваниям, и главной проблемой была разработка адекватных методов и методик для отбора проб и анализа микроорганизмов в воздухе. К началу 1990-х годов стало широко известно, что прогресс в измерении и характеристике биологических частиц и их воздействия на здоровье может быть наиболее эффективным путём объединения учёных, представляющих физику аэрозолей, инженерию и микробиологию, а также экологию и гигиену труда. За последние два десятилетия сообщество исследователей аэрозолей наблюдало быстрый рост числа рецензируемых публикаций и докладов на конференциях, связанных с биоаэрозолями. Признавая растущую важность исследований биоаэрозолей, журнал *Journal of Aerosol Science* выделил три специальных выпуска на измерение и характеристику биологических аэрозолей — под редакцией Хо и Гриффитса [4], Лейси [5] и Гриншпуна и Кларка [6]. Дальнейшие достижения в исследованиях биоаэрозолей расширили такие области, как оценка качества воздуха внутри и снаружи помещений, фильтрация и защита органов дыхания, исследование и профилактика последствий для здоровья (включая возникающие заболевания), а также исследования в области биологической защиты и борьбы с терроризмом. В 2008 году еще один специальный выпуск, посвященный различным темам исследований биоаэрозолей, был опубликован тогда еще недавно созданным журналом *CLEAN – Soil, Air, Water* (ранее *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*) [7], междисциплинарным журналом, охватывающим все аспекты

Вспышка сибирской язвы в США, а также несколько недавних вспышек новых заболеваний по всему миру – тяжёлый острый респираторный синдром (ТОРС), птичий грипп и свиной грипп – вызвали дополнительный всплеск внимания к исследованиям биоаэрозолей и значительное увеличение государственного и промышленного финансирования. В этом десятилетии было опубликовано несколько отчётов по оценке опасности для здоровья, создаваемой аэрозольными биологическими агентами [8–12]. Несмотря на то, что в настоящее время существует множество методов отбора проб и анализа биологических частиц в воздухе, измерение и характеристика биоаэрозолей остаётся сложной задачей. Ещё одной смежной областью, которая недавно поднялась в списке приоритетов, является контроль качества воздуха

Биоаэрозоль определяется как аэрозоль, содержащий частицы различного биологического происхождения, например, вирусы, бактериальные клетки и споры, грибы, пыльцу, а также их агрегаты и фрагменты. Это определение часто распространяется на простейшие, выделения или фрагменты насекомых, чешуйки кожи или шерсть млекопитающих, а также другие компоненты, остатки или продукты жизнедеятельности организмов, такие как бактериальные липополисахариды, то есть эндотоксины, или грибковые микотоксины [1, 13, 14]. Биоаэрозоли присутствуют как в воздухе помещений, так и на улице. По данным Йенике [15], от 5 до 50% частиц в окружающем воздухе размером более 0,2 мкм имеют биологическое происхождение. Частицы биоаэрозоля характеризуются широким спектром размеров (от нанометров до сотен микрометров) и широким диапазоном числовых концентраций. Они могут аэрозолизироваться из различных сред, например, воды, почвы, растительности и, конечно же, живых организмов. По мере роста знаний о физических, химических и биологических свойствах биоаэрозолей и выявления большего количества связей между этими свойствами и различными эффектами на здоровье людей и животных стало ясно, что биоаэрозоли следует рассматривать как неотъемлемую часть в развитии устойчивой и безопасной окружающей среды [16].

В целом, поведение частиц биоаэрозолей использует те же принципы, что и для небиологических частиц. Биологические частицы представляют большое разнообразие по размерам, форме, электрическому заряду и другим физическим характеристикам. Кроме того, часто необходимо различать жизнеспособные и нежизнеспособные частицы биоаэрозолей. Определение жизнеспособности не является явным [17], но, как правило, жизнеспособными микробными клетками считаются те, которые способны размножаться или иметь метаболическую активность [14]. Менее 10% бактерий в воздухе, как правило, жизнеспособны [18]; более высокая жизнеспособность была зарегистрирована для спор грибов [19]. Следуя той же концепции, нежизнеспособные организмы неспособны к размножению. Выживаемость или биологическая активность микроорганизмов в воздухе в окружающей среде является важным аспектом, который отличает характеристику биоаэрозолей от характеристики инертных аэрозолей.

Среди потенциально жизнеспособных частиц вирусы являются самыми маленькими, их размер составляет приблизительно от 0,02 до 0,3 мкм. Бактерии и споры грибов охватывают диапазон размеров от примерно 0,3–0,5 мкм до почти 102 мкм. Пыльца, водоросли, простейшие и перхоть имеют диаметр от нескольких десятков до сотен микрометров [14]. Плотность частиц биоаэрозоля изучена недостаточно. Для микробных клеток, которые состоят в основном из воды, плотность относительно близка к 1000 кг/м³ (а часто и превышает ее) и зависит от степени гидратации клетки, резервных материалов и содержания липидов в клетке [20]. Неповрежденные споры грибов и пыльцевые зерна представляют собой монодисперсные аэрозольные частицы, которые обычно немного тяжелее воды; однако они часто аэрозолизируются в виде агрегатов с эффективной плотностью частиц ниже 1000 кг/м³.

Вirusы представляют собой уникальный тип микроорганизмов, поскольку могут размножаться только внутри клетки-хозяина. Бактериофаги, размножающиеся исключительно внутри бактериальных клеток, называются бактериофагами. Они являются самыми маленькими из всех микроорганизмов и состоят только из одного типа нуклеиновой кислоты – РНК или ДНК. Информация о размере, форме и плотности вирусных частиц, находящихся в воздухе, отсутствует. До недавнего времени считалось, что выживать в воздухе способны только вирусы, прикрепленные к более крупным частицам, и что высокая влажность воздуха увеличивает этот показатель. Недавние исследования поставили под сомнение эту догму. Например, отдельные вирионы MS2, полученные в лабораторных условиях, сохраняли жизнеспособность в воздухе в течение значительного времени, установленного для оценки методов очистки воздуха [21] и респираторов с лицевыми масками [22, 23]. Другое исследование показало, что передача вируса гриппа воздушно-капельным путем (что удивительно) улучшилась при низкой относительной влажности (<20%) [24]. В целом, возможность передачи вирусных инфекций воздушно-капельным путем до сих пор обсуждается в научной литературе.

Бактерии – одноклеточные микроорганизмы различной формы (включая сферическую, палочковидную, спиралевидную и другие). Они присутствуют в воздушной среде в виде вегетативных клеток или эндоспор. Бактерии могут переноситься другими аэрозольными частицами, такими как остатки капель воды, растительные частицы или фрагменты кожи животных. В относительно чистых помещениях аэродинамический диаметр бактерий в воздухе составляет от 1 до 3 мкм [25, 26]. Бактерии, как правило, растут колониями в своей естественной среде обитания. При аэролизации они часто объединяются в кластеры или цепочки или прикрепляются к другим материалам [27]. Существует две группы бактерий, различающихся по способности клеточной стенки удерживать краситель кристаллический фиолетовый: грамположительные (например, *Bacillus*) и грамотрицательные (например, *Legionella*). Патогенные бактерии в воздухе вызывают различные заболевания у людей, животных и растений. Некоторые виды, например, актиномицеты, могут образовывать споры, которые связаны со специфическими реакциями на здоровье, такими как респираторная аллергия и астма, особенно в результате профессионального воздействия [28].

Грибы распространяются путем высвобождения спор, которые хорошо адаптированы к различным воздушным средам. Они проявляют высокую устойчивость к таким стрессам, как высокие и низкие температуры, низкая влажность и ультрафиолетовое излучение. Споры грибов, размер которых обычно составляет от 1,5 до 30 мкм, могут распыляться в виде одиночных спор, но чаще всего они собираются в агломераты. Сообщается, что большинство спор грибов в помещениях имеют аэродинамический диаметр 2–4 мкм [26, 29]. Значительное количество грибкового материала, такого как аллергены, глюканы и микотоксины, также может существовать в виде более мелких фрагментов размером менее 1 мкм [30, 31]. Грибковые аэрозоли могут вызывать аллергические реакции, астму, аллергический ринит и другие последствия для здоровья.

Растения производят большое количество пыльцевых зёрен, переносимых по воздуху. Они, как правило, устойчивы к воздействию окружающей среды. Пыльцевые зёрна разных растений различаются по размеру, структуре поверхности и, в меньшей степени, форме. Информация об их аэродинамическом диаметре ограничена, но диапазон их физических размеров составляет приблизительно 10–100 мкм, причём многие виды пыльцевых зёрен имеют размер от 25 до 50 мкм [14], что значительно превышает размер вдыхаемой фракции. Респираторное здоровье

Биаэрозольные частицы возникают как на открытом воздухе, так и в помещениях. Большинство бактерий и спор грибов попадают в воздух с поверхности растений. Различные микроорганизмы, такие как грамотрицательные бактерии, актиномицеты и водоросли, попадают в воздух из природных и антропогенных водоёмов. Капли, образующиеся в результате дождя, брызг или процессов образования пузырьков, могут содержать биологические частицы, которые остаются в воздухе после испарения жидкости. Некоторые промышленные среды являются основными источниками биаэрозолей, например, загрязнённые микроорганизмами смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ). Сельскохозяйственная среда производит большое количество спор грибов и актиномицетов. Птичий и грызунский помёт может быть источником вирусов и грибковых агентов. Различные бактериальные и вирусные патогены попадают в воздух в учреждениях здравоохранения.

В большинстве помещений основным источником бактерий в воздухе являются люди или животные. Специфические источники биаэрозолей могут возникать из-за роста микроорганизмов в зданиях, включая системы отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха (HVAC), а также строительные материалы. Это происходит, главным образом, из-за повышенной влажности.

В результате биологической войны, террористического акта или аварии могут высвободиться и переноситься по атмосфере высокопатогенные микроорганизмы, например, *Bacillus anthracis* (споры бактерий, вызывающих сибирскую язву) и *Variola major* (вирус оспы), а также микробные токсины.

Существует два подхода к определению максимально возможного воздействия биаэрозольных частиц, выделяемых источником. Один из методов заключается в проведении отбора проб воздуха вблизи источника в течение длительного периода времени (с целью определения пиковой концентрации). Другой подход заключается в оценке источника. Концентрация частиц, измеренная с помощью пробоотборников воздуха в течение определенных интервалов времени, не всегда адекватно отражает максимальные уровни концентрации биаэрозолей, особенно спор, из-за нерегулярного и спорадического характера выделения спор из источников. С другой стороны, традиционная оценка источника (например, отбор проб в объеме или с поверхности заплесневелых материалов) не позволяет количественно оценить потенциал аэролизации источника. Для оценки «наихудшего сценария» загрязнения воздуха спорами, аэролизированными с поверхностей в помещении, необходимо оценить интенсивность источника в условиях, наиболее благоприятных для аэролизации спор.

Для оценки воздействия была разработана и протестирована новая концепция [34–36]. Устройство, разработанное на основе этой концепции – тестер силы источника спор грибов (FSSST), – позволяет оценить потенциал аэролизации спор с загрязненных поверхностей. Тестер представляет собой чашеобразное устройство с квадратным поперечным сечением А, которое прижимается к поверхности, загрязненной плесенью. Споры высвобождаются с поверхности небольшими струями воздуха, исходящими из

пробоотборник воздуха, прикреплённый к тестеру. Количество спор N , полученных с помощью этого пробоотборника за время t , определяет скорость аэрозолизации N/At . Скорость аэрозолизации спор грибов из материала, загрязнённого плесенью, зависит от свойств материала, скорости и влажности воздуха и других факторов [35–37].

Оценка интенсивности источника аэрозолизации биоконтаминантов применялась не только для подсчёта спор грибов. Например, Адхикари и др. [38] использовали FSSST для определения скорости аэрозолизации β -(1–3)- D -глюкана и эндотоксина в домах Нового Орлеана, пострадавших от ураганов Катрина и Рита.

Была обнаружена значимая положительная корреляция между уровнями аэрозольного β -глюкана и эндотоксина. В нескольких исследованиях выброс биоаэрозолей из источников оценивался путём оценки мощности источника в сочетании с отбором проб воздуха.

Нимейер и др. [39] пришли к выводу, что опора на один метод отбора проб или подсчета (будь то отбор проб воздуха, оценка мощности источника или массовый отбор проб) может не обеспечить точной оценки грибкового заражения микросреды.

В другой серии исследований изучалась скорость микробной аэрозолизации из водорастворимых жидкостей. Поскольку водорастворимые жидкости часто используются в промышленных условиях, их микробное загрязнение является распространённым, что приводит к биоконтаминации воздуха при использовании этих жидкостей на рабочих местах. К последствиям для здоровья, связанным с воздействием водорастворимых жидкостей на человека, относятся дерматит, респираторные симптомы и забитые носовые пазухи. Доказательства этих последствий для здоровья на рабочих местах побудили провести ряд лабораторных и полевых исследований аэрозолизации из СМС. Репонен и др. [43] сообщили данные по аэрозолизированным частицам, измеренным с помощью фотометрического масс-монитора, оптического счетчика частиц и счетчика ядер конденсации. Микробное загрязнение полусинтетических и растворимых СМС увеличило массовую концентрацию (определенную с помощью фотометрического масс-монитора аэрозоля) и концентрацию мелких частиц (определенную с помощью счетчика ядер конденсации). Эти эффекты были наиболее отчетливо видны для диапазона мелких размеров частиц, аэрозолизированных из загрязненных полусинтетических СМС. Увеличение концентрации мелких частиц было приписано, по крайней мере частично, увеличению компонентов (фрагментов) микробной клеточной стенки [43–45].

Лабораторные исследования аэрозолизации микроорганизмов из различных источников, а также другие исследования биологических аэрозолей требуют применения соответствующих методов рассеивания микроорганизмов в воздухе. Некоторые методы, изначально разработанные для аэрозолизации биологически инертных частиц, были адаптированы для аэрозолизации микроорганизмов, в то время как другие были разработаны специально для биологических частиц [46–48].

13.5

Отбор и сбор проб

Использовалось множество методов отбора проб и анализа биоаэрозолей, и разрабатываются новые [6, 14, 49–55]. Однако ни один из них не является единым методом отбора проб.

часто бывает сложно сравнивать результаты из-за различий в конструкции пробоотборников, времени сбора проб, скорости потока воздуха и методе анализа. Кроме того, для биологических аэрозолей не установлены такие же пределы воздействия на человека, как для химических веществ, из-за отсутствия данных о воздействии, дозах и реакции. Это представляет собой основную проблему при использовании результатов отбора проб биоаэрозолей для оценки риска.

В зависимости от цели отбора проб можно выбрать соответствующий метод отбора проб и анализа и включить его в проект мониторинга биоаэрозолей.

Измерение количества микроорганизмов в воздухе с помощью пробоотборника биоаэрозолей часто направлено на документирование наличия конкретных источников. Частицы биоаэрозолей обычно удаляются из воздуха посредством активного отбора проб воздуха. Пока микроорганизм находится в воздухе, его движение регулируется теми же законами физики, что и для биологически инертных частиц. Фазы отбора проб включают аспирацию из окружающей среды во входное отверстие измерительного устройства, транспортировку через входное отверстие в зону сбора и сбор биоаэрозоля на определенной среде. Помимо физических соображений, микробиологические механизмы учитываются, когда необходимо гарантировать выживаемость или биологическую активность частиц биоаэрозолей во время и после отбора проб. Кроме того, обработка образцов, хранение и анализ образцов биоаэрозолей обычно отличаются от процедур, применяемых при отборе биологически инертных частиц [56]. Общая физическая эффективность отбора проб является произведением эффективности аспирации, передачи и сбора.

Каждый из этих компонентов зависит от аэродинамического диаметра частицы, скорости и направления ветра, а также от характеристик входного отверстия, таких как скорость воздуха на входе, размеры входного отверстия и его ориентация. Были определены входные характеристики нескольких пробоотборников биоаэрозолей для различных типов частиц биоаэрозолей, отобранных в различных условиях [57]. Отбор проб аэрозолей микроорганизмов и аэроаллергенов на открытом воздухе или в помещении представляет особую сложность из-за широкого диапазона размеров частиц (от субмикронных бактерий до пыльцевых зерен размером около 100 мкм). Дополнительная проблема связана с изменением эффективности аспирации пробоотборника, вызванным изменением ветровых условий, особенно в случае отбора проб биоаэрозолей на открытом воздухе.

Для обнаружения и подсчета жизнеспособных микроорганизмов биологические частицы должны быть эффективно удалены из воздуха и собраны таким образом, чтобы не повлиять на их жизнеспособность. Время отбора проб является важным параметром при проектировании отбора проб биоаэрозолей. Существуют руководства по выбору оптимального времени отбора проб для различных пробоотборников биоаэрозолей [14, 53]. При определении периода отбора проб следует учитывать ожидаемую концентрацию биоаэрозолей, диапазон количественного определения пробоотборника и влияние нагрузки на общую эффективность сбора. Он должен быть достаточно продолжительным для получения репрезентативной выборки присутствующих в воздухе микроорганизмов, не превышая верхний предел количественного определения пробоотборника и не вызывая снижения культивируемости микроорганизмов. Дополнительная сложность в выборе оптимального времени сбора связана с

Три основных метода сбора, используемых для количественного отбора проб биоаэрозолей, — это импакционирование, импинджментация и фильтрация [55]. Также применяются некоторые альтернативные методы, такие как гравитационное осаждение и электростатическое осаждение.

13.5.1

Импакция

Обычные одноступенчатые и многоступенчатые (каскадные) импакторы собирают частицы биоаэрозоля на твердую или полутвердую собирающую поверхность. Для анализа на основе культуры используется агаризованная среда, которая позволяет подсчитать жизнеспособные микроорганизмы, тогда как поверхность с адгезивным покрытием больше подходит для микроскопического анализа, который определяет общую концентрацию биоаэрозоля. Как для биологических, так и для небиологических частиц частицы с меньшей инерцией остаются в воздухе и движутся вместе с потоком воздуха, в то время как частицы с большей инерцией собираются на субстрате. С этой точки зрения, более крупные зерна пыли и споры грибов, вероятно, будут эффективно собираться путем импакции, но более мелкие бактерии и особенно вирусы, находящиеся в воздухе, могут не собираться. Другой механизм, основанный на инерции, — центробежная импакция — также используется для сбора частиц биоаэрозоля.

В продаже имеется множество импакторных пробоотборников [14, 55]. Они различаются размерами сопел, расстоянием между соплом и пластиной, формой сопла, количеством сопел и количеством ступеней. Если воздух забирается через одно сопло, оно обычно имеет прямоугольную форму, и такой импактор называется щелевым пробоотборником.

При наличии нескольких сопел, обычно круглой формы, пластина с соплами для импакции напоминает сито. Каскадный импактор состоит из нескольких ступеней с последовательно уменьшающимися соплами и позволяет разделять частицы биоаэрозоля по их аэродинамическому диаметру. Шестиступенчатый импактор Андерсена (Graseby Andersen, Смирна, Джорджия, США) широко используется для измерения концентраций жизнеспособных (культивируемых) биоаэрозолей в определенных диапазонах размеров частиц [58], в первую очередь бактерий и грибов.

Физические характеристики сопла(ов) импактора(ов) и расход воздуха используются для расчета размера фракции, или d_{50} , на этапе импактора (d_{50} — диаметр частицы, при котором собирается 50% частиц). Размер фракции определяется безразмерным числом Стокса Stk_{50} (см. главу 1). Учитывая резкость среза пробоотборников с импакторами, d_{50} обычно определяется как диаметр частицы, выше которого собираются все частицы, а все частицы ниже d_{50} проходят через него [59, 60]. Для эффективного сбора важно выбрать импактор, d_{50} которого меньше аэродинамического диаметра собираемого микроорганизма. Размер среза, d_{50} , зависит от нескольких параметров, включая отношение расстояния от струи до пластины, S , к размеру сопла импактора, W . Большинство широко используемых импакторов биоаэрозолей соответствуют стандартному критерию Марпла, поэтому отношение S/W превышает установленный порог (который составляет 1,5 для прямоугольных сопел и 1 для круглых) [59]. Недавние исследования показали, что эти пробоотборники занижают концентрацию некоторых измеряемых частиц биоаэрозоля, например, спор грибов [61]. Значение d_{50} некоторых наиболее часто используемых

Эти импакторы не обеспечивают эффективного сбора всех видов грибов, поскольку некоторые виды образуют споры с аэродинамическим диаметром около 1,8–2,5 мкм. Увеличение скорости отбора проб и, следовательно, скорости удара может способствовать уменьшению d50 этих импакторов [14, 59, 61–63]. В то же время высокая скорость удара может вызывать отскок частиц, снижая фактическую эффективность сбора, особенно спор; высокоскоростной удар также влияет на жизнеспособность стрессочувствительных микроорганизмов, как обсуждается ниже.

Недавно был разработан альтернативный подход, в котором, в отличие от критерия Марпла, было предложено, чтобы безразмерное расстояние от струи до пластины было меньше единицы [63, 64]. Возможность использования этих «несовершенно спроектированных» импакторов (относительно вышеупомянутого критерия Марпла) для полного сбора и подсчета спор была продемонстрирована путем лабораторной и полевой оценки. Гриншпун и др. [64] оценили эффективность сбора и характеристики отложения спор импакторами с $S/W < 1$, используя аэрозольную спектрометрию в реальном времени и различные методы микроскопического подсчета. В этом исследовании испытательные импакторы были подвергнуты испытанию с использованием небиологического полидисперсного аэрозоля NaCl и аэрозольных спор грибов *Cladosporium cladosporioides*, *Aspergillus versicolor* и *Penicillium melinii*. Было показано, что относительно небольшое уменьшение расстояния от струи до пластины одноступенчатого импактора с одним соплом и коническим входным соплом в сочетании с добавлением прямолинейного участка достаточной длины может значительно снизить размер отсечки до уровня, достаточного для эффективного сбора спор всех видов грибов. Более того, конструкция щелевого сопла, по-видимому, может улучшить применение методов частичного подсчета спор по сравнению с методами, применяемыми к круглым отложениям. Несколько импакторов с очень малым расстоянием от струи до пластины поступили в продажу в 2004–2005 годах компанией Environmental Monitoring Systems, Inc. (Чарльстон, Южная Каролина, США), включая Cyclex Bioaerosol Impact Sampler, касету Cyclex-d, Micro-5 Microcell, Allergenco-d и другие. Наименьший размер частиц d50 этих импакторов составляет немного менее 1 мкм, что делает их пригодными для сбора не только всех видов грибов, но и большинства видов бактерий. Более крупные зерна пыльцы, очевидно, обладают инерцией, достаточной для эффективного удара; однако они не могут удерживаться на поверхности сбора на 100% из-за эффекта отскока частиц.

Стресс, вызванный импактором, может привести к потере культивируемости собранных микроорганизмов. Высокая скорость удара также может привести к метаболическим и структурным повреждениям. Было обнаружено, что выживаемость бактерий уменьшается с увеличением скорости удара; выживаемость бактерий также зависит от степени заделки бактерий в среду сбора (особенно для импакторов) и времени отбора проб [14, 65, 66]. Увеличение расстояния от струи до пластины в импакторе может снизить жизнеспособность собранных бактерий, что можно объяснить увеличением рассеивания струи, которая высушивает большую часть поверхности агара [67]. Влияние механического ударного напряжения более выражено при более высоких скоростях удара; напряжение высушивания возрастает с увеличением времени отбора проб и при недостаточной заделке.

Таким образом, инерционные импакторы, успешно используемые для сбора бактерий, грибов и пылицы, имеют ограниченное применение для вирионов, находящихся в воздухе.

13.5.2

Сбор в жидкость

Удар в жидкости аналогичен удару, поскольку сила инерции является основной силой, вырывающей частицу из воздуха. В некоторых импинджерах скорость взаимодействия частицы со средой может быть даже выше, чем в импакторах.

Однако сбор в жидкость (обычно в разбавленный буферный раствор) обычно более щадящий процесс, чем импинджмент на поверхность агара. В результате импинджмента агрегаты клеток могут разрушаться, а частицы, оставшиеся в воздушном потоке, могут диффундировать к поверхности пузырька и таким образом переноситься в буферный раствор для сбора.

Сбор частиц биоаэрозоля в жидкой среде является предпочтительным методом в различных приложениях, поскольку он позволяет разделить образец для последующего анализа различными методами.

Один из наиболее распространенных импинжеров для биоаэрозолей – импинжер AGI-30 (Ace Glass, Inc., Винленд, Нью-Джерси, США) – имеет расстояние удара от сопла до дна пробоотборника 30 мм. Другие модели, такие как импинжер AGI-4, имеют меньшее расстояние – 4 мм, что изначально было сделано для повышения эффективности сбора частиц по сравнению с AGI-30. Однако удар о стеклянное дно пробоотборника может привести к дополнительной нагрузке при отборе проб, что приведет к потере жизнеспособности клеток [55]. Очень высокая скорость отбора проб, используемая в импинжерах, предназначенных для сбора мелких частиц биоаэрозоля, обычно создает интенсивное движение собираемой жидкости. Последнее усиливает испарение жидкости, вызывает реаэролизацию первоначально собранных частиц биоаэрозоля и создает нагрузку на микроорганизмы, оставшиеся в собираемой жидкости (что со временем снижает их жизнеспособность). Эти эффекты обсуждались и количественно оценивались в научной литературе [68–71].

Традиционные импинджеры могут использоваться только с водой или жидкостями, имеющими примерно такую же вязкость, как вода. Для устранения вышеуказанных ограничений традиционных импинджеров, связанных с испарением и повторной аэролизацией собираемой жидкости, был разработан альтернативный подход, сочетающий врезание в жидкость с центробежным движением [72]. Вихревой коллектор аэрозолей, позже выпущенный на рынок как BioSampler (SKC, Inc., Eighty Four, PA, USA), может использовать вязкие жидкости для сбора, например, тяжелое белое минеральное масло. Имея ту же геометрию входного отверстия и тот же расход воздуха 12,5 л/мин, что и импинджеры AGI, BioSampler обеспечивает сбор частиц, втягивая аэрозоль через три сопла, направленных под углом к внутренней стенке пробоотборника. Во время нормальной работы жидкость завихряется вверх по внутренней стенке пробоотборника и удаляет собранные частицы. При использовании с тяжелым белым минеральным маслом BioSampler может поддерживать жизнеспособность микроорганизмов и высокую физическую эффективность сбора в течение нескольких часов [70, 71].

В результате поток аэрозоля разбивается на множество мельчайших пузырьков, а частицы эффективно удаляются со стенок сосуда импинжера. Стационарные и персональные прототипы нового пробоотборника продемонстрировали высокую физическую эффективность сбора (более 95%) бактерий и грибов в воздухе при более низком перепаде давления, чем у большинства традиционных пробоотборников биоаэрозолей. Потери жидкости при сборе за счёт испарения и аэрозолизации не превысили 18% за 8 часов работы.

Кроме того, культивируемость отобранных микроорганизмов оставалась высокой: степень извлечения стрессочувствительных бактерий *Pseudomonas fluorescens* составила $61\% \pm 20\%$, а стрессоустойчивых бактерий *Bacillus subtilis* и спор гриба *A. versicolor* – $95\% \pm 9\%$ и $97\% \pm 6\%$ соответственно [74]. Метод «фрит-барботера» также оказался пригодным для сбора и подсчёта устойчивых вирусов, передающихся воздушно-капельным путём [75, 76], хотя наблюдались более значительные потери инфекционности.

Пробоотборники жидких биоаэрозолей, такие как стеклянные импинжеры, вихревые биоаэрозольные коллекторы [70–72], а также недавно разработанный «фрит-барботер» [73–76], могут работать с различными жидкостями и характеризуются широким диапазоном эффективности отбора проб, особенно для вирионов [77]. Более того, некоторые исследования, проведенные с вирусами, передающимися воздушно-капельным путем, показывают существенно разную эффективность для одних и тех же пробоотборников, что может быть связано с различными аналитическими протоколами, влияющими на уровень выделения вирусов. Поскольку вирусы представляют собой особенно разнообразную группу микроорганизмов с точки зрения их реакции на стрессовые факторы окружающей среды, они часто требуют бережного сбора, что делает предпочтительными жидкостные коллекторы. Однако сложно совместить необходимость бережного сбора с одновременной необходимостью приложения больших сдвигающих усилий для удаления мелких (часто безынерционных) вирусов из потока воздуха, отбираемого пробой. Это делает разработку адекватных жидкостных коллекторов для эффективного сбора жизнеспособных вирусов особенно сложной задачей.

13.5.3

Коллекция фильтров

Сбор биоаэрозольных частиц на фильтрах широко используется при мониторинге биоаэрозолей, особенно если целью является определение общего количества микроорганизмов независимо от их выживаемости. Некоторые фильтрующие пробоотборники, такие как Button Inhalable Aerosol Sampler (SKC, Inc., Eighty Four, PA, США), обеспечивают лучшую пространственную однородность отложений частиц по сравнению с одноступенчатыми импакторами [62].

Последнее часто бывает выгодно, например, при микроскопическом анализе образца. Фильтрационный отбор проб адаптируется к различным аналитическим методам.

Материал фильтра и метод отбора пробы, как правило, влияют на эффективность биоаэрозольного пробоотборника на основе фильтра [78]. Дальнейшие исследования показали, что влияние материала фильтра более значимо для диапазона размеров отдельных вирионов, чем для бактерий [79]. Бертон и др. [79] сообщили, что влияние загрузки фильтра (до 4 часов) не привело к существенному изменению физической эффективности сбора фильтра, протестированного в их исследовании.

Более выраженная потеря жизнеспособности для бактериальных вегетативных клеток и стрессочувствительных вирусов, чем для устойчивых бактериальных или грибковых спор. Потеря жизнеспособности зависит от вида микроба, времени отбора проб и относительной влажности [83]. Некоторые пробоотборники собирают микроорганизмы, находящиеся в воздухе, на желатиновых фильтрах для снижения стресса от высыхания. Недавние эксперименты показали, что желатиновые фильтры особенно подходят для сбора жизнеспособных вирусов [21–23]. Хотя желатиновые фильтры подходят для отбора проб функциональных вирусов, их применение может быть ограничено условиями окружающей среды, например, в средах с очень низкой или очень высокой влажностью [77].

13.5.4

Гравитационное осаждение

Гравитационный или осадочный отбор проб — это неколичественный метод сбора, при котором агаровая среда подвергается воздействию окружающей среды, а находящиеся в воздухе организмы собираются преимущественно под действием силы тяжести [55]. В результате крупные частицы с большей вероятностью будут осаждаться на поверхности сбора, чем более мелкие [49]. Это может привести к неверному представлению о распространенности находящихся в воздухе микроорганизмов и исключению более мелких частиц из сбора [84]. Кроме того, метод гравитационного осаждения обеспечивает общее количество (или массу) собранных частиц биоаэрозолей, но не позволяет количественно оценить их концентрацию в воздухе, поскольку объем воздуха, из которого произошли частицы, неизвестен. Данные, полученные с помощью этого метода, не являются качественно или количественно точными и не могут сравниться с данными, полученными другими методами.

13.5.5

Электростатические осадки

Было показано, что традиционные методы отбора проб, такие как инерционное импакционирование и импинджмент, а также сбор проб с помощью фильтров, негативно влияют на жизнеспособность собираемых микроорганизмов [65, 71]. Например, в инерционных пробоотборниках скорость частиц по направлению к среде сбора обычно составляет десятки или сотни метров в секунду. Такая высокая скорость удара обеспечивает высокую эффективность сбора, но часто оказывает разрушительное воздействие на собираемые микроорганизмы. Альтернативные методы включают электростатическое осаждение, при котором частицы биоаэрозоля заряжаются во входном отверстии пробоотборника и подвергаются воздействию электрического поля. Это приводит к их поперечной миграции и последующему осаждению на заряженных пластинах, с которых микроорганизмы могут быть извлечены и проанализированы. В электрофильтрах составляющая скорости частиц, перпендикулярная собирающей среде, на 2–4 порядка ниже, чем в импакторах и импинжерах для биоаэрозолей при сопоставимых расходах отбора проб [88]. Это обеспечивает гораздо более «мягкий» сбор, что выгодно для микроорганизмов, чувствительных к удару. За последнее десятилетие было опубликовано несколько исследований, посвященных разработке и валидации электростатических пробоотборников биоаэрозолей [88–94].

осадителя, скорости потока, начального уровня зарядки частиц и других факторов.

Потери жизнеспособности можно контролировать, ограничивая начальное количество микроорганизмов в воздухе на входе.

Электростатическое осаждение может быть реализовано без дополнительной зарядки на входе пробоотборника. Новый электростатический осадитель, разработанный Ли и соавторами [94], не имел зарядного устройства. Он способен различать положительно и отрицательно заряженные микроорганизмы, что добавляет характерную особенность к отобранным биоаэрозольным частицам. Эта особенность может помочь в их идентификации или дифференциации.

Важным «побочным продуктом» разработки и оценки электростатического пробоотборника стал сбор значительной информации об электробиологических свойствах микроорганизмов, находящихся в воздухе. Сообщалось [91], что бактерии, распыляемые из жидкости пневматическим распылением, имеют широкое и биполярное распределение электрического заряда. Было обнаружено, что электрический заряд, накладываемый на бактерии во время аэрозользации, является фактором, влияющим на их жизнеспособность. Это, с одной стороны, ограничивает использование заряда для отбора проб биоаэрозолей, но, с другой стороны, облегчает применение электрического заряда для контроля окружающей среды, включая инактивацию бактериальных клеток путем наложения на них высоких электрических зарядов.

Поскольку электрофильтр представляет собой, по сути, открытый канал, для подачи пробы через него требуется низкая мощность. Кроме того, для создания напряжения осаждения на электродах требуется очень малая мощность. Таким образом, данный метод представляется пригодным для маломощного мониторинга микроорганизмов в воздухе и распределения их электрического заряда, например, в системе противодействия биотерроризму.

13.6

Анализ

В настоящее время доступны различные методы обнаружения и подсчета собранных биоаэрозольных частиц, включая традиционные методы, такие как микроскопический и культуральный подсчет, а также другие (более продвинутые) методы, такие как биохимические, иммунологические и молекулярно-биологические анализы.

Оптический микроскопический подсчет используется для частиц, собранных на предметном стекле, ленте или подходящем фильтре. Световая микроскопия позволяет подсчитывать и, во многих случаях, идентифицировать более крупные биологические частицы, такие как споры грибов и пыльца. Подсчет и идентификация бактериальных клеток сложны, поскольку они меньше и могут быть замаскированы другими частицами. Кроме того, бактериальные клетки не видны в световой микроскоп, если они не окрашены. Применение флуоресцентного красителя, например, акридинового оранжевого, позволяет подсчитывать бактерии под эпифлуоресцентным микроскопом [14]. Различные методы микроскопического анализа были подробно рассмотрены Моррисом [95]. Основным ограничением оптической микроскопии является то, что она не различает культивируемые и некультивируемые частицы биоаэрозоля.

Анализ на основе культуры используется для оценки жизнеспособности бактерий и грибов, собранных непосредственно на питательном агаре или перенесенных на агар из жидкости или фильтра.

Грибы выражаются в колониеобразующих единицах (КОЕ) на кубический метр воздуха. Совокупность двух или более клеток или спор образует одну колонию и, следовательно, рассматривается как одна частица [27]. Для вирусов жизнеспособность измеряется в терминах инфекционности тканевых культур, эмбриональных яиц или животных [96]. В наиболее распространенном анализе монослои клеток-хозяев инокулируются соответствующими разведениями вируса. После определенного инкубационного периода образуются бляшки, указывающие на инфицированные клетки. Поскольку предполагается, что один жизнеспособный (инфекционный) вирус индуцирует одну бляшкообразующую единицу (БОЕ), концентрация жизнеспособного вируса в воздухе выражается в БОЕ на кубический метр воздуха. Как правило, точность анализов на основе культур зависит от многих факторов, включая питательную среду, температуру инкубации и время инкубации.

Иммунохимические и биохимические методы позволяют измерять специфические биологические молекулы и/или агенты в биоаэрозольных частицах, такие как аллергены, эндотоксины, микотоксины, β -(1-3)-d-глюканы или ДНК. В зависимости от объекта анализа, эти методы могут требовать газовой хроматографии, масс-спектрометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии или спектрофотометрии. Иммунохимические анализы используются для количественного определения антигенов и аллергенов, используя связывание антител с целевым антигеном. Биологические частицы чаще всего обнаруживаются с помощью иммуноферментного анализа (ИФА). Традиционные иммуноферментные анализы имеют относительно высокий порог обнаружения, что ограничивает их применение образцами с очень высокой концентрацией биоаэрозоля. Недавно разработанная модификация, использующая флуоресцентный мультиплексный анализ, может иметь более низкие пределы обнаружения [97] и, таким образом, имеет хороший потенциал для анализа менее концентрированных образцов.

Исследования здоровья, связанные с воздействием биоаэрозолей, показали важную роль эндотоксина и β -(1-3)-d-глюкана [98]. Образцы биоаэрозолей можно проанализировать на наличие эндотоксина и β -глюкана с помощью метода анализа лизата амебоцитов *Limulus* (LAL), основанного на ферментативном каскаде в амебоцитах, выделенных из мечехвостов (*Limulus*). Недавно β -(1-3)-d-глюкан был обнаружен во фрагментах грибов, аэрозолированных из заплесневелых строительных материалов [99, 100]. Было показано, что эти субмикрометровые фрагменты вызывают сильное респираторное осаждение [101] и, вероятно, связаны с неблагоприятными последствиями для здоровья.

Микотоксины – токсичные соединения, вырабатываемые некоторыми грибами и связанные с респираторными и другими заболеваниями, – можно анализировать в пробах воздуха с помощью биологических, химических и иммунологических анализов [102, 103]. В нескольких недавних исследованиях были представлены различные подходы к анализу микотоксинов в воздухе (см., например, [104, 105]).

Метод полимеразной цепной реакции (ПЦР), основанный на амплификации определенной последовательности ДНК или РНК, присутствующей в целевых микроорганизмах, был принят для образцов биоаэрозолей и открыл новые возможности для идентификации и количественной оценки вирусов, бактерий и грибов в воздухе [106–112].

ПЦР — это быстрый и чувствительный способ идентификации и количественного определения микроорганизмов. Этот метод особенно эффективен для медленно растущих микроорганизмов, таких как *Mycobacterium tuberculosis*. Конкурентная ПЦР или количественная полимераза

13.7

Измерение биоаэрозолей в реальном времени

Вышеописанные традиционные методы измерения включают два этапа: (i) сбор частиц на подложке; и (ii) анализ собранного образца. Методы прямого считывания, которые способны измерять аэрозольные частицы без отделения их от воздуха, могут быть использованы для изучения биологических аэрозольных частиц, особенно в контролируемых лабораторных условиях, где другие частицы устраняются [113]. Существует повышенный интерес — особенно в оборонных и антитеррористических сообществах — к разработке приборов прямого считывания, которые могут отличать частицы биологического происхождения от других частиц. Одно из коммерчески доступных устройств, ультрафиолетовый аэродинамический спектрометр размера частиц (UV-APS; TSI, Inc., Сент-Пол, Миннесота, США), способен одновременно измерять аэродинамический размер частиц в диапазоне 0,5–15 мкм, интенсивность рассеяния света и интенсивность флуоресценции.

Флуоресценция, измеряемая в диапазоне длин волн от 400 до 580 нм при возбуждении частиц ультрафиолетовым (УФ) лазерным лучом, связана с присутствием биомолекул, указывающих на наличие жизни [114, 115]. Поскольку флуорофоры довольно быстро разрушаются после гибели микроорганизма, метод УФ-АПС наилучшим образом подходит для измерения жизнеспособных частиц биоаэрозоля [14].

За последние несколько лет область биодетекции в реальном времени значительно расширилась, чему способствовали, прежде всего, военные ведомства и службы внутренней безопасности ведущих промышленно развитых стран. Недавние достижения в области аэрозольной оптики, микробиологии и молекулярной биологии способствовали разработке новых концепций быстрого обнаружения, идентификации и подсчёта аэрозольных биологических агентов [10]. Различные принципы, например, анализ отдельных микроорганизмов, были интегрированы в автоматизированные системы биодетекции, что заложило основу для разработки совместимых с полевыми системами биодетекции сигнального типа, способных работать непрерывно в течение длительного времени.

13.8

Очистка воздуха в помещениях от биоаэрозольных частиц и респираторных
Защита

13.8.1

Очистка воздуха

Разработано множество методов контроля аэрозольных загрязнителей, включая биологические частицы. Традиционные методы, такие как механическая фильтрация и электростатическое осаждение, были внедрены в коммерческие устройства различной производительности и эффективности [116]. Широко и успешно применяемые в

При идеальном процессе фильтрации предполагается, что частицы будут навсегда удерживаться после первого контакта с волокном фильтра или уже захваченной частицей.

В действительности захваченные частицы могут повторно попасть из фильтра в воздушный поток.

Биологические частицы, собранные на фильтрах систем отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха, со временем могут накапливаться на фильтрующем материале, что увеличивает вероятность повторной аэролизации. Данные о накоплении бактерий и грибов в воздухе на стационарных воздушных фильтрах, их выживании и повторном уносе представлены в научной литературе [117–119].

В качестве альтернативы традиционной фильтрации и электростатическому осаждению, эмиссия униполярных ионов в воздушную среду рассматривается как метод контроля воздуха в помещении. При определенных уровнях концентрации ионов и частиц ионы в воздухе могут эффективно заряжать частицы в воздухе. В результате униполярно заряженные аэрозольные частицы мигрируют к поверхностям в помещении и в конечном итоге оседают на этих поверхностях. Экспериментально исследовалась и была показана способность ионной эмиссии снижать концентрацию пыли и микроорганизмов в воздухе в помещениях [120–125]. Среди нескольких методов зарядки частиц коронная ионизация, как известно, особенно эффективна для зарядки мелких аэрозольных частиц, включая мелкие и ультрадисперсные фракции [126–129].

На основании экспериментальных данных Ли и др. [123] пришли к выводу, что излучатели ионов коронного разряда (положительных или отрицательных), способные создавать плотность ионов $105 - 106 \text{ e}^{\pm} \text{ см}^{-3}$, могут быть эффективными в контроле аэрозольных загрязнителей размером с бактерии и вирусы в воздухе помещений, например, в типичном офисе или жилой комнате.

Теоретическое моделирование, выполненное Майей и др. [130], подтверждает приведенные выше выводы. При высокой скорости эмиссии ионов подвижность частиц становится достаточной для развития значительных скоростей миграции для удаления большинства аэрозольных загрязнителей из объема воздуха размером с комнату в течение десятков минут. Эффективность удаления частиц существенно не влияла на размер частиц, в то время как она возрастала с увеличением скорости эмиссии ионов и времени эмиссии. Было обнаружено, что коммерчески доступные униполярные ионные очистители воздуха (например, VI-2500, Wein Products, Inc., Лос-Анджелес, Калифорния, США), работающие в течение 30 минут, удаляют из воздуха приблизительно 97% частиц размером 0,1 мкм и приблизительно 95% частиц размером 1 мкм в дополнение к эффекту естественного распада. Кроме того, сообщалось о значительном бактерицидном эффекте униполярной эмиссии ионов [131].

В то время как некоторые методы очистки воздуха в помещении направлены исключительно на снижение концентрации аэрозолей, другие предназначены для инактивации жизнеспособных биоаэрозолей. Недавно было разработано несколько методов для контроля жизнеспособности биоаэрозолей, включая эмиссию ионов, генерацию озона, бактерицидное ультрафиолетовое (УФ) облучение и фотоокисление с использованием УФ-излучения и TiO_2 в качестве фотокатализатора. Гриншпун и соавторы [21] исследовали метод очистки воздуха в помещении, который сочетает в себе эмиссию униполярных ионов и фотокаталитическое окисление, стимулируемое специально разработанной ячейкой радиационной каталитической ионизации (RCI), в двух испытательных камерах (2,75 и 24,3 м³) с использованием небиологических и биологических аэрозолей. Было отмечено, что концентрация аэрозоля

удаление происходило за счёт униполярной ионной эмиссии, а инаktivация жизнеспособных микроорганизмов в воздухе была связана с фотокаталитическим окислением. Примерно 90% изначально жизнеспособных вирусов MS2 были инаktivированы в результате 10–60-минутного воздействия фотокаталитического окисления. Примерно 75% жизнеспособных спор *B. subtilis* были инаktivированы в течение 10 минут, а около 90% и более — через 30 минут.

Ответ конкретного вида на конкретный стресс определяет эффективность конкретного метода инаktivации против этого вида. Различные микробные группы обеспечивают разные ответы. Например, в отличие от вегетативных клеток, споры устойчивы к тепловому стрессу [132]. Инаktivация спор высокими температурами была широко изучена, но большинство этих исследований касалось микроорганизмов в водной или на твердой среде [132–135]. Очень мало экспериментов было проведено с аэрозольными спорами, но см. исследования Юнга и др. [136] с грибовыми спорами и Гриншпуна и др. [137] с бактериальными спорами. До сих пор эффект термической инаktivации аэрозольных жизнеспособных спор не был в достаточной степени охарактеризован и понят, особенно для периодов воздействия, таких как 10^{-2} с. Основываясь на своих экспериментальных данных, Гриншпун и др. [137] предположили, что термическая инаktivация спор *B. subtilis* происходит в результате термического повреждения ДНК и денатурации основных белков. Эти повреждения могут быть устранены при определённом уровне термического воздействия. Однако способность к самовосстановлению снижается при более высоких уровнях термического воздействия на аэрозольные микроорганизмы, так что повреждения становятся полностью необратимыми.

Поскольку тепловые процессы считаются эффективными, безопасными и экологически безопасными для контроля жизнеспособных биоаэрозольных частиц в условиях непрерывного потока [136], необходимо дальнейшее изучение микробиологических и биохимических аспектов повреждения аэрозольных микроорганизмов, вызванного воздействием тепла, а также установление взаимосвязи между температурой и временем воздействия. Особое внимание следует уделить кратковременному воздействию (10^{-2} с), что является уникальной особенностью аэрозольных систем (в отличие от водных или твердых сред, в которых или на поверхности которых микроорганизмы обычно подвергаются воздействию стрессовых факторов в течение нескольких минут или часов).

Некоторые коммерческие очистители воздуха генерируют избыточное количество озона, выступая либо в качестве основного биоцидного агента, либо в качестве побочного продукта. Их производители утверждают, что озон помогает снизить воздействие загрязняющих веществ в воздухе, включая биологические частицы, но это не подтверждено достоверными научными исследованиями. Более того, эти устройства вызывают опасения по поводу общественного здравоохранения [138]. Среди различных рекомендаций по воздействию озона для производственной среды указаны следующие пороговые значения: 0,2 ppm в течение 2 часов [139], 0,05–0,10 ppm в течение 8 часов [139], 0,1 ppm в течение 8 часов [140] и 0,05 ppm для мгновенного (без ограничения по времени) воздействия [141].

Для сравнения, Агентство по охране окружающей среды установило стандарты для наружного воздуха на уровне 0,075 ppm (1997) и 0,08 ppm (2008) в течение 8 часов [142] (недавно было предложено снизить эти стандарты). Насколько нам известно, нет научных доказательств того, что озон сам по себе играет какую-либо роль в снижении количества аэрозольных частиц в помещениях. Генераторы озона могут инаktivировать жизнеспособные микроорганизмы, однако эта инаktivация происходит в концентрациях, значительно превышающих санитарные нормы [143, 144].

Гриншпун и др. [145] продемонстрировали, что улавливание аэрозольных частиц на фильтрующем материале может быть значительно улучшено благодаря непрерывной униполярной ионизации воздуха вблизи фильтра. Аграновски и др. [146] показали, что эффект улучшения может быть достигнут для коммерческих фильтров HVAC с низкой эффективностью. Ионы воздуха с высокой подвижностью осаждаются на волокнах, образуя макроскопическое электрическое поле, которое экранирует часть входящих униполярно заряженных частиц за счет сил отталкивания. Эффект был подтвержден испытаниями с аэрозольными бактериальными клетками, бактериальными и грибковыми спорами, а также вирусоносителями [147].

13.8.2

Защита органов дыхания

Противоаэрозольные респираторы и хирургические маски широко используются для снижения воздействия на дыхательные пути различных опасных аэрозолей, включая биологические аэрозоли. Более ранние исследования, мотивированные главным образом необходимостью защиты работников здравоохранения от туберкулеза, касались эффективности фильтров устройств защиты органов дыхания, подвергающихся воздействию бактерий, находящихся в воздухе [148–151]. Они продемонстрировали значительные различия между проникновением микроорганизмов, находящихся в воздухе, и инертных частиц, которые в значительной степени объяснялись формой частиц. Было обнаружено, что при соотношении сторон 4 проникновение палочковидных бактерий составляет примерно половину проникновения сферических частиц того же аэродинамического диаметра [151]. Дальнейшие отчеты показали, что спорообразующие бактерии *B. subtilis* и вегетативные клетки *P. fluorescens*, собранные на обычных полипропиленовых фильтрах для респираторов, вряд ли будут расти на этом фильтре даже при оптимальных условиях питания и инкубации [118]. Аналогичные результаты были получены для *Mycobacterium smegmatis* [152].

Фильтрующие респираторы с маской, используемые для предотвращения воздействия биоаэрозолей, подлежат сертификации в отношении эффективности улавливания их фильтров. В США они сертифицируются в соответствии с правилами Национального института охраны труда и здоровья (NIOSH) [153] и оцениваются как N95 (эффективность улавливания фильтра 95%), N99 (99%), N100 (99,97%) и т. д. Сертификационные испытания проводятся путем воздействия на фильтр нейтрализованными частицами аэрозоля NaCl размером приблизительно 0,3 мкм (медианный аэродинамический диаметр) при скорости потока 85 л/мин. Значение 0,3 мкм в настоящее время принято в качестве наиболее проникающего размера частиц (MPPS) для фильтров твердых частиц. Однако многочисленные исследования показали, что MPPS может значительно различаться в зависимости от модели фильтра и условий эксплуатации. Использование электрически заряженных волокон в респираторных фильтрах смещает MPPS в нанодиапазон, составляющий около 30–70 нм [154]. Это открытие особенно важно, учитывая, что многие вирусные частицы попадают в указанный выше диапазон размеров. Эффективность улавливания респираторных фильтров N95 и N99 в отношении аэрозольных вирусов недавно была исследована Балази и соавторами [155] и Энингером и соавторами [23]. Эти исследования показали, что

Установлено, что они обладают гораздо более высокой проницаемостью фильтра и, следовательно, в целом неэффективны в защите пользователя от опасности биоаэрозолей. (Признано, что, в отличие от фильтрующих респираторов, хирургические маски изначально не были предназначены для защиты пользователя, а, напротив, были направлены на уменьшение количества частиц, выбрасываемых пользователем в окружающий воздух.)

Существующие испытания эффективности респираторных фильтров не решают проблему жизнеспособности. В то же время, несколько производителей средств защиты органов дыхания недавно представили фильтрующие материалы, которые, как утверждается, обладают антимикробными свойствами, то есть способны инактивировать бактерии и вирусы, проникающие через респираторный фильтр. Для проверки этих заявлений были разработаны экспериментальные протоколы, позволяющие различать физическую и жизнеспособную фильтрацию при воздействии на респиратор биоаэрозолей [22]. Доказательств мгновенного эффекта инактивации пока не получено; изучается долгосрочное действие некоторых биоцидных соединений (например, встроенного йода).

Новая концепция непрерывной эмиссии униполярных ионов вблизи фильтра (описанная в предыдущем разделе для стационарных фильтров) была исследована для фильтрующих респираторов и хирургических масок, протестированных на дыхательных манекенах [156, 157]. Было обнаружено, что она обеспечивает значительное снижение проникновения частиц (примерно в 3000 раз), делая фильтр респиратора практически идеальной защитой [157]. Наиболее значительный эффект усиления достигается в диапазоне размеров вирусных и бактериальных частиц. Данный подход дополнительно изучается для применения в респираторной защите.

Существующие протоколы оценки эффективности лицевых респираторов учитывают эффективность фильтрующего материала, но не учитывают роль утечек через лицевой obturator. В то же время респираторы и лицевые маски не идеально подходят; в результате утечка через лицевой obturator представляет собой существенный путь проникновения частиц, который может конкурировать с проникновением фильтрующего материала и даже превосходить его. Сравнивая результаты испытаний на людях и манекенах с одинаковым режимом дыхания, было обнаружено, что количество частиц, проникающих через утечку через лицевой obturator, превышает проникновение через фильтрующий материал на порядок: оно (в среднем) примерно в 7 раз больше для частиц размером 40 нм, примерно в 10 раз для 100 нм и примерно в 20 раз для 1 мкм [158]. Эти результаты свидетельствуют о том, что основные усилия по улучшению конструкции респиратора следует сместить в сторону лучшего прилегания периферии респиратора к поверхности лица.

Недавние вспышки атипичной пневмонии (ТОРС), птичьего гриппа (H5N1) и свиного гриппа (H1N1), а также растущая обеспокоенность по поводу будущих заболеваний, передающихся воздушно-капельным путем (включая угрозу биотерроризма), значительно усилили общественный интерес к исследованиям, связанным с контролем и защитой от биоаэрозольных частиц. Для решения этих задач на национальном и международном уровнях разрабатываются междисциплинарные исследовательские программы, включающие сотрудничество между специалистами по аэрозолям, микробиологами и экспертами в области общественного здравоохранения.

1. Херст, Дж. М. (1995) Биоаэрозоли: введение, ретроспектива и перспективы, в «Справочнике по биоаэрозолям» (редакторы CS Cox и CM Wathes), Льюис, Бока-Ратон, Флорида, стр. 5–14.
2. Сингерсон, Г. (1870–74). Микроатмосферические исследования. Proc. R. Irish Acad., Вторая серия, Sci., 13–31.
3. Спурни, К. (2001) в разделе «Аэрозольные измерения» Обеспечение: Принципы, методы и применение, 2-е изд. (ред. П.А. Барон и К. Виллеке), John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк, глава 1, стр. 3–30.
4. Хо, Дж. и Гриффитс, У. Д. (редакторы) (1994) Специальный выпуск. J. Aerosol Sci., 25 (8), 1369–1613.
5. Лейси, Дж. (ред.) (1997) Специальные выпуски Сю: Отбор проб и быстрый анализ биоаэрозолей. J. Aerosol Sci., 28 (3), 345–538.
6. Гриншпун, С.А. и Кларк, Дж.М. (редакторы) (2005) Специальный выпуск: Измерение и характеристика биоаэрозолей. Журнал аэрозольных наук, 36 (5–6), 553–812.
7. Гриншпун, С.А. и Аграновский, И.Е. (редакторы) (2008) Специальный выпуск: Исследование биоаэрозолей. CLEAN – Soil, Air, Water, 36 (7), 535–621.
8. Ноблер, С.Л., Махмуд, А.А.Ф., и Прей, Л.А. (ред.) (2002) Биологические угрозы и терроризм: оценка возможностей науки и реагирования, National Academy Press, Вашингтон, округ Колумбия.
9. Фонг, И. В. и Алибек, К. (редакторы) (2009) Биотерроризм и инфекционные агенты, Springer, Берлин.
10. Моррисон, Д., Миланович, Ф., Ивницкий, Д. и Остин, Т.Р. (2005) Защита от биотеррора: технологии обнаружения, стратегии внедрения и коммерческие возможности: Труды семинара передовых исследований НАТО, Springer, Берлин.
11. Национальный исследовательский совет (2007) Защита людей в зданиях и их эксплуатации от биологических и химических угроз, передающихся воздушно-капельным путем, National Academies Press, Вашингтон, округ Колумбия.
12. Национальный исследовательский совет (2008) Структура оценки опасности для здоровья, представляемой биоаэрозолями, National Academies Press, Вашингтон, округ Колумбия.
13. Кокс, СХ и Эййтс, СМ (1995) Введение редактора в «Справочнике по биоаэрозолям» (ред. CS Cox и CM Уотс), Льюис, Бока-Ратон, Флорида, стр. 3–4.
14. Репонен, Т., Невалайнен, А., Виллеке, К. и Гриншпун, С.А. (2009) Отбор проб биологических частиц, в книге «Измерение аэрозолей: принципы, методы и применение», 3-е изд. (ред. РА Барон, К. Виллеке и П. Кулкарни), John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк, глава 24.
15. Янике, Р. (2005) Обилие Клеточный материал и белки в атмосфере. Наука, 308, 73.
16. Гриншпун С.А., Аграновский, ИЕ (2008) Редакционная статья – Специальный выпуск: Исследование биоаэрозолей. CLEAN – Почва, воздух, вода, 36 (7), 541–543.
17. Рошак, Д.Б. и Колвелл, Р.Р. (1987) Стратегии выживания бактерий в естественной среде. Microbiol. Rev., 51, 365–379.
18. Ринсоз Т., Дюкенн П., Грефф-Миргет Г. и Опплигер А. (2008) Применение ПЦР в реальном времени для оценки общей бактериальной обсемененности воздуха: сравнение эпифлуоресцентной микроскопии и методов, основанных на культуральных исследованиях. Атмосфера. Окружающая среда, 42, 2902–2910.
19. Ли Т., Гриншпун С.А., Мартузявичюс Д., Адхикари А., Кроуфорд К. и Репонен Т. (2006). Культивируемость и концентрация грибов в воздухе внутри и снаружи помещений шести односемейных домов. Атмосфера. Окружающая среда., 40, 2902–2910.
20. Дойч, Р.Н. и Кук, Т.М. (1973) Введение в бактерии и их экологию, University Park Press, Балтимор, Мэриленд.
21. Гриншпун, С.А., Адхикари, А., Хонда, Т., Ким, К.-Й., Тойвола, М., Рао, К.С.Р. и Репонен, Т. (2007) Контроль аэрозольных загрязнителей в воздухе помещений: сочетание снижения концентрации частиц с микробной инактивацией. Технологии окружающей среды, 41 (2), 606–612.
22. Энингер Р., Адхикари А., Репонен, Т. и Гриншпун, С.А. (2008) Различение физического и жизнеспособного

- Почва, воздух, вода, 36 (7), 615–621.
23. Эннигер, Р., Хонда, Т., Адхикари, А., Хейнонен-Тански, Х., Репонен, Т. и Гриншпун, С.А. (2008) Эффективность фильтрации респираторов N99 и N95 против вирусов и мельчайших частиц. *Ann. Occup. Hyg.*, 52 (5). 385–396.
 24. Лоуэн, А.С., Мубарека, С., Стил, Дж. и Палезе, П. (2007) Передача вируса гриппа зависит от относительной влажности и температуры. *PLoS Pathog.*, 3, 1470–1476.
 25. Невалайнен А. (1989) Бактериальные. Аэрозоли в воздухе помещений. Публикации Национального института общественного здравоохранения Университет Финляндии АЗ/1989. Научная диссертация.
 26. Горный Р., Дуткевич Дж. и Крысинска-Тракик, Э. (1999) Распределение размеров бактериальных и грибковых биоаэрозолей в воздухе помещений. *Ann. Selskokozyaystvennaya okruzhayushchaya sreda i medicina*, 6, 105–113.
 27. Эдуард, В., Лейси, Дж., Карлссон, К., Палмгрен, У., Штром, Г. и Бломквист, Г. (1990) Оценка методов подсчета микроорганизмов в пробах фильтров из сильно загрязненных производственных сред. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 51, 427–436.
 28. Лейси Дж. и Дуткевич Дж. (1994). Биоаэрозоли и профессиональные заболевания легких. *J. Aerosol Sci.*, 25, 1371–1404.
 29. Репонен Т., Хиваринен А., Руусканен, Й., Раунемаа, Т. и Невалайнен, А. (1994) Сравнение концентраций и распределения размеров спор грибов в зданиях с плесенью и без неё. *J. Aerosol Sci.*, 25, 1595–1603.
 30. Бразел, Т.Л., Дуглас, Д.Р., Уилсон, С.С. и Штраус, Д.К. (2005) Обнаружение в воздухе макроциклических трихотеценовых микотоксинов *Stachybotrys chartarum* на частицах, меньших по размеру, чем конидии. *Прикладная экологическая микробиология*, 71, 114–122.
 31. Репонен, Т., Сео, С.-К., Гримсли, Ф., Ли, Т., Кроуфорд, К. и Гриншпун, С.А. (2007) Фрагменты грибов в заплесневелых домах: полевое исследование домов в Нью-Йорке
 32. Рантио-Лехтимаки, А. (1995) Аэробиология пыльцы и пыльцевых антигенов, в *Bioaerosols Handbook* (редакторы С.С. Cox и С.М. Wathes), Льюис, Бока-Ратон, Флорида, стр. 887–406.
 33. Мигель, АГ, Тейлор, П.Е., Хаус, Дж., Гловски, М.М. и Флаган, Р.К. (2006) Влияние метеорологических условий на высвобождение респираторных фрагментов из пыльцы вяза китайского. *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 690–696.
 34. Гриншпун, С.А., Горни, Р.Л., Репонен, Т., Виллеке, К., Тракумас, С., Холл, П. и Дитрих, Д.Ф. (2002) Новый метод оценки потенциальной аэрозолизации спор с загрязненных поверхностей. *Труды Шестой международной конференции по аэрозолям*, 8–13 сентября 2002 г., Тайбэй, Тайвань (ред. С.С. Wang), т. 2, стр. 767–768.
 35. Сивасубрамани С.К., Нимейер Р.Т., Репонен Т. и Гриншпун С.А. (2004) Оценка аэрозольного потенциала спор грибов в домах, пораженных плесенью. *Воздух в помещениях*, 14, 405–412.
 36. Сивасубрамани С.К., Нимейер Р.Т., Репонен Т. и Гриншпун С.А. (2004) Тестер силы источника спор грибов: лабораторная оценка новой концепции. *Sci. Total Environ.*, 329, 75–86.
 37. Горный, Р.Л., Репонен, Т., Гриншпун, С.А. и Виллеке, К. (2001) Сила источника аэрозолизации спор грибов из заплесневелого строительного материала. *Атмосфера. Окружающая среда*, 35, 4853–4862.
 38. Адхикари А., Юнг Дж., Репонен Т., Льюис, Дж. С., Деграсс, Э. К., Гримсли, Л. Ф., Чу, Г. Л. и Гриншпун, С. А. (2009) Аэрозолизация грибов, (1 3)-β-D-глюкана и эндотоксина из пострадавших от наводнения материалов, собранных в домах Нового Орлеана. *Environ. Res.*, 109, 215–224.
 39. Нимейер Р.Т., Сивасубрамани С.К., Репонен Т. и Гриншпун С.А. (2006) Оценка грибкового заражения в домах, пораженных плесенью: сравнение различных методов. *J. Occup. Environ. Hyg.*, 3 (5), 262–273.
 40. Попендорф В., Миллер Э.Р., Спринс Н.Л., Селим М.С., Торн П.С.,

- острых опасных, связанных с жидкостями для металлообработки.
Являюсь. J. Ind. Med., 30, 744–749.
41. О'Брайен, Д.М. (2003) Карта аэрозолей-пинг объекта с множественными случаями гиперчувствительного пневмонита: демонстрация снижения количества тумана и возможная зависимость доза/реакция. Appl. Occup. Environ. Hyg., 18, 947–952.
42. Тайбджи, С.М. и Фулдс, И.С. (2003) Заболевания кожи, вызванные микроорганизмами у рабочих, контактирующих с жидкостями для металлообработки. Occup. Med., 53, 483–484.
43. Репонен, Т., Ван, Х.Х. и Гриншпун, С.А. (2005) Влияние микробного загрязнения водосодержащих жидкостей для металлообработки на аэролизацию частиц и микробных фрагментов. J. ASTM Int., 2 (8), JA12838. doi: 10.1520/JA12838 44. Ван, Х., Репонен, Т., Адхикари, А., Виллеке К. и Гриншпун С.А. (2004) Влияние типа жидкости и микробных свойств на аэролизацию микроорганизмов из металлообрабатывающих жидкостей. Aerosol Sci. Technol., 38 (11), 1139–1148.
45. Ван Х., Репонен Т., Мартузявичюс Д., Гриншпун С.А. и Виллеке К. (2005) Аэролизация мелких частиц увеличивается из-за микробного загрязнения металлообрабатывающих жидкостей. J. Aerosol Sci., 36 (5), 721–734.
46. Улевицус, В., Виллеке, К., Гриншпун, С.А., Доннелли, Дж., Лин, Х. и Майнелис, Г. (1997) Аэролизация частиц пузырьками жидкости: характеристики и разработка генератора. Аэрозольные научные технологии, 26 (2), 175–190.
47. Репонен Т., Виллеке К., Улявичюс, В., Гриншпун, С.А., и Доннелли, Дж. (1997) Методы рассеивания микроорганизмов в воздухе. Aerosol Sci. Технологии, 27 (3), 405–421.
48. Энингер, Р., Хоган, К.Дж., Бисвас, П., Адхикари, А., Репонен, Т. и Гриншпун, С.А. (2009) Электрораспыление против распыления для аэролизации и тестирования фильтров с вирусными частицами. Аэрозольные научные технологии, 43 (4), 298–304.
- аэрозоли. Атмосфера. Окружающая среда, 21, 451–456.
50. Chatigny, MA, Macher, JM, Burge, HA и Solomon, WR (1989) Отбор проб микроорганизмов и аэроаллергенов в воздухе в (ред. SV Hering), Приборы для отбора проб воздуха для оценки загрязнителей атмосферы, 7-е издание, опубли., Американская конференция государственных промышленных гигиенистов, Inc., стр. 199–220.
51. Флэнниган, Б. (1997) Отбор проб воздуха для выявления грибков в помещениях. Журнал аэрозольных наук, 28, 381–392.
52. Лезер, Т.Д., Бойе, М. и Хендриксен, Н.Б. (1995) Выживаемость и активность штамма *Pseudomonas* sp. B13(FR1) в морском микрокосме, определяемые с помощью количественной ПЦР и зонда, нацеленного на рРНК, и его влияние на местный бактериопланктон. Appl. Environ. Микробиол., 61, 1201–1207.
53. Мачер, Дж. М. (редактор) (1999) Биоаэрозоли: Оценка и контроль. Американская ассоциация Конференция государственных промышленных гигиенистов, Цинциннати, Огайо.
54. Мюленберг, М.Л. (2003) Выборка устройства. Иммунол. Аллергия Клини. N. Am., 23, 337–355.
55. Гриншпун, С.А., Буттнер, М.П., и Виллеке, К. (2007) в «Руководстве по экологической микробиологии», 3-е изд. (ред. К.Дж. Херст, Р.Л. Кроуфорд, ГР.Дж.Л. Гарланд, Д. А. Липсон, А. Л. Миллс и Л. Д. Штетценбах), ASM Press, Вашингтон, округ Колумбия, стр. 939–951.
56. Гриншпун С.А., Репонен Т. (2004) Отбор биологических частиц из окружающей среды: физические принципы, эффективность и оценка воздействия. Int. Aerobiol. Newsl., 59, 1–2.
57. Гриншпун, С.А., Чанг, К.В., Невалайнен А. и Виллеке К. (1994) Входные характеристики проб биоаэрозоля plers. J. Aerosol Sci., 25, 1503–1522.
58. Андерсен, А.А. (1958) Новый пробоотборник для сбора, измерения и подсчета жизнеспособных частиц в воздухе. J. Bacteriol., 76, 471–484.
59. Марпл, В.А., Рубоу, К.Л. и Олсон, Б.А. (2001) в разделе «Измерение аэрозолей»:

- К. Виллеке), John Wiley & Sons, Inc., Нью-Йорк, стр. 229–260.
60. Невалайнен А., Пастушка Й., Либхабер Ф. и Виллеке К. (1992).
Производительность пробоотборников биоаэрозолей: характеристики сбора и особенности конструкции пробоотборников. Атмосфера.
- Окружающая среда., 26A, 531–540. 61. (а) Трунов, М., Тракумас, С., Виллеке, К., Гриншпун, С.А. и Репонен, Т. (2001) Сбор частиц биоаэрозоля путем удара: эффект агломерации и отскока спор грибов. *Aerosol Sci. Technol.*, 34 (6), 490–498; (б) Трунов, М., Тракумас, С., Виллеке, К., Гриншпун, С.А. и Репонен, Т. (2001) Сбор частиц биоаэрозоля путем удара: эффект агломерации и отскока спор грибов. *Aerosol Sci. Technol.*, 35 (1), 617–624.
62. Айзенберг В., Репонен Т., Гриншпун С.А., Виллеке К. (2000) Характеристики пробоотборников AIR-O-Cell, Burkard и пуговичных пробоотборников для полного подсчета спор в воздухе. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 61 (6), 855–864.
63. Гриншпун С.А., Майнелис Г., Трунов М., Горный Р.Л., Сивасубрамани С.К., Адхикари А. и Репонен Т. (2005).
Сбор спор в воздухе с помощью кольцевых одноступенчатых импакторов с малым расстоянием между струей и пластиной. *J. Aerosol Sci.*, 36 (5), 575–591.
64. Гриншпун С.А., Адхикари А., Чо, С.-Х., Ким, К.-Й., Ли, Т. и Репонен, Т. (2007) Небольшое изменение конструкции щелевого биоаэрозоля влияет на его улавливание или значительно улучшает его характеристики. *Журнал окружающей среды*, 9, 855–861.
65. Стюарт, С.Л., Гриншпун, С.А., Виллеке, К., Терзиева, С., Улевичус, В. и Доннелли, Дж. (1995) Влияние ударного воздействия на восстановление микроорганизмов на поверхности агара. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61, 1232–1239.
66. Терзиева С., Доннелли Дж., Улевицус В., Гриншпун С.А., Виллеке К., Стельма Г.Н. и Бреннер К. (1996).
Сравнение методов обнаружения и подсчета аэрозольных частиц микроорганизмы, собранные жидкостью
67. Яо, М. и Майнелис, Г. (2007) Анализ эффективности портативного импактора для подсчета жизнеспособных биоаэрозолей. *Журнал охраны окружающей среды и гигиены*, 4, 514–524.
68. Гриншпун С.А., Виллеке К., Улявичус В., Юозайтис А., Терзиева С., Доннелли Дж., Стелма Г.Н. и Бреннер К. (1997) Влияние удара, отскока и повторной аэрозолизации на эффективность улавливания импинжерами. *Aerosol Sci. Technol.*, 26, 326–342.
69. Лин, Х., Виллеке, К., Улевичус, В. и Гриншпун, С.А. (1997) Влияние времени отбора проб на эффективность сбора цельностеклянных импинжеров. *Am. Ind. Hyg. Assoc. Дж.*, 58, 480–488.
70. Лин Х., Репонен Т., Виллеке К., Гриншпун, С.А., Фоларде, К.К. и Энсор, Д.С. (1999) Долгосрочный отбор проб бактерий и грибов из воздуха в неиспаряющуюся жидкость. *Атмосфера. Окружающая среда.*, 33, 4291–4298.
71. Лин, Х., Репонен, Т., Виллеке, К., Ван, З., Гриншпун, С.А. и Трунов, М. (2000) Выживаемость микроорганизмов в воздухе при сборе вихревого аэрозоля. *Aerosol Sci. Technol.*, 32 (3), 184–196.
72. Виллеке К., Лин Х. и Гриншпун. SA (1998) Улучшенный сбор аэрозоля путем комбинированного удара и центробежного движения. *Aerosol Sci. Technol.*, 28, 439–456.
73. Аграновский И.Е., Аграновский В., Гриншпун, С.А., Репонен, Т. и Виллеке, К. (2002) Сбор микроорганизмов из воздуха в жидкость путем барботирования через пористую среду. *Аэрозольные научные технологии*, 36 (4), 502–509.
74. Аграновский И.Е., Аграновский В., Гриншпун, С.А., Репонен, Т. и Виллеке, К. (2002) Разработка и оценка нового персонального пробоотборника для культивируемых микроорганизмов в воздухе. *Атмосфера. Окружающая среда.*, 36 (5), 889–898.
75. Аграновский И.Е., Сафатов А.С., Бородулин А.И., Пьянков О.В., Петрищенко В.А., Сергеев А.Н., Сергеев А.А., Аграновский В., Гриншпун С.А. (2005) Новый персональный пробоотборник жизнеспособных воздушно-капельных вирусов:

76. Аграновский И.Е., Сафатов А.С., Пьянков О.В., Сергеев А.А., Сергеев А.Н., Гриншпун С.А. (2005). Долгосрочный отбор проб жизнеспособных вирусов, передающихся воздушно-капельным путем. *Aerosol Sci. Technol.*, 39 (9), 912–918.
77. Верро Д., Муано С. и Дюшен, К. (2008) Методы отбора проб вирусов, передающихся воздушно-капельным путем. *Микробиол. Mol. Biol. Rev.*, 72, 413–444.
78. Бертон, Северная Каролина, Адхикари, А., Гриншпун, С.А., Хорнинг, Р., и Репонен, Т. (2005) Влияние фильтрующего материала на сбор биоаэрозоля возбудителя *Bacillus anthracis*. *J. Environ. Monit.*, 7 (5), 475–480.
79. Бертон, Северная Каролина, Гриншпун, С.А., и Репонен, Т. (2007) Физическая эффективность улавливания бактерий и вирусов фильтрующими материалами. *Ann. Occup. Hyg.*, 51 (2), 143–151.
80. Дженсен, П.А., Тодд, У.Ф., Дэвис, Г.Н. и Скарпино, П.В. (1992) Оценка восьми пробоотборников биоаэрозолей, подвергнутых воздействию аэрозолей свободных бактерий. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 53, 660–667.
81. Лундхольм, И.М. (1982) Сравнение методов количественного определения бактерий в воздухе и оценки общего количества жизнеспособных микроорганизмов . *Окружающая среда. Микробиол.*, 44, 179–183.
82. Торн, П.С., Кикхаефер, М.С., Уиттен, П., и Донэм, К.Дж. (1992) Сравнение методов отбора проб биоаэрозолей в свинарниках . *Окружающая среда. Микробиол.*, 58, 2543–2551.
83. Ван З., Репонен Т., Гриншпун С.А., Горный Р.Л. и Виллеке К. (2001) Влияние времени отбора проб и влажности воздуха на биоэффективность фильтрующих пробоотборников для сбора биоаэрозолей. *J. Aerosol Sci. Technol.*, 32 (5), 661–674.
84. Соломон, У. Р. (1975) Оценка фунг-Распространенность гаса в жилых интерьерах. Дж. *Аллергия Клини. Иммунол.*, 56, 235–242.
85. Бюттнер, М.П. и Штетценбах, Л.Д. (1993) Мониторинг спор грибов в воздухе в экспериментальной среде помещения для оценки методов отбора проб и влияния деятельности человека на отбор проб воздуха. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 219–226.
- Грибковая флора воздуха, определяемая с помощью пробоотборника Андерсена и гравитационного осаждения. *J. Allergy*, 44, 214–227.
87. Сэйер, У. Дж., Макнайт, Н. М., и Уилсон, Х. В. (1972) Бактерии в воздухе больницы, оцененные с помощью пробоотборника Андерсена и гравитационного осаждения на пластине. *Американский журнал клинической патологии*, 58, 558–562.
88. Майнелис, Г., Гриншпун, С.А., Виллеке, К., Репонен, Т., Улевичус, В. и Хинтц, П. (1999) Сбор микроорганизмов в воздухе методом электростатического осаждения. *Aerosol Sci. Technol.*, 30 (2), 127–144.
89. Майнелис Г., Виллеке К., Барон П., Репонен Т., Гриншпун С.А., Горный Р.Л. и Тракумас С. (2001) Электрические заряды переносимых по воздуху микроорганизмов. *Журнал аэрозольных наук*, 32 (9), 1087–1110.
90. Майнелис, Г., Адхикари, А., Виллеке, К., Ли, С.-А., Репонен, Т. и Гриншпун, С.А. (2002) Сбор микроорганизмов из воздуха с помощью нового электрофильтра. *J. Aerosol Sci.*, 33 (10), 1417–1432.
91. Майнелис, Г., Горный, Р.Л., Трунов, М., Гриншпун, С.А., Барон, П., Ядав, Дж. и Виллеке, К. (2002) Влияние электрических зарядов и полей на повреждения и жизнеспособность бактерий в воздухе. *Биотехнология. Биоинженерия*, 79 (2), 229–241.
92. Майнелис Г., Виллеке К., Адхикари, А., Репонен Т., Гриншпун С.А. (2002) Конструкция и эффективность нового электрофильтра для сбора биоаэрозолей. *Aerosol Sci. Technol.*, 36, 1073–1085.
93. Майнелис Г., Виллеке К., Барон П., Гриншпун Т. С.А. и Репонен Т. (2002) Индукционная зарядка и электростатическая классификация частиц микрометрового размера для исследования электробиологических свойств микроорганизмов в воздухе. *Aerosol Sci. Technol.*, 36 (4), 479–491.
94. Ли, С.-А., Виллеке, К., Майнелис, Г., Адхикари, А., Ван, Х., Репонен, Т. и Гриншпун, С.А. (2004) Оценка электрического заряда микроорганизмов в воздухе с помощью нового биоаэрозоля

95. Моррис, К. Дж. (1995) Современные микроскопические методы анализа биоаэрозолей, в «Справочнике по биоаэрозолям» (ред. CS Cox и CM Wathes), Льюис, Бока-Ратон, Флорида, стр. 285–316.
96. Хенсель, А. и Петцольдт, К. (1995) Биологический и биохимический анализ бактерий и вирусов в Справочнике по биоаэрозолям (ред. К. С. Кокс и К. М. Уотс), Льюис, Бока-Ратон, Флорида, стр. 335–360.
97. Эрл, К.Д., Кинг, Э.М., Цай, А., Питтман, К., Сарич, Б., Вейлс, Л., Годбаут, Р., Оливер, К.Г. и Чепмен, М. (2007) Высокопроизводительная флуоресцентная мультиплексная матрица для оценки воздействия аллергенов в помещениях. J. Аллергия Клини. Иммунол., 119, 428–433.
98. Райландер, Р. (2002) Эндотоксин в Воздушная среда – воздействие и влияние на здоровье. J. Endotoxin Res., 8 (4), 241–252.
99. Сео С.-Х., Репонен Т., Левин Л., Борчелт Т., Гриншпун С.А. (2008) Аэрозолизация частиц (1–3)-β-D-глюкана из заплесневелых материалов. Прикладная экологическая микробиология, 74 (3), 585–593.
100. Со С.Х., Репонен Т., Левин Л. и Гриншпун С.А. (2009). Фракционированные по размеру концентрации (1–3)-β-D-глюкана, распыляемые из разных заплесневелых строительных материалов. Sci. Total Environ., 407, 806–814.
101. Чо, С.-Х., Сео, С.-Х., Шмехель, Д., Гриншпун, С.А. и Репонен, Т. (2005) Аэродинамические характеристики и респираторное отложение фрагментов грибов. Атмосфера и окружающая среда, 39, 5454–5465.
102. Хендри, К.М. и Коул, Э.К. (1993) Обзор микотоксинов в воздухе помещений. Дж. Токсикол. Окружающая среда. Здоровье, 38, 183–198.
103. Йоханнинг, Э. (ред.) (2001) Биоаэрозоли, Грибы и микотоксины: воздействие на здоровье, оценка, профилактика и контроль, Группа по исследованию грибов, Олбани, штат Нью-Йорк.
104. Шарпен-Кадуш К., Морель Г., Фелипо Р., Керальт Дж., Рамадур М., Дюмон Х., Гаранс М., Ботта А. и Токсикол., 26 (6), 475–479.
105. Ван, И., Чай, Т., Лу, Г., Куан, Ч., Дуань, Х., Яо, М., Цукер, Б.-А. и Шленкер, Г. (2008) Одновременное обнаружение афлатоксина, охратоксина и зеараленона в воздухе в птичнике с помощью иммуноаффинной очистки и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Environ. Res., 107 (2), 139–144.
106. Сойер, М. Х., Чемберлен, К. Дж., Ву, Ю. Н., Эйнтаблиан, Н., и Уоллес, М. Р. (1994) Обнаружение ДНК вируса ветряной оспы в пробах воздуха из больничных палат. J. Infect. Dis., 169, 91–94.
107. Альварес, А.Дж., Баттнер, М.П., и Штетценбах, Л.Д. (1995) ПЦР для мониторинга биоаэрозолей: чувствительность и влияние окружающей среды. Appl. Environ. Microbiol., 61 (10), 3639–3644.
108. Кертис Л., Росс М., Перски В., Шефф П., Вадден Р., Рамакринан В. и Григорчук Д. (2000) Концентрации биоаэрозолей в четырех городах через 1 год после наводнения на реке Миссисипи в 1993 году. Внутренняя застроенная среда, 9, 35–43.
109. Уильямс, Р.Х., Уорд, Э., и Маккартни, Х.А. (2001) Методы комплексного отбора проб воздуха и анализа ДНК для обнаружения спор грибов в воздухе. Appl. Environ. Microbiol., 67, 2453–2459.
110. Ан, Х.Р., Майнелис, Г., и Уайт, Л. (2006) Разработка и калибровка ПЦР в реальном времени для количественного определения микроорганизмов в пробах воздуха. Атмосфера и окружающая среда, 40, 7924–7939.
111. Блешер, Ф.М., Линдсли, У.Г., Славен, Дж.Э., Грин, Б.Дж., Андерсон, С.Э., Чен, Б.Т. и Бизхолд, Д.Х. (2007) Отбор проб биоаэрозолей для обнаружения аэрозольного вируса гриппа. Грипп, другие респираторные вирусы, 1, 113–120.
112. Опплигер, А., Шарьер, Н., Дроз, П.-О. и Ринсоз, Т. (2008) Воздействие биоаэрозолей в птичниках на разных стадиях откорма; использование ПЦР в реальном времени для количественного определения бактерий в воздухе. Ann. Nuy., 52 (5), 405–412.

- Эффективность респираторов N95: эффективность фильтрации микробов и инертных частиц в воздухе. Американская промышленная гигиеническая ассоциация. Дж., 59 (2), 128-132.
114. Хейрстон, П.П., Хо, Дж., и Квант, FR (1997) Разработка прибора для обнаружения биоаэрозолей в реальном времени с использованием одновременного измерения аэродинамического размера частиц и их собственной флуоресценции. J. Aerosol Sci., 28, стр. 471-482.
115. Аграновский В., Ристовский Э.Д. (2005) Мониторинг жизнеспособных биоаэрозолей в реальном времени: способность UVAPS прогнозировать количество отдельных микроорганизмов в аэрозольных частицах. Журнал аэрозольных наук, 36, 665-676.
116. Людвиг, Дж. Ф. и Тернер, В. (1991) в Стратегиях контроля загрязнения воздуха в помещениях: перспективы здоровья (ред. Дж.М. Самет и Дж. Д. Шпенглер), Johns Hopkins University Press, Балтимор, Мэриленд, стр. 351-377.
117. Маус, Р., Гоппельсродер, А., и Умхауэр, У. (1997) Жизнеспособность бактерий в неиспользованных фильтрующих материалах. Атмосфера. Окружающая среда, 31, 2305-2310.
118. Ван, Э., Репонен, Т., Виллеке, К. и Гриншпун, С.А. (1999) Выживаемость бактерий на фильтрах респираторов. Aerosol Sci. Technol., 30 (3), 300-308.
119. Янковска Э., Репонен Т., Виллеке К., Гриншпун С.А. и Чой К.-Дж. (2000) Сбор спор грибов на воздушных фильтрах и обратный унос спор из фильтров в воздух. J. Aerosol Sci., 31 (8), 969-978.
120. Грабарчик, З. (2001) Эффективность очистки воздуха в помещениях с помощью коронных ионизаторов. J. Electrostat., 51-52, 278-283.
121. Гриншпун С.А., Майнелис Г., Репонен, Т., Виллеке, К., Трунов, М.А. и Адхикари, А. (2001) Влияние носимых ионизаторов на концентрацию Определенного количества вдыхаемых частиц и микроорганизмов в воздухе. J. Aerosol Sci., 32 (Suppl. 1), S335-S336.
122. Гриншпун С.А., Майнелис Г., Трунов М., Адхикари А., Репонен Т. и Виллеке К. (2005) Оценка ионного Воздух, 15, 235-245.
123. Ли Б.Ю., Ермаков М., и Гриншпун, С.А. (2004) Удаление мелких и ультрамелких частиц из воздуха в помещениях методом униполярной ионной эмиссии. Атмосфера и окружающая среда, 38, 4815-4823.
124. Крюгер, А. П. и Рид, Э. Дж. (1976) Биологическое воздействие малых аэроионов. Наука, 193, 1209-1213.
125. Niu, J.L, Tung, T.C.W и Burnett, J. (2001) Количественная оценка удаления пыли и выделения озона ионизаторами-очистителями воздуха с помощью камерных испытаний. Ж. Электростат., 51-52, 20-24.
126. Азачи, М., Коусака, Й. и Окуяма, К. (1985) Униполярная и биполярная диффузионная зарядка ультрадисперсных аэрозольных частиц. J. Aerosol Sci., 16, 109-124.
127. Бушер П., Шмидт-Отт А. и Виденсолер, А. (1994) Характеристики однополярного диффузионного зарядного устройства с «прямоугольной волной» и переменным пт-произведением. Дж. Аэрозольная наука, 25, 651-663.
128. Виденсолер А., Бушер П., Ханссон, Х.К., Мартинссон, Б.Г., Стратманн, Ф., Феррон, Г. и Буш, Б. (1994) Новое униполярное зарядное устройство для ультрамелких аэрозольных частиц с минимальными потерями частиц. J. Aerosol Sci., 25, 639-649.
129. Эрнандес-Сьерра, А., Альгуасил, Ф.Дж., и Алонсо, М. (2003) Униполярная зарядка нанометровых аэрозольных частиц в коронном ионизаторе. J. Aerosol Sci., 34, 733-745.
130. Майя, YS, Сапра, ВК, Хан, А., и Санни, Ф. (2004) Удаление аэрозолей методом униполярной ионизации в помещениях. J. Aerosol Sci., 35, 923-941.
131. Гриншпун, С.А., Адхикари, А., Ли, Б.У., Трунов, М., Майнелис, Г., Ермаков, М. и Репонен, Т. (2004) в книге «Загрязнение воздуха: моделирование, мониторинг и управление загрязнением воздуха» (ред. CA Brebbia), WIT Press, Саутгемптон, стр. 689-704.
132. Сетлоу, П. (2006) Споры Bacillus subtilis: их устойчивость к радиации, теплу и химическим веществам и их гибель под их воздействием. J. Appl. Микробиол., 101, 514-525.

- спор с помощью инфракрасного нагрева.
Антони Ван Левенгук (генерал международного права).
Мол. микробиол.), 41, 329–335.
134. Пфайфер, Дж. и Кесслер, Х.Г. (1994)
Влияние относительной влажности горячего
воздуха на термоустойчивость спор *Bacillus*
cereus. J. Appl. Bacteriol., 77, 121–128.
135. Николсон В.Л., Мунаката Н.,
Хорнек, Г., Мелош, Х.Дж. и Сетлоу, П. (2000)
Устойчивость эндоспор *Bacillus* к
экстремальным земным и внеземным
условиям. Микробиол.
Mol. Biol. Rev., 64, 548–572.
136. Юнг, Дж. Х., Ли, Дж. Э., Ли, Ч. Х., Ким, С. С. и Ли,
Б. У. (2009) Обработка грибковых
биоаэрозолей высокотемпературным
кратковременным процессом в системе
непрерывного потока .
Окружающая среда. Микробиол., 75, 2742–2749.
137. Гриншпун, С.А., Адхикари, А., Ли, К.,
Репонен, Т., Ермаков, М.,
Шениц, М., Дрейзин, Э., Трунов, М. и
Мохан, С. (2009) Термическая инактивация
жизнеспособных спор *Bacillus subtilis*,
находящихся в воздухе, путем кратковременного
воздействия в аксиально нагретом потоке
воздуха. J. Aerosol Sci., 41, 352–363.
138. Охрана окружающей среды США
Агентство по охране окружающей среды
(EPA) (2006) Генераторы озона, продаваемые
как очистители воздуха: оценка
эффективности и последствий для
здоровья. Доступно по адресу: [http://](http://www.epa.gov/iaq/pubs/ozonegen.html)
www.epa.gov/iaq/pubs/ozonegen.html (дата обращения: 22 мая 2006 г.).
139. ACGIH (2004) Предельные значения пороговых
значений для химических веществ и
физических агентов и индексы биологического
воздействия, Американская конференция
государственных промышленных гигиенистов,
Цинциннати, Огайо, стр. 44.
140. Охрана труда и техника безопасности
Правила Управления по охране труда и
промышленной гигиене (OSHA) (2006)
(Стандарты 29 CFR): Загрязнители воздуха –
1915.1000. Доступно по адресу: [http://](http://www.osha.gov/pls/oshaweb)
www.osha.gov/pls/oshaweb (дата обращения: 31 мая 2006 г.).
141. Управление по санитарному надзору за качеством пищевых
продуктов и медикаментов США (FDA) (1989) Требования к
маркировке медицинских изделий. Публикация Министерства
здравоохранения и социальных служб США FDA 89-4203.
142. Министерство охраны окружающей среды США
Агентство по охране окружающей среды (EPA). Озоновый слой воздуха
standards.html (дата обращения: 2 апреля 2010 г.)
143. Фoard, К.К., Ван Осделл, Д.В., и Штайбер, Р.С.
(1997) Исследование газообразного озона
как потенциального биоцида. Appl. Occup.
Environ. Hyg., 12, с.
535–542.
144. Ли, Ч.-С. и Ван, Й.-Ч. (2003) Поверхностное
бактерицидное действие озона на
микроорганизмы. Американская промышленная гигиеническая ассоциация
Дж., 64, 533–537.
145. Гриншпун, С.А., Ли, Б.У., Ермаков, М. и Маккей, Р.
(2004) Как повысить коэффициент защиты,
обеспечиваемый существующими респираторами
с лицевыми масками от вирусов, передающихся
воздушно-капельным путем: новый подход. J.
Аэрозольная наука, 35 (Приложение 2), 1263–1272.
146. Аграновский, И.Е., Хуан, Р., Пьянков, О.В.,
Альтман, И.С., Гриншпун, С.А. (2006)
Повышение эффективности низкокэффективных
фильтров систем HVAC за счет
непрерывной униполярной ионной эмиссии.
Aerosol Sci. Technol., 40 (11),
963–968.
147. Хуанг Р., Аграновский И.Э., Пьянков О.В.,
Гриншпун С.А. (2008).
Удаление жизнеспособных биоаэрозольных
частиц с помощью низкокэффективного фильтра
HVAC, улучшенного за счет непрерывной
эмиссии униполярных аэроионов. Воздух в
помещении, 18, 106–112.
148. Диннен, П. (1971) Микробная фильтрация
хирургическими масками. Хирургия. Гинекол.
Обстет., 133, 812–814.
149. Чен С.-К., Весли Д., Бросо,
Л.М. и Винсент, Дж. (1994) Оценка одноразовых
масок и респираторов для защиты
работников здравоохранения от
микобактериальных аэрозолей. Am. J.
Инфекция. Контроль, 22, 65–74.
150. Джонсон, Б., Мартин, Д.Д. и Резник, И.Г. (1994)
Эффективность выбранных средств защиты
органов дыхания при воздействии *Bacillus*
subtilis subsp. *niger*. Appl.
Окружающая среда. Микробиол., 60, 2184–2186.
151. Виллеке К., Цянь Ю., Доннелли Дж., Гриншпун
С.А. и Улевицус В.
(1996) Проникновение микроорганизмов в
воздух через хирургическую маску и пыле/
аэрозольный респиратор. Am. Ind. Hyg.
Ассоц. Дж., 57 (4), 348–355.

- кобактерий на индивидуальных респираторах N95. Инфекционный контроль, госпиталь, эпидемиол., 20 (4), 237–241.
153. Национальный институт охраны труда
Стандарт безопасности и охраны труда (1995 г.)
42 CFR Часть 84. Средства защиты органов дыхания
Устройства. NIOSH, Моргантаун, Западная Вирджиния.
154. Балазы А., Тойвола М., Репонен, Т., Подгорски, А., Циммер, А., и Гриншпун С.А. (2006) На основе манекена. оценка производительности N95 Фильтрующие респираторы с защитой от наночастиц. Энн. Оккуп. Гигиена, 50 (3), 259–269.
155. Балазы А., Тойвола М., Адхикари А., Сивасубрамани С.К., Репонен Т. и Гриншпун, С.А. (2006) Обеспечивают ли респираторы N95 уровень защиты 95%? от вирусов, передающихся воздушно-капельным путем, и насколько эффективны хирургические маски? Am. J. Infect. Контроль, 34 (2), 51–57.
- ионная эмиссия усиливает дыхательную
Защита от мелких и ультрамелких частиц.
J. Aerosol Sci., 35 (11), 1359–1368.
157. Ли Б.Ю., Ермаков М., и. Гриншпун, С.А. (2005) Эффективность фильтрации респираторов типа N95 и R95 респираторы, респираторы с защитой от пыли и респираторы с защитой от тумана, а также хирургические маски для работы в униполярно ионизированном воздухе помещений. Int. J. Aerosol Air Qual. Res., 5 (3), 27–40.
158. Гриншпун С.А., Харута Х., Эннингер, РМ, Репонен, Т., Маккей, Р.Т., и Ли, С.-А. (2009) Производительность фильтрующей лицевой маски N95 и респиратора с хирургическим маска во время дыхания человека: два пути проникновения частиц. Журнал «Оккупация окружающей среды» 6 (10), 593–603.

Атмосферные биоаэрозоли Сафатов Александр

Сергеевич, Буряк Галина Александровна, Андреева Ирина Сергеевна, Олькин Сергей Евгеньевич, Ирина К.

Резникова, Александр Сергеев, Борис Белан и Михаил Панченко.

14.1

Введение

Согласно определению биоаэрозоля, данному в Справочнике по биоаэрозолям [1]: «[а] биоаэрозоль – это аэрозоль, состоящий из частиц биологического происхождения или активности, которые могут воздействовать на живые существа посредством инфекционности, аллергенности, токсичности, фармакологических или других процессов. Размер частиц может варьироваться от аэродинамических диаметров приблизительно от 0,5 до 100 мкм». Это определение исключает более мелкие аэрозольные частицы биологического происхождения (например, нуклеационные аэрозоли, состоящие из компонентов биологического происхождения, таких как изопренолы [2–4]), а также более мелкие аэрозоли, несущие биологическую активность (например, лекарственные или токсичные наноаэрозоли [5, 6]). Следует отметить, что вирусные частицы, имеющие в норме размер менее 0,5 мкм, попадают в указанный в определении диапазон размеров, поскольку, являясь облигатными паразитами, вирусы попадают в атмосферу вместе с системой, в которой они реплицировались: клеткой или ее фрагментом.

Для атмосферных биоаэрозолей, размеры которых находятся в диапазоне от 0,5 до 100 мкм, целесообразно различать частицы небиогенного происхождения, обладающие биологической активностью, и биогенные частицы. Первую категорию аэрозолей изучают аэрозольная токсикология (включая аллергические проявления) и аэрозольная фармакология, изучающие воздействие как природных, так и искусственных биоаэрозолей на живые организмы.

Вторая категория атмосферных биоаэрозолей изучается атмосферной аэробиологией. В данной главе основное внимание будет уделено последней категории атмосферных биоаэрозолей.

Источниками биогенных аэрозолей могут быть почва, растительность, водные поверхности, человек и животные. Согласно [8], ежегодно в атмосферу попадает около 56 Тг биоаэрозолей с размером частиц более 1 мкм; только в Европе расчетное количество первичных биогенных частиц, попадающих в атмосферу, составляет 0,233 Тг/год [9], а в мире – 18,5 Тг/год [10]. Их состав определяется как источником [4, 11–23], так и физико-химическими процессами, воздействующими на частицы и их компоненты в процессе атмосферного переноса [4, 14–20]. Обычно биоаэрозоли содержат различные макромолекулы или микроорганизмы, а также различные неорганические и низкомолекулярные органические вещества.

(в отличие от других компонентов) может вызывать инфекционные процессы; и (ii) общий белок, основа всех живых организмов на Земле и универсальный маркер биогенного происхождения аэрозоля. Использование других химических маркеров для обнаружения различных микроорганизмов или пыльцы растений в аэрозолях [22, 24, 26–35] дает более подробную информацию о конкретных видах (царствах, родах) микроорганизмов, но не охватывает весь биогенный материал аэрозоля. Органический углерод (ОС), присутствующий в частицах, также может быть использован в качестве маркера биогенного аэрозоля [22, 23, 27, 32]; однако с помощью этого маркера некоторые низкомолекулярные соединения фотохимического, а не биогенного происхождения могут рассматриваться как соответствующий компонент биоаэрозоля.

Определение концентрации и типа различных компонентов биоаэрозоля в атмосферном аэрозоле при различных условиях позволяет ответить на вопросы:

- 1) временные изменения (суточные, годовые, многолетние) концентрации и состава компонентов биоаэрозолей атмосферы;
- 2) пространственные вариации концентрации и состава атмосферного биоаэрозоля компоненты;
- 3) возможные источники атмосферных биоаэрозолей и их перенос в атмосфере сфера; и
- 4) потенциальная опасность атмосферных биоаэрозолей для человека и животных.

В данной главе представлены как наши собственные результаты, так и литературные данные по изучению атмосферных биоаэрозолей биологического происхождения. В 1995 году были опубликованы «Справочник по биоаэрозолям» [1] и специальный выпуск журнала «Journal of Aerosol Science» (том 25, номер 8). В них подробно описаны имеющиеся методы и результаты многочисленных исследований биоаэрозолей, в том числе атмосферных. Более поздние специальные выпуски различных журналов, посвященные той же теме, не охватывали весь спектр исследований биоаэрозолей столь подробно. Поэтому основное внимание в данной главе уделено работам, опубликованным после 1995 года; более ранние цитируются только в тех случаях, когда представленные в них данные или концепции являются уникальными.

14.2

Методы исследования атмосферных биоаэрозолей

Изучение характеристик атмосферных биоаэрозолей может осуществляться дистанционными бесконтактными методами, натурными методами, не требующими отбора проб, а также лабораторными методами, позволяющими каким-либо образом анализировать пробы биоаэрозолей.

К методам первой категории относится лазерное зондирование атмосферы. В принципе, это позволяет не только получать информацию о концентрации и дисперсности аэрозоля, но и обнаруживать в нём биоаэрозоли по любому маркеру, определяющему какую-либо оптическую характеристику биоаэрозоля. Однако, поскольку оптические характеристики

упоминаются две работы [36, 37], направленные на обнаружение специфических микроорганизмов в аэрозолях.

Методы, основанные на флуоресценции биогенных веществ, были разработаны для обнаружения и характеристики биоаэрозолей *in situ*. Например, с использованием этих методов был создан коммерческий прибор для определения концентрации и дисперсности биоаэрозолей – ультрафиолетовый аэродинамический спектрометр размера частиц UV-APS 3314 (TSI, Inc., Сент-Пол, Миннесота, США). С его помощью был проведен ряд исследований (см., например, [38, 39]). Однако этот прибор (и аналогичные приборы других производителей) имеет ряд существенных недостатков: (i) диапазон рабочих температур (от +10 до +35 °C) делает невозможным его всепогодное применение; (ii) присутствие неорганического материала, например, пылевой частицы, в биогенных частицах может сделать биогенные частицы невидимыми из-за поглощения падающего или флуоресцентного излучения; и (iii) полосы излучения некоторых полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) лежат в том же диапазоне флуоресценции, что может привести к сбоям в работе устройства.

Разработанные в последнее время аэрозольные масс-спектрометры [40–42] позволяют не только определять *in situ* концентрацию и дисперсность частиц с максимальным диаметром 1–3 мкм, но и получать информацию о химическом составе отдельных частиц. Хотя предпринимались попытки использовать такие приборы для обнаружения биологических соединений и микроорганизмов в аэрозолях [40–48], в настоящее время не удаётся охарактеризовать ни одну биоаэрозольную частицу: крайний диапазон регистрируемых масс ионов составляет менее 9000 Да, а масса большинства биологических макромолекул значительно больше.

Другие автоматизированные методы, позволяющие обнаруживать специфические молекулярные соединения и/или микроорганизмы в аэрозолях, представлены в [49–52]. Однако они не позволяют обнаруживать и идентифицировать ранее неизвестные микроорганизмы и широкий спектр макромолекул в образцах. Кроме того, оборудование, используемое в этих методах, зачастую уникально и очень дорого.

Таким образом, отбор проб атмосферного воздуха с последующим их лабораторным анализом на сегодняшний день является наиболее информативным методом изучения характеристик атмосферных биоаэрозолей. Ниже рассматриваются различные варианты этого метода.

14.2.1

Методы и оборудование для отбора проб атмосферных биоаэрозолей

Разнообразие методов отбора проб атмосферных биоаэрозолей и используемого для этого оборудования представлено в «Справочнике по биоаэрозолям» [1] и других, в основном недавних, работах [53–80]. Согласно [1, 53–57], эти методы можно классифицировать следующим образом:

- осаждение биоаэрозолей на посуде;
- импакцию, которую в зависимости от конструкции импактора можно разделить на

- виртуальные (для концентрирования аэрозолей или выделения из них фракций целевых размеров с последующим осаждением частиц практически любым методом);
- ударное осаждение (включая одноступенчатые и многоступенчатые конструкции);
- центробежное (различные циклоны и центрифуги);
- термоосаждение;
- электроосаждение (и электросепарация);
- осаждение аэрозолей на фильтрах.

В обзорах [1, 58–62] подробно рассматриваются преимущества и недостатки каждого метода отбора проб биоаэрозолей и применяемых в них устройств. Поэтому здесь нет необходимости приводить информацию, представленную в этих обзорах. Подчеркнём лишь, что для различных конкретных целей часто целесообразно использовать пробоотборники, наиболее подходящие для тестирования отобранных проб применяемыми методами.

Для исследований были выбраны следующие методы выборки из приведенного выше списка: выполнено настоящими авторами:

- импинжеры, описанные в [81], для сбора образцов жизнеспособных бактерий и грибов;
- персональный пробоотборник, описанный в [82], для обнаружения вирусных аэрозолей; и
- осаждение аэрозолей на волокнистых фильтрах для проведения химических анализов и определения генетического материала микроорганизмов методом полимеразной цепной реакции (ПЦР).

Одной из важнейших характеристик пробоотборников является конструкция их входных устройств. Для получения достоверной информации о концентрации и дисперсном составе аэрозолей отбор проб должен быть изокINETическим эффективным.

Для этого заборные устройства проектируются таким образом, чтобы максимально поддерживать изокINETические условия отбора проб при различных скоростях набегающего потока [83–85].

Характеристики заборных устройств некоторых биоаэрозольных пробоотборников, широко используемых в лабораторных и натурных экспериментах, описаны в работах [84, 85].

ИзокINETический отбор проб из струи, например, при отборе проб с самолёта, следует рассмотреть отдельно. Здесь следует упомянуть конструкции, описанные в [85, 86]. При отборе проб биоаэрозолей из лаборатории самолёта [81, 88] авторами был использован изокINETический пробоотборник (фотографии пробоотборника и самолёта представлены в [81]), специально разработанный для данного типа самолётов [87] для поддержания изокINETических условий [83].

В данном исследовании высотные пробы атмосферных биоаэрозолей собирались на волоконных фильтрах типа АФА-ХА [89] при скорости потока около 250 л/мин и на импинжерах [81] при скорости потока около 50 л/мин. В качестве сорбирующей жидкости в импинжеры заливало 50 мл неокрашенного раствора Хэнкса (ICN Biomedicals, г. Ирвайн, шт. Калифорния, США). Эффективность задержания этим устройством аэрозолей размером более 0,3 мкм (минимальный размер известных бактерий) превышает 80%, составляя постоянную величину $90\% \pm 15\%$ для частиц диаметром 2 мкм. Для откачки воздуха использовался насос А-Д1-04 (ОАО «Кот», г. Санкт-Петербург).

на площадке научно-исследовательского центра «Вектор» (Кольцово, участок А) в течение суток в середине месяца производился отбор проб («на суше») четыре раза в сутки на одних и тех же импинжерах и фильтрах для выявления суточных колебаний измеренных величин. Также в течение семи последовательных дней каждого сезона производился отбор проб для выявления культивируемых микроорганизмов в поселке Ключи (участок Б); для определения среднесуточных концентраций общего белка пробы отбирались в течение 30 дней. Кроме того, в летний период в поселке Завьялово (площадка С), расположенном недалеко от взлетно-посадочной полосы самолета-лаборатории, проводились нерегулярные летние измерения среднесуточных концентраций общего белка и аэрозоля. Объемный расход через фильтры на площадке А составлял 50 л/мин, а на площадке В – около 250 л/мин. Пробы для выявления вирусных аэрозолей отбирались также на площадке А методом осаждения на волокнистых фильтрах с объемным расходом 50 л/мин и на персональном пробоотборнике для вирусных аэрозолей [82] с объемным расходом 4 л/мин. Пробы отбирались последовательно в дневное время на высотах 7000, 5500, 4000, 3000, 2000, 1500, 1000 и 500 м над лесным массивом к югу от Новосибирска в течение последней декады каждого месяца. Расстояние от наземных пунктов отбора проб до взлетно-посадочной полосы самолета-лаборатории составляет около 80 км.

Пробы снежного покрова, являющегося хорошим накопителем всех загрязняющих веществ, поступающих в него в холодный период года, отбирались на участках, расположенных как вблизи мощных антропогенных источников, так и вдали от них. Проба площадью 1 дм² отбиралась из снега на всю глубину снежного покрова специальным стерильным пробоотборником. Пробы свежеснежного покрова отбирались на стерильную полиэтиленовую пленку площадью 1 м². Отобранные пробы размораживались в стерильных условиях, после чего каждая проба делилась на несколько частей для проведения химического и биологического анализов.

14.2.2

Методы анализа химического состава атмосферных биоаэрозолей и их морфологии

Начнём с рассмотрения методов анализа химического состава атмосферных биоаэрозолей и их морфологии с использованием различных вариантов микроскопического анализа. В методе, описанном в [90, 91], аэрозольные частицы, нанесённые на специально разработанную подложку, окрашиваются красителем, взаимодействующим с карбоксильными группами белка. Таким образом, световая микроскопия позволяет детектировать биогенные частицы или биогенные компоненты в частицах сложного состава, что позволяет получить данные о концентрации и дисперсном составе биоаэрозоля, а также о морфологии его частиц.

Другие микроскопические методы, не использующие красители, специфичные для биогенного материала, рассмотренные в [1, 92–97], менее информативны в отношении связывания аэрозольных частиц с биоаэрозолями. Однако без использования таких микроскопических методов (как оптической, так и электронной или атомно-силовой микроскопии) невозможно сделать достоверных выводов о морфологии частиц, за исключением частиц внутри

биоаэрозоли. Даже электронография отдельных частиц (или применение другого метода, дающего информацию об элементном составе частиц и/или их поверхности [101, 102]) не позволяет с уверенностью связать отдельные частицы с биоаэрозолями. Кроме того, хотя потенциал микроскопических методов далеко не исчерпан, их применение для анализа аэрозолей, и биоаэрозолей в частности, занимает слишком много времени даже при использовании автоматизированных систем обработки изображений [103, 104]. Таким образом, применение микроскопических методов даёт достоверную информацию только о размерах и морфологии частиц, тогда как для характеристики их состава требуются другие методы анализа.

Прежде чем перейти к рассмотрению методов анализа химического состава атмосферных биоаэрозолей, остановимся на важном аспекте проведения таких анализов. В общем случае информация о химическом составе атмосферного аэрозоля необходима для каждой его частицы. Дело в том, что, во-первых, аэрозоли имеют разное происхождение – естественное и антропогенное, а следовательно, имеют разный компонентный состав и химический состав. В атмосфере одновременно присутствуют аэрозоли из совершенно разных источников. Во-вторых, атмосферные аэрозоли нестабильны. Под воздействием изменяющейся температуры, влажности и радиации в аэрозолях происходят различные физико-химические процессы [1, 4, 14–20]. Эти процессы приводят к появлению новых компонентов и химических соединений, изменяют дисперсность и концентрацию частиц. Атмосферные аэрозоли от мощного источника несут выраженную «подпись» химического состава источника [11, 12]. Они содержат элементы, которые присутствуют в химическом составе мощного источника в наибольших количествах [12, 13, 105, 106]. Поэтому биоаэрозоли могут быть обнаружены при анализе химического состава отдельных частиц. Однако, как отмечалось выше, ни использование аэрозольных масс-спектрометров, ни применение микроскопических методов не дают комплексной характеристики химического состава атмосферного биоаэрозоля. Поэтому исследователям приходится характеризовать весь аэрозоль (или его отдельные размерные фракции) по наличию различных маркеров биогенных компонентов биоаэрозоля и химический состав всей отобранной пробы атмосферного аэрозоля, не относя обнаруженные химические соединения или элементы отдельно к атмосферным биоаэрозолям и другим аэрозолям.

Различные методы, представленные в таблице 14.1, могут быть использованы для анализа химического состава проб биоаэрозолей. Все они дают информацию (иногда косвенную) о наличии биоаэрозолей в атмосфере, поскольку выявляют различные химические или биологические маркеры атмосферных биоаэрозолей.

Различные методы могут предоставить информацию о присутствии одних и тех же химических соединений или элементов, при этом для практических целей необходим определенный порог обнаружения. Таким образом, выбор конкретного метода анализа химического состава проб биоаэрозолей остаётся за исследователем. В проведённых исследованиях авторами были использованы следующие методы.

Информация				
Метод	Интерпретация	Ориентировочные	Массовая доля	Ссылка
Хроматографические Гравиметрия Вспомогательные разделение матрица спектральный спектрометрия Вспомогательная хроматография, вспомогательное спектрометрий Флуоресцентные спектральный	Вспомогательные определенный	—	Массе в	100%
	Вспомогательные	—	Массе в	100%
	Вспомогательные дисперсионные	—	Алкоголь литр	95, 103, 124–
	Вспомогательные	Гравиметрия воздух	Вспомогательные	100%
	Вспомогательные	Вспомогательные капиллярные объем	Массе в	100%
	Вспомогательные	Вспомогательные	Массе в	100%
	Вспомогательные	Вспомогательные	Массе в	100%
	Вспомогательные	Вспомогательные	Массе в	100%
	Вспомогательные	Вспомогательные	Массе в	100%
	Вспомогательные	Вспомогательные	Массе в	100%
Цитометрия				
Колебательная Флуоресценция рассеивание	Вспомогательные	Вспомогательные	Массе в	100%

—

Реферат (не)			
Метод	Исследуемые	Вариации	Многофункциональность
Анализ интервью	Образовательный вспомогательный реализация оценки абстрактные	Бюджет факторы	Вспомогательный метод Анализ в
	Анализ социальных молекулы	Повторяемость всего объем	10 15 187, 144]
	Интервью химические	Повторяемость всего объем	187, 144]
Анализ определение материал	Образовательный вспомогательный реализация оценки абстрактные	Бюджет факторы	Вспомогательный метод Анализ в
	Анализ социальных молекулы	Повторяемость всего объем	10 15 187, 144]
	Интервью химические	Повторяемость всего объем	187, 144]
Анализ определение материал	Образовательный вспомогательный реализация оценки абстрактные	Бюджет факторы	Вспомогательный метод Анализ в
	Анализ социальных молекулы	Повторяемость всего объем	10 15 187, 144]
	Интервью химические	Повторяемость всего объем	187, 144]
Анализ определение материал	Образовательный вспомогательный реализация оценки абстрактные	Бюджет факторы	Вспомогательный метод Анализ в
	Анализ социальных молекулы	Повторяемость всего объем	10 15 187, 144]
	Интервью химические	Повторяемость всего объем	187, 144]
Анализ определение материал	Образовательный вспомогательный реализация оценки абстрактные	Бюджет факторы	Вспомогательный метод Анализ в
	Анализ социальных молекулы	Повторяемость всего объем	10 15 187, 144]
	Интервью химические	Повторяемость всего объем	187, 144]

187,
144]

Вспомогательный
метод
Анализ
в

Бюджет
факторы

Образовательный
вспомогательный
реализация
оценки
абстрактные

Анализ
определение
материал

Анализ
определение
материал

определять концентрацию общего белка в образцах. В качестве модифицирующего реагента использовали реагент 3,4-карбоксибензоилхинолин-2-карбоксиальдегид (CBQCA), образующий при взаимодействии с белками флуоресцентные производные с более высоким квантовым выходом, чем другие красители [159]. Белки определяются в присутствии липидов, детергентов и поверхностно-активных веществ. Порог обнаружения спектрофлуориметра Shimadzu RF-520 для общего белка с использованием CBQCA составил 0,0005 мкг/мл концентрированного образца, а погрешность определения концентрации не превысила 20%. Поскольку флуоресценция некоторых ПАУ лежит в том же диапазоне длин волн, что и флуоресценция общего белка, из общих значений флуоресценции вычитали значение, относящееся к ПАУ, которое определяли независимо [160].

Элементный анализ образцов осуществлялся различными методами. Определение элементного состава высотных проб атмосферного аэрозоля проводилось методом вторично-ионной масс-спектрометрии, распределение элементов по глубине подробно описано в [161]. Анализ наземных образцов проводился методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Shimadzu модели AA-6300 с пламенным и электротермическим атомизаторами. Пробы снега подвергались быстрому оттаиванию с последующим концентрированием на графитовом коллекторе. Далее использовалась унифицированная методика анализа графитового концентрата микроэлементов, разработанная Аналитической лабораторией Института неорганической химии СО РАН [162].

Для учета матричного эффекта, обусловленного сложным составом анализируемой пробы, использовали метод вариации навесок (аликвоты 0,2, 1,0 и 5,0 мл) [4]. Элементный анализ проб снега проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектров на дифракционном спектрометре ПГС-2 (Carl Zeiss Jena, Германия) [162]. Спектры эмиссии регистрировали с помощью фотодиодной линейки (НПО «Оптоэлектроника»), спектральную информацию обрабатывали на компьютере с использованием программы обработки данных спектрального анализа «АТОМ» (разработка НПО «Оптоэлектроника» совместно с Институтом органической химии СО РАН).

Концентрации ПАУ в пробах атмосферного воздуха и снега определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе Spectra Physics SP8800 с флуоресцентным детектором Shimadzu RF-530 и спектрофотометрическим детектором Spectra 100 согласно российскому стандарту [160]. ПАУ извлекали из пробы гексаном и хроматографически разделяли, сигнал регистрировали ультрафиолетовым детектором. Идентификацию пиков индивидуальных соединений на хроматограмме проводили по времени удерживания, массу соединения рассчитывали для каждого ПАУ индивидуально. Пределы относительной погрешности (при 95%-ном доверительном уровне) составляют 25% во всем диапазоне измерений для каждого ПАУ.

Присутствие микроорганизмов в воздухе исследуется уже более 100 лет [163]. Это связано с тем, что, помимо их «обычного» влияния на климат и атмосферные процессы [164–166], аэрозоли микроорганизмов вызывают большое количество заболеваний у людей, животных и растений [167–173]. Именно поэтому работы, посвящённые изучению аэрозолей микроорганизмов в атмосфере (см., например, [75, 100, 164, 174–183]) и их переносу на большие расстояния [170, 172, 182, 183], столь многочисленны.

В целом, все методы обнаружения и характеристики микроорганизмов в атмосферных биоаэрозолях можно разделить на две основные группы: культуральные и некультуральные. Первая группа методов позволяет обнаруживать микроорганизмы, размножающиеся на различных средах (тест-системах), то есть сохраняющие свою жизнеспособность. Такие анализы обычно занимают два-три дня, а в случае жизнеспособных вирусов и низших грибов – до двух-трёх недель. Вторая группа методов не даёт информации о жизнеспособности микроорганизмов, хотя исследования в этом направлении проводились (см., например, обзор [184]). Однако они могут дать информацию о некультивируемых микроорганизмах и наличии их фрагментов, а также позволяют идентифицировать микроорганизмы по характерным признакам. Все эти процедуры занимают менее 24 часов, а самые быстрые методы – всего 2–3 часа.

Следующие методы обнаружения и характеристики некультивируемых микроорганизмов в атмосферных биоаэрозолях можно выделить.

- Микроскопические методы. К этой группе методов относятся оптическая, электронная и атомно-силовая микроскопия с использованием различных красителей, в том числе флуоресцентных и иммунофлуоресцентных [98, 185, 186], или без них. Такие методы позволяют непосредственно наблюдать микроорганизмы или их фрагменты в образцах. Следует отметить, что существуют методы выявления жизнедеятельности бактерий [114, 128, 187–189], позволяющие идентифицировать жизнеспособные бактерии под микроскопом без их культивирования.
- Хроматографические методы. Методы, представленные в таблице 14.1, позволяют идентифицировать некоторые известные микроорганизмы по составу определённых соединений. Однако чувствительность используемых в настоящее время хроматографических методов, даже включающих масс-спектрометрическое детектирование высокомолекулярных соединений, не позволяет идентифицировать отдельные микроорганизмы. • Цитометрия, включая проточную цитометрию. Напротив, цитометрия (см. таблицу 14.1) позволяет обнаружить отдельные бактериальные клетки (споры) в образце. Однако идентификация микроорганизмов по спектрам флуоресценции менее детальна и возможна только в том случае, если определяемый микроорганизм ранее встречался и был идентифицирован.
- Методы обнаружения специфических антигенов или макромолекул микроорганизмов. Эта группа методов включает различные модификации иммуноферментного анализа (ИФА), иммунофлуоресцентного и радиоизотопного анализа.

чувствительные модификации этих методов позволяют обнаружить в образце несколько антигенов. Однако, в отличие от цитометрии или микроскопических методов, выявляющих неизвестные микроорганизмы, эта группа методов выявляет только известные антигены. Более того, эта группа методов, как и следующая, не дает информации ни о жизнеспособности микроорганизма, обнаруженного с помощью рецептора, ни о его целостности.

- Методы, основанные на анализе генетического материала микроорганизмов. Различные методы, основанные на ПЦР, в настоящее время широко используются в аэробиологии для обнаружения различных микроорганизмов в биоаэрозолях [151, 153, 154, 187–196]. Эти методы позволяют обнаружить в образце лишь несколько копий определённого домена генетического материала микроорганизма. Разработан подход, позволяющий определить место даже неизвестного микроорганизма в систематике бактерий, используя нуклеотидную последовательность, считанную с амплифицированного фрагмента генетического материала [155, 197]. Однако, как отмечалось выше, данная группа методов не дает информации ни о жизнеспособности генетического материала микроорганизма, обнаруженного во фрагменте, ни о его целостности.

Только использование культуральных методов [185, 186, 198, 199] позволяет не только определить жизнеспособность микроорганизма, но и получить его «чистую линию» для дальнейшего всестороннего изучения его характеристик различными методами – от физических до молекулярно-биологических. Следует отметить, что для выявления жизнеспособных бактерий или низших грибов в пробах атмосферных биоаэрозолей можно использовать неспецифические среды, а для выявления жизнеспособных вирусов необходимо использовать либо культуры клеток, либо лабораторных животных, восприимчивых к данному вирусу [7]. В исследованиях авторов для идентификации и характеристики микроорганизмов в атмосферных биоаэрозолях использовались как культуральные, так и некультуральные методы.

Для определения концентрации культивируемых микроорганизмов использовали стандартные методы. Образцы высевали на чашки Петри с агаризованными средами: средой Лурия-Бертани (ЛБ) или агаром Фиша (ФА). Состав «Рыбного агара» (г/л): гидролизат поджелудочной железы рыб – 17,9, агар – 12,0, NaCl – 8,0, pH 7,0–7,5. Для выявления сапрофитных бактерий использовали [200]; для выделения микроорганизмов, ингибированных избытком органических веществ, – обедненную среду ЛБ (разбавленную 1 : 10); для выявления актиномицетов – крахмально-аммиачную среду (КАА) [189]; для почвенных микроорганизмов – почвенный агар; для грибов и дрожжей – среду Сабуро [201]. По мере необходимости готовили последовательные разведения образцов. Посевы инкубировали в термостате при температуре 28–30°C.

С в течение 3–14 дней.

Оценка и описание культурально-морфологических показателей выросших колоний грибов проводились на 5-е и 14-е сутки для более полной оценки численности грибов, в том числе находящихся в состоянии покоя и требующих более длительного роста на среде. Качественная оценка включала описание морфологии колоний всего многообразия выросших грибов и оптическую микроскопию выделенных изолятов. Фотографии конидиеносцев, конидий и мицелия некоторых изолятов были сделаны с помощью микроскопа Zeiss Axioscop. Стандарт

Морфологические особенности выявленных бактерий изучали визуально и с помощью световой микроскопии. Для этого готовили фиксированные препараты клеток, окрашенных по Граму, и прижизненные препараты клеточных суспензий, исследованных методом фазового контраста. Таксономическую принадлежность выявленных микроорганизмов определяли согласно [189, 204, 205], а для некоторых бактерий проводили анализ нуклеотидных последовательностей ПЦР-продуктов, соответствующих фрагментам гена 16S рРНК [206].

Расчет количества жизнеспособных микроорганизмов в пробах, выраженный в колониеобразующих единицах (КОЕ), проводили по стандартным методикам [207]. Количество микроорганизмов усредняли по трем или четырем параллельным пробам, высеванным на четыре или пять различных сред. С учетом объема отобранных для анализа проб атмосферного воздуха минимальный порог обнаружения концентрации жизнеспособных грибов в атмосфере составил 40 КОЕ/м³ для высотных проб и 11 КОЕ/м³ для наземных проб. Для бактерий порог обнаружения составил 100 КОЕ/м³ для высотных проб и 28 КОЕ/м³ для наземных проб.

Определение патогенных свойств бактерий включало тестирование изучаемых микроорганизмов на наличие гемолитической, плазмокоагуляционной, фибринолитической и желатиназной активности.

- Гемолитическую активность определяли на кровяном агаре по зонам просветления вокруг колоний по методу, описанному в литературе [205].
- Для определения сухую плазму крови кролика разводили 1 : 5 стерильным физиологическим раствором и использовали в качестве тест-реакции. Разведенную плазму (0,5 мл) помещали в стерильную пробирку, в которую помещали одну петлю 18–20-часовой культуры. Пробирки помещали в термостат при 37°C. Коагуляцию плазмы наблюдали С, и наличие через 1, 2, 3, 18 и 24 часа инкубации.
- Для выявления фибринолитических свойств микроорганизмов в стерильные пробирки вносили 0,1 мл цитратной плазмы, 0,4 мл физиологического раствора, 0,25 мл 18–20-часовой бульонной культуры исследуемого штамма и 0,25 мл 0,25% раствора хлорида кальция. Пробирки встряхивали и помещали в термостат при 37°C.

С в течение 15–20 минут. При образовании сгустка в пробирке (как в контрольном случае, когда вместо бульонной культуры добавляли питательную среду) считали, что исследуемая культура не обладает фибринолитическими свойствами. При разжижении сгустка в течение 2 часов культуру характеризовали наличием фибринолизина.

- Активность желатиназы определяли путем посева микроорганизмов на мясопептонный бульон, содержащий 12% желатина. Положительной реакцией считалось разжижение столбика желатина [189].

Характеристики роста бактерий при повышенной концентрации соли определялись при выращивании микроорганизмов на среде ФА с повышенным содержанием NaCl.

Определение ферментативной активности выделенных бактерий проводили следующими тестами.

Определение протеолитической (казеинолитической) активности исследуемых изолятов проводили с использованием молочного агара (МА). Состав МА был следующим: 3% голодного агара (водопроводная вода + 3% агара), который стерилизовали при 1 атм в течение 30 минут, и 12% обезжиренного молока, стерилизованного при 1 атм в течение 20 минут. Голодный агар расплавляли и охлаждали до 50–55°C, стерильное молоко нагревали до той же температуры. С перед применением тщательно перемешать с и разливали в чашки Петри. Испытуемые микроорганизмы высевали на поверхность среды штрихом и инкубировали при оптимальных условиях. Наличие и размер зон гидролиза субстрата определяли, измеряя их в миллиметрах [189].

Амилолитическую активность определяли по способности штаммов секретировать амилолитические ферменты при росте на среде SAA с крахмалом. Исследуемые культуры высевали на поверхность среды штрихом или инъекцией бактериологической петлей. После инкубации в чашку наливали раствор йода, который использовали для выявления колоний, образующих зоны гидролиза. Положительным результатом теста считали появление бесцветной зоны вокруг зоны роста.

Определение лецитиназной и липазной активности изолятов проводили на желточном агаре (ЖК + желток). Желток помещали в 400 мл расплавленного агара и перемешивали до получения однородной суспензии в асептических условиях. Затем желточную среду разливали в чашки Петри и оставляли до застывания. Культуры высевали штрихом на поверхность среды и инкубировали в течение 3–7 суток. Положительная лецитиназная реакция выражалась в появлении мутных зон при просветлении желточного агара вокруг колоний исследуемых культур [189]. Наличие липазы выявляли, просматривая выросшие колонии в косом свете. Положительным результатом считали образование маслянистого, блестящего и мерцающего, или перламутрового, слоя над колонией или вокруг нее на поверхности агара [189].

Скрининг изолятов на липолитическую активность проводили при комнатной температуре, высевая штаммы методом инъекции на L-агар, содержащий 1% Твин-20 или Твин-40 с добавлением 0,01% CaCl₂. Результаты определяли через три-четыре дня инкубации посевов по наличию мутных зон в агаре вокруг колоний. Относительную активность определяли путем измерения диаметров колонии и зоны [189].

Для выявления щелочной фосфатазы к 0,3 мл раствора субстрата, содержащего 0,04 М глициновый буфер с pH 10,5 и 0,01 М динатрий -нитрофенилфосфат (Sigma), добавляли 0,3 мл суспензии в физиологическом растворе (0,85% NaCl). Инкубировали 3 ч при температуре 37°C, что подтверждается жёлтым окрашиванием реакционной смеси [204]. Активность С. Положительная реакция проявилась фермента определяли через 3 ч инкубации методом абсорбции на приборе «Униплан» (Россия) со светофильтром при длине волны 450 нм.

Активность эндонуклеазы определяли на плотной среде с ДНК тимуса и толуидиновым синим. Реакцию оценивали по появлению ярко-розовой зоны вокруг бактериальной колонии [205].

Буфер TEN: 0,1 М Трис (трис(гидроксиметил)аминометан), pH 7,5, 0,01 М ЭДТА (этилендиаминтетраацетат), 0,05 М NaCl. Для разрушения клеточных стенок бактерий использовали лизоцим и Тритон X-100. Полученный клеточный экстракт использовали для анализа наличия эндонуклеаз рестрикции. В качестве субстратов для гидролиза использовали ДНК фагов λ ci857 и T7. Электрофорез ДНК после рестрикции проводили в 1% агарозе (Sigma) [208]. Наличие эндонуклеаз рестрикции в штаммах микроорганизмов выявляли по появлению дискретных фрагментов ДНК субстрата на электрофореграмме в ультрафиолетовом свете.

Концентрацию плазмидной ДНК в изолятах определяли методом скрининга по стандартной методике. Клетки с твердой среды суспендировали петлей в 100 мкл буфера (50 мМ Трис, pH 8,0, 50 мМ Na2 ЭДТА и 15% сахарозы), добавляли 200 мкл щелочного раствора (0,2 N NaOH и 1% додецилсульфата натрия (SDS)) и 150 мкл 3 М ацетата натрия, pH 5,0, и центрифугировали в течение 5 минут на настольной центрифуге. Затем к осадку добавляли 1 мл 96% этанола. Полученную ДНК анализировали в 0,8% агарозе в Трис-боратном буфере, pH 8,0 [205].

Устойчивость к антибиотикам изучали диско-диффузионным методом [189], путем посева микроорганизмов на плотные среды с последующим нанесением бумажных дисков (ФГБУ «Научно-исследовательский центр фармакологии», г. Санкт-Петербург, Россия) с антибиотиками, широко применяемыми в практике: ампициллином (10 мкг/диск), неомицином (30 мкг/диск), бензилпенициллином (100 ЕД/диск), левомицетином (30 мкг/диск), карбенициллином (100 мкг/диск), канамицином (30 мкг/диск), олеандомицином (15 мкг/диск), рифампицином (5 мкг/диск), стрептомицином (30 мкг/диск), полимиксином (300 ЕД), эритромицином (15 мкг/диск), линкомицином (15 мкг/диск), оксациллином (10 мкг/диск), гентамицин (10 мкг/диск) и тетрациклин (30 мкг/диск).

Пробы атмосферного воздуха не проверялись на наличие жизнеспособных вирусов. Генетический материал вирусов выявляли в пробах атмосферного воздуха методом ПЦР. Процедура выделения и амплификации ДНК, использованная в исследовании, подробно описана в работах [209, 210]. Для выделения и амплификации РНК использовался метод полимеразной цепной реакции в реальном времени (ОТ-ПЦР), описанный в работе [211].

Для электронной микроскопии образцов к образцам добавляли полиэтиленгликоль ПЭГ-6000 до конечной концентрации 8%, тщательно перемешивали и помещали на лед на 4 ч. После этого проводили центрифугирование при 10 000 g в течение 30 мин при температуре 4°C. Надосадочную жидкость аккуратно собирали, осадок растворяли в буфере NTE: 0,1 М NaCl, 0,01 М Трис-HCl, 0,001 М ЭДТА, pH = 7,6. Затем по 0,05 мл пробы разливали в две пробирки. Осадок микроорганизмов, полученный при обессоливании ПЭГ, фиксировали 4% раствором параформальдегида, повторно фиксировали 1% раствором осмиевой кислоты и обезвоживали в растворах этанола с постепенным концентрированием и ацетоне. В смесь добавляли Эпон-Аралдит.

Ультратонкие срезы готовили на микротоме Рейхерта-Янга и контрастировали

14.3

Исследования атмосферных биоаэрозолей

14.3.1

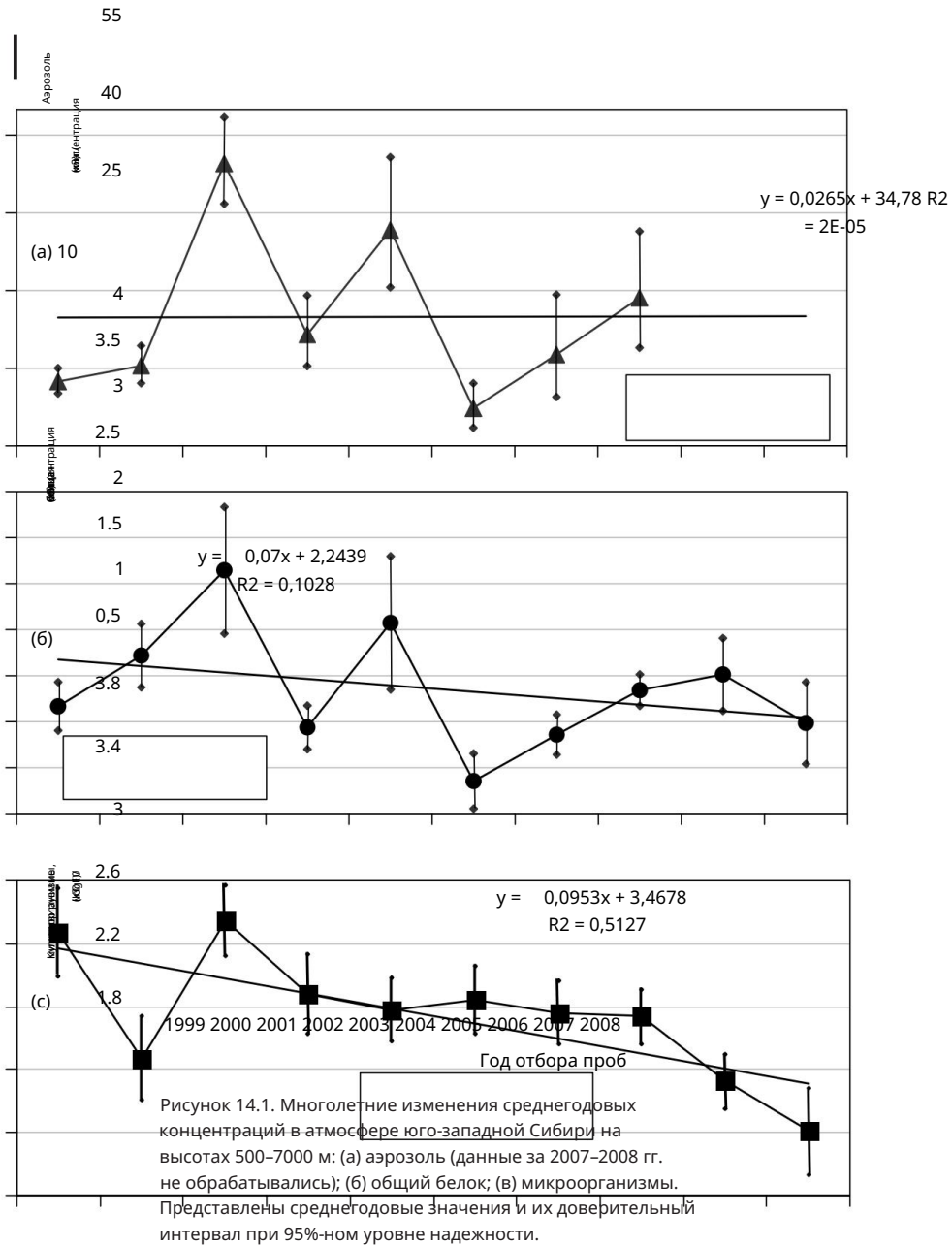
Изменение во времени концентраций и состава атмосферных
Компоненты биоаэрозоля

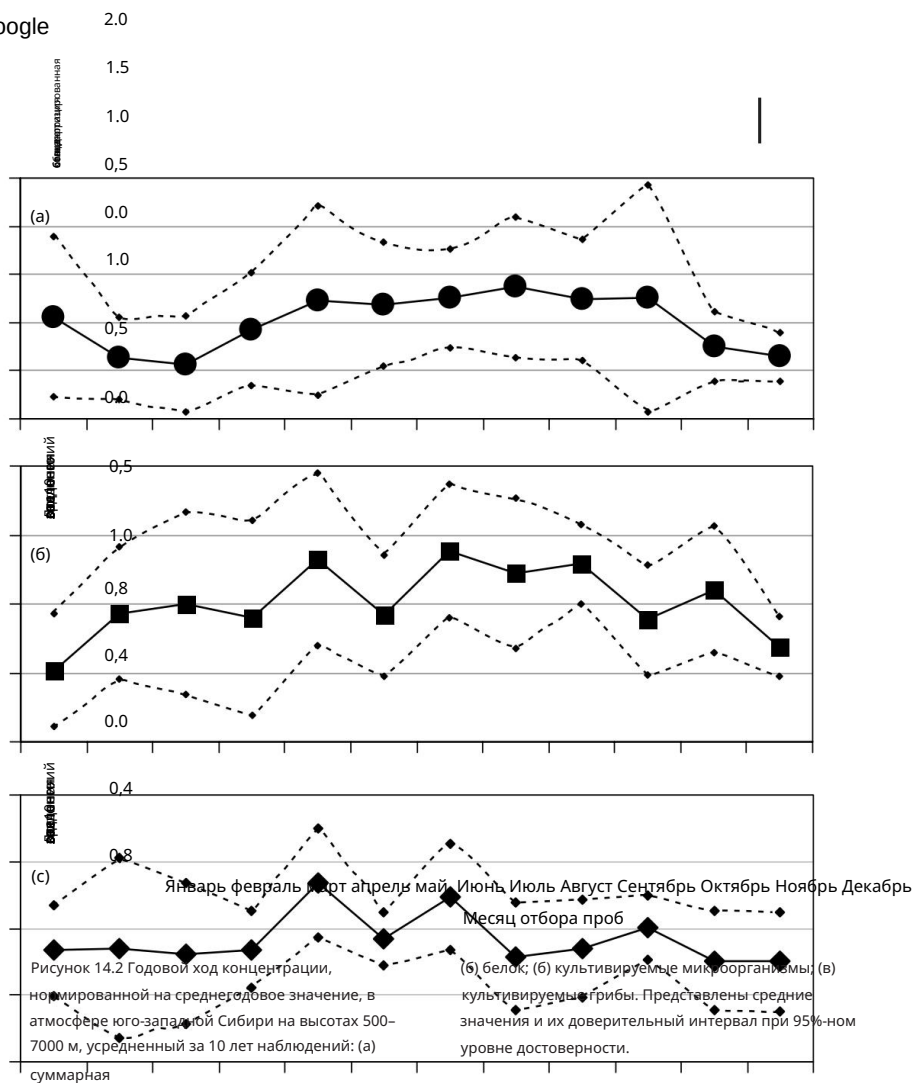
Проанализируем результаты многолетних наблюдений за атмосферными биоаэрозолями на территории юго-западной Сибири. Как уже отмечалось, наиболее важными и информативными компонентами атмосферных биоаэрозолей мы считаем общий белок и жизнеспособные микроорганизмы.

Прежде всего, следует отметить, что за 10 лет наблюдений среднегодовые концентрации этих компонентов, измеренные на высотах от 500 до 7000 м над уровнем моря в юго-западной Сибири, имели тенденцию к снижению (рисунок 14.1). В среднем это снижение невелико и составляет 7,0% в год для общего белка и 7,9% в год для жизнеспособных микроорганизмов (следует отметить, что, согласно принятой в микробиологии, величина этой концентрации здесь и далее в тексте выражена в десятичных логарифмах числа жизнеспособных микроорганизмов в 1 м³ воздуха). Аналогичные тенденции изменения этих величин, выявленные для наземных («on-land») измерений в точке А, дают снижение на 6,5% в год для общего белка и 8,2% в год для жизнеспособных микроорганизмов. В литературе отсутствуют данные о таких длительных круглогодичных наблюдениях за полной концентрацией и типом жизнеспособных микроорганизмов в атмосферном аэрозоле, хотя длительные периоды наблюдений за отдельными видами микроорганизмов и пылью описаны в литературе для разных регионов мира [212–217].

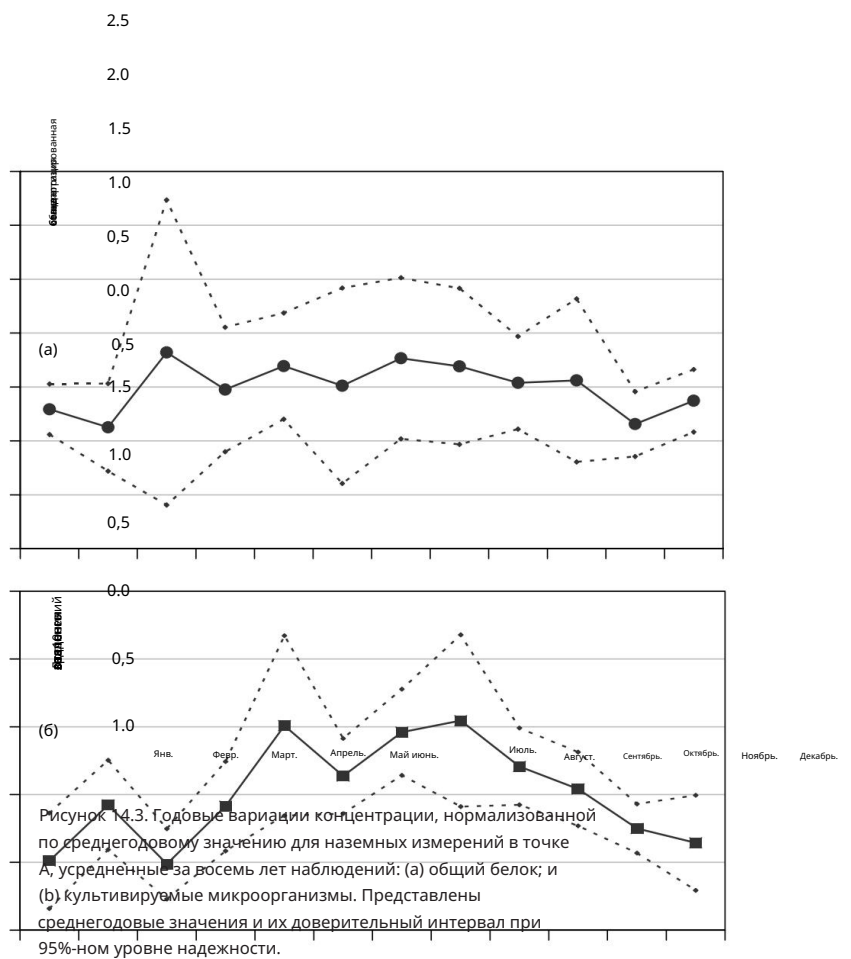
Литературные данные показывают, что разнообразные биоаэрозоли, включающие жизнеспособные микроорганизмы, присутствуют во всех слоях атмосферы: в приземном слое и на высотах более 70 км [1, 179, 218–225]. Их концентрация в 1 м³ атмосферного воздуха варьирует от нескольких видов до нескольких тысяч и даже десятков тысяч [1, 179, 218–229]. Концентрации жизнеспособных микроорганизмов, обнаруженные в атмосфере юго-западной Сибири на высотах до 7000 м, хорошо коррелируют с определенными в этих работах значениями.

Динамика годового хода концентраций общего белка и жизнеспособных микроорганизмов для высотных и наземных измерений на юго-западе Сибири, нормированных на соответствующие среднегодовые значения, представлена на рисунках 14.2 и 14.3 и в таблице 14.2. Здесь следует отметить два важных момента. Во-первых, существует выраженная зависимость этих величин для всех пунктов наблюдений в течение года. Годовая амплитуда колебаний значения концентрации общего белка на высотах 500–7000 м достигает $\pm 40\%$, а концентраций жизнеспособных микроорганизмов – $\pm 0,45$ в используемой логарифмической шкале.





При наземных измерениях на участке А вариация концентрации общего белка достигает $\pm 30\%$, а концентрации жизнеспособных микроорганизмов – $\pm 0,55$ по логарифмической шкале. Зависимости концентрации жизнеспособных бактерий в течение года повторяют зависимости для общей численности жизнеспособных микроорганизмов, поскольку их концентрация, как правило, выше, чем у жизнеспособных низших грибов. (По данным за весь период наблюдений, среднегодовые концентрации жизнеспособных бактерий варьировали в диапазоне 200–3200 К



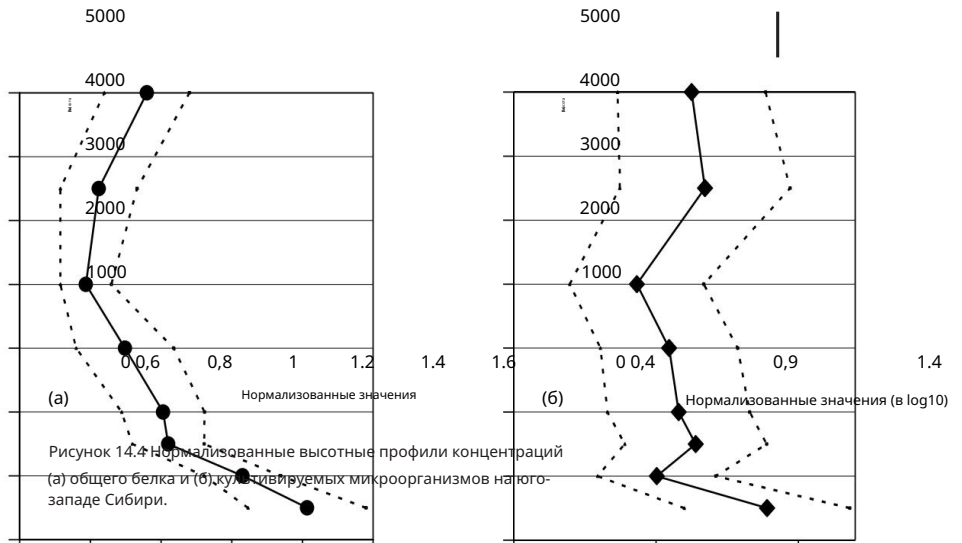
(Жизнеспособные грибы варьировали в диапазоне 90–200 КОЕ/м³.) Это аналогично ситуации в Марселе по данным [230]. Зависимости для концентрации жизнеспособных бактерий, суммированные в [231] для Парижа, Москвы, Монреаля и других регионов [177], демонстрируют схожую динамику их изменения, но с несколько большей амплитудой. Аналогичная вариация концентраций в атмосфере наблюдается и для грибов (рисунок 14.2С). Годовая динамика как отдельных представителей разных родов, так и общей концентрации грибов представлена также в литературе [137, 177, 216, 217, 230, 232–235]. Таким образом, выявлены ожидаемые зависимости, качественно согласующиеся с данными по другим регионам. В теплый период года в атмосфере региона содержится больше биоаэрозолей, чем в холодный, хотя, как показано в [177, 216, 217, 232, 235], для некоторых родов грибов максимальные концентрации достигаются в другие сезоны.

Характеристика года	Зима	Весна	Лето	Осень
Массовая концентрация аэрозоля 2001 г. (мкг/м3)	27 ± 11	61 ± 38	34 ± 12	31 ± 17
Общая концентрация белка (мкг/м3)	0,007 ± 0,003	0,01 ± 0,01	0,24 ± 0,14	0,09 ± 0,09
Процент общего белка в аэрозольной массе	0,03 ± 0,02	0,01 ± 0,01	0,76 ± 0,40	0,24 ± 0,26
Культивируемые микроорганизмы (log10КОЕ/м3)	2,8 ± 0,4	4,3 ± 0,9	3,2 ± 0,3	4,4 ± 0,8
2002 Массовая концентрация аэрозоля (мкг/м3)	22 ± 5	52 ± 38	26 ± 10	38 ± 19
Общая концентрация белка (мкг/м3)	0,08 ± 0,04	0,06 ± 0,06	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1
Процент общего белка в аэрозольной массе	0,4 ± 0,2	1,1 ± 0,8	1,3 ± 0,6	0,8 ± 0,3
Культивируемые микроорганизмы (log10КОЕ/м3)	3,0 ± 1,1	2,6 ± 0,8	2,8 ± 0,2	1,2 ± 0,9
Массовая концентрация аэрозоля 2003 г. (мкг/м3)	26 ± 9	36 ± 22	28 ± 12	25 ± 19
Общая концентрация белка (мкг/м3)	0,01 ± 0,01	0,7 ± 0,4	0,6 ± 0,3	0,9 ± 0,6
Процент общего белка в аэрозольной массе	0,4 ± 0,5	2,3 ± 1,1	3,0 ± 3,3	4,2 ± 2,9
Культивируемые микроорганизмы (log10КОЕ/м3)	2,6 ± 0,5	3,4 ± 0,8	3,2 ± 0,3	3,6 ± 0,6
Массовая концентрация аэрозоля 2004 г. (мкг/м3)	34 ± 16	57 ± 43	18 ± 9	26 ± 13
Общая концентрация белка (мкг/м3)	0,21 ± 0,12	1,27 ± 1,59	1,48 ± 0,65	0,442 ± 0,22
Процент общего белка в аэрозольной массе	0,79 ± 0,57	1,97 ± 1,32	10,0 ± 5,7	1,77 ± 0,71
Культивируемые микроорганизмы (log10КОЕ/м3)	2,5 ± 0,3	3,2 ± 1,0	2,7 ± 0,3	2,6 ± 0,4
Массовая концентрация аэрозоля 2005 г. (мкг/м3)	34 ± 10	39 ± 23	25 ± 12	31 ± 16
Общая концентрация белка (мкг/м3)	0,07 ± 0,03	0,51 ± 0,34	0,62 ± 0,23	0,18 ± 0,13
Процент общего белка в аэрозольной массе	0,25 ± 0,15	1,41 ± 0,87	3,13 ± 2,32	0,71 ± 0,61
Культивируемые микроорганизмы (log10КОЕ/м3)	2,6 ± 0,4	3,2 ± 0,8	3,6 ± 0,7	3,0 ± 0,2

(продолжение на обороте)

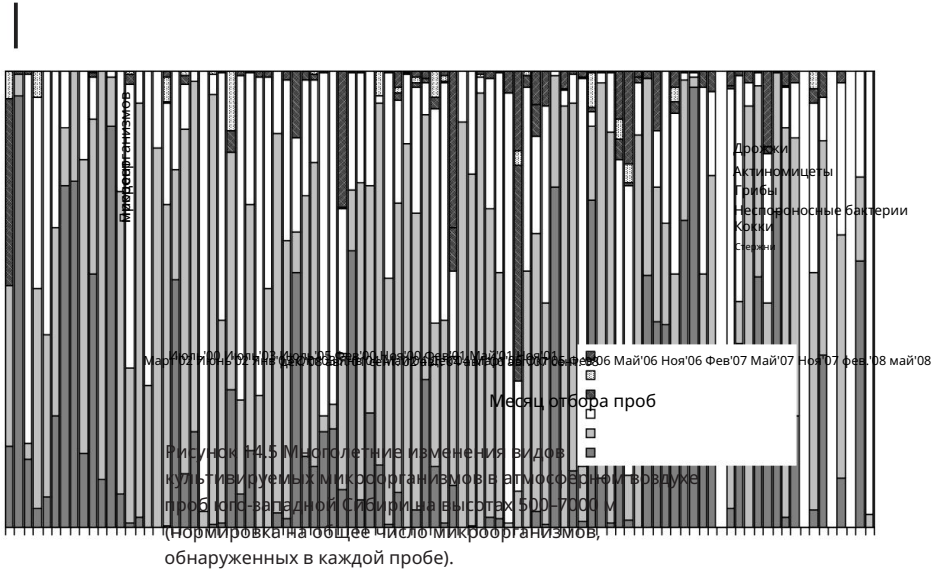
Характеристика года	Зима	Весна	Лето	Осень
Массовая концентрация аэрозоля 2006 г. (мкг/м3)	51 ± 17	75 ± 57	41 ± 15	41 ± 34
Общая концентрация белка (мкг/м3)	-	1,18 ± 1,58	1,04 ± 0,39	0,45 ± 0,28
Процент общего белка в аэрозольной массе		1,34 ± 1,0	3,27 ± 2,57	1,37 ± 1,01
Культивируемые микроорганизмы (log10КОЕ/м3)	2,4 ± 0,3	-	2,9 ± 0,1	3,1 ± 0,6
Массовая концентрация аэрозоля 2007 г. (мкг/м3)	43 ± 23	71 ± 54	46 ± 21	30 ± 18
Общая концентрация белка (мкг/м3)	0,08 ± 0,04	0,65 ± 0,37	1,84 ± 0,86	0,21 ± 0,19
Процент общего белка в аэрозольной массе	0,21 ± 0,12	1,19 ± 0,70	4,65 ± 2,83	0,70 ± 0,58
Культивируемые микроорганизмы (log10КОЕ/м3)	2,4 ± 0,3	2,8 ± 0,7	4,0 ± 0,7	2,7 ± 0,5
Массовая концентрация аэрозоля 2008 г. (мкг/м3)	55 ± 18	55 ± 30	50 ± 18	37 ± 21
Общая концентрация белка (мкг/м3)	0,08 ± 0,06	0,71 ± 0,32	0,56 ± 0,29	0,23 ± 0,09
Процент общего белка в аэрозольной массе	0,16 ± 0,13	1,58 ± 1,11	1,20 ± 0,64	0,81 ± 0,48
Культивируемые микроорганизмы (log10КОЕ/м3)	2,6 ± 0,7	2,4 ± 0,9	2,9 ± 0,8	-

Во-вторых, для высотных проб атмосферного воздуха значения для каждого месяца год, усредненные за 10 лет наблюдений, приведены для всего атмосферного массой от 500 до 7000 м. Известно, что концентрация аэрозолей в юго-западной Сибири с диаметром более 0,4 мкм уменьшается на высоте 7 км более чем на порядок по сравнению с поверхностным слоем [236]. Для биоаэрозолей ситуация совершенно иная. Как следует из данных На рисунке 14.4 представлен вертикальный профиль концентраций общего белка. и жизнеспособных микроорганизмов на высотах от 500 до 7000 м, усредненных по Период наблюдения практически постоянен (среднее снижение концентрации не (не более 50%). Усреднение проводилось следующим образом. Экспериментальные данные для всех высоты, полученные в одном зондировании, были нормализованы по среднему значению определенных значение, чтобы исключить их изменение в течение года. После этого эти нормализованные значения были усреднены для каждой высоты, и доверительный интервал составил 95% уровень достоверности Для полученного значения была построена кривая. Вернёмся к анализу наблюдаемых Профили высот ниже. Следует также отметить, что, согласно [237], существует 80-кратное снижение концентрации бактерий на высотах от 500 до 6000 м, при этом



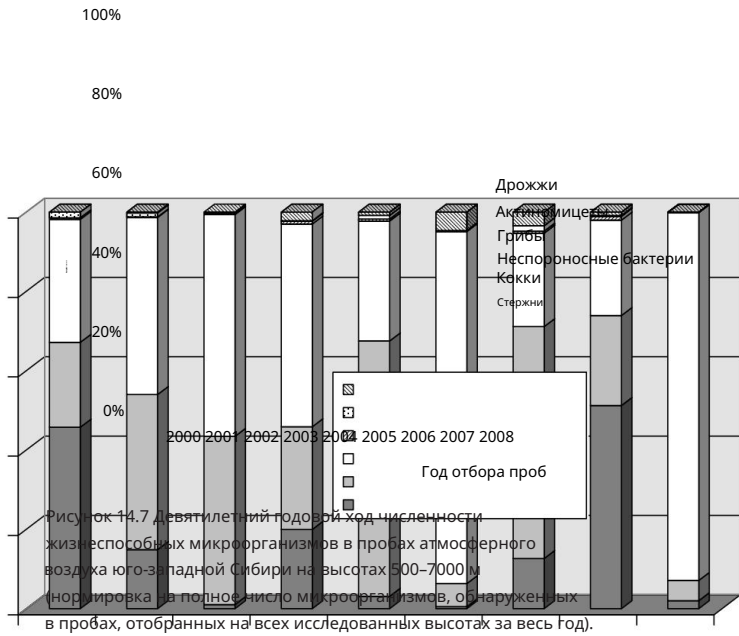
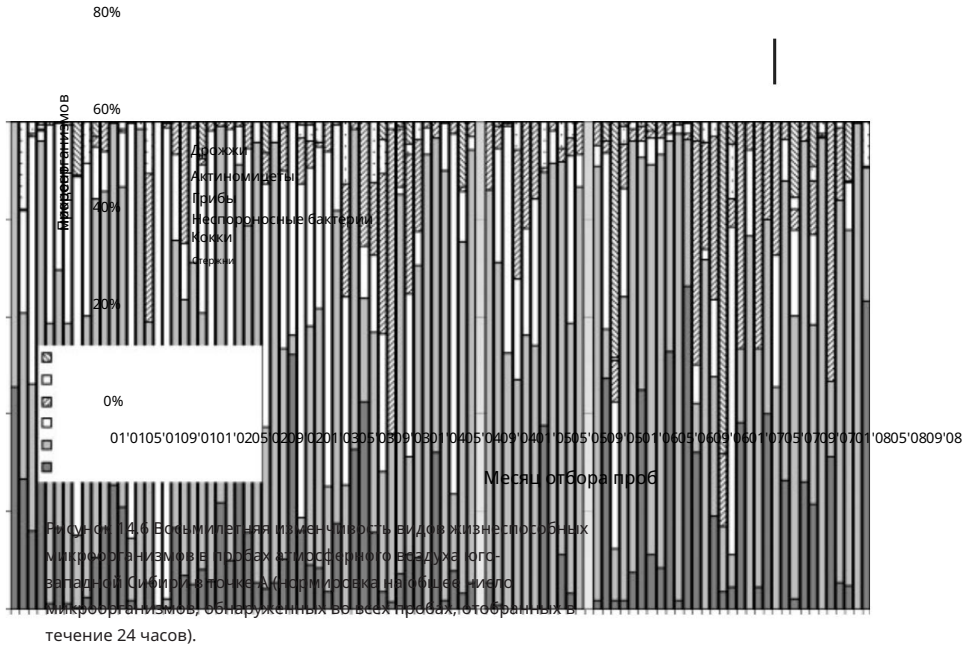
В экспериментах над Северным морем слабая вариация концентрации биоаэрозоля наблюдалась на высотах от 500 до 3000 м, а в одном эксперименте также на высотах от 0 до 500 м [238].

Проанализируем теперь многообразие культивируемых микроорганизмов, обнаруженных в пробах атмосферного воздуха. В целом, процентное содержание микроорганизмов в пробах варьирует, причем иногда весьма резко, как между высотами, так и между измерениями (как на уровне земли, так и на разных высотах). Поскольку родовое разнообразие обнаруженных микроорганизмов очень велико, выявить временные вариации их концентраций в атмосфере оказывается невозможным. Поэтому обнаруженные микроорганизмы были объединены в следующие группы: кокки, палочки, неспорообразующие бактерии, актиномицеты, дрожжи и грибы. На рисунках 14.5 и 14.6 показан вклад этих групп жизнеспособных микроорганизмов в их общую численность в пробах. Как видно из рисунков 14.5 и 14.6, даже для этих групп трудно выявить какие-либо закономерности изменения их концентраций в атмосфере. В литературе имеются данные о временной изменчивости концентрации различных микроорганизмов в атмосфере [185, 216, 217, 221, 230–233, 239]. Авторы этих работ иногда наблюдали очень резкое изменение как численности, так и вида микроорганизмов в последовательных пробах. Относительное количество различных жизнеспособных микроорганизмов в пробах атмосферного воздуха, отобранных на высотах 500–7000 м, усредненное по всем годовым пробам, также варьирует по годам (рисунок 14.7), хотя эти различия не столь выражены, как для индивидуальных проб. Вероятно, только многолетние наблюдения позволят собрать достаточно экспериментальных данных для выявления статистически значимых сезонных и высотных зависимостей для отдельных микроорганизмов, как это было сделано для



Важной характеристикой биоаэрозоля является его доля в полной массе атмосферного аэрозоля. Данные [240] и более поздние результаты наземных измерений для разных сезонов показывают, что доля общего белка в пробах составляет от 0,01% до примерно 10% от массы аэрозольных частиц, определенной гравиметрическим методом. Однако, по данным [90], массовая доля биоаэрозоля в течение года в районе озера Байкал составляет от 10% до 80% от полной массы аэрозоля (следует отметить, что эти значения хорошо коррелируют с измерениями авторов в различных районах вблизи Байкала в 2008 г.), а доля биогенных частиц, по данным [241], может достигать 95%. Другие авторы [91, 112, 242, 243] оценивают эту долю в 3–11% по массе и даже до 25% в зависимости от места отбора проб и метеорологических условий. Оценки, проведенные с учетом того, что доля жизнеспособных микроорганизмов в общем числе микроорганизмов в разных образцах составляет 0,001–40% [22, 129, 175, 196, 226, 244, 245], показывают, что обнаруженные жизнеспособные микроорганизмы вносят существенный вклад в наблюдаемые концентрации общего белка.

Ранее было показано, что фракция частиц с аэродинамическими диаметрами 0,16–0,4 мкм содержит максимальное количество молекул белка [240, 246]. Массовая доля общего белка во всех частицах максимальна в диапазоне от 2,1 до 10 мкм. Эти результаты согласуются с данными [243] о наличии целлюлозы в частицах биоаэрозолей разных размеров и с данными [174, 177, 247], где показано, что фракция атмосферного аэрозоля с диаметрами частиц



Микроорганизмов составляет 3,9 мкм. Они также согласуются с недавно опубликованными данными по ОС [248], показывающими, что его количество максимально в частицах с аэродинамическим диаметром 0,3 мкм, а его доля в общей массе частиц незначительно варьируется в диапазоне от 0,1 до 10 мкм. Очевидно, что механическое разрушение неживого биологического материала (остатков растений, животных и их отдельных клеток) до частиц субмикронного размера требует значительных энергетических затрат. Поэтому закономерно, что частицы с диаметром более 0,1 мкм наиболее богаты биогенными компонентами.

Данные, полученные в наземных экспериментах, позволяют оценить суточный ход измеряемых величин. Наблюдаемые различия в концентрациях общего белка и жизнеспособных микроорганизмов в пробах атмосферного воздуха, отобранных в течение 24 часов измерений, оказались статистически неопределенными. Не выявлено также существенных различий в количестве культивируемых микроорганизмов в пробах, отобранных в разное время суток. Другими словами, эти значения остаются практически постоянными в течение суток. Это несколько противоречит данным других авторов, которые зафиксировали четкий суточный ход концентраций различных жизнеспособных микроорганизмов или других биоаэрозолей [175, 226, 233, 249, 250]. Это связано с тем, что отбор проб производился на высоте около 15 м над уровнем земли, что могло несколько сглаживать суточный ход наблюдаемых концентраций; наши пробы отбирались каждые 6 часов, тогда как в упомянутых работах это делалось значительно чаще. Вероятно, большее время интегрирования «размывает» существующий суточный ход концентрации биоаэрозолей в приземном слое атмосферы. Следует отметить, что авторам [230] также не удалось выявить суточный ход концентрации микроорганизмов в атмосфере для двух пунктов наблюдения.

В работе [251] проведен статистический анализ результатов измерения концентраций общего белка и культивируемых микроорганизмов в атмосфере на высотах 500–7000 м. Сделан вывод о различной физической природе статистики концентраций общего белка и культивируемых микроорганизмов.

Концентрация культивируемых микроорганизмов описывается дискретным законом – распределением Пуассона, тогда как концентрация общего белка подчиняется непрерывному закону – модификации логнормального распределения, предложенной в [252]. Была оценена корреляция между флуктуациями концентрации общего белка и концентраций культивируемых микроорганизмов. Коэффициент корреляции полученных оценок дисперсий концентраций оказался равным 0,02. Это означает, что, несмотря на одинаковые условия распространения загрязняющих веществ, источники общего белка и культивируемых микроорганизмов, вероятно, имеют различную природу, то есть действуют независимо друг от друга.

Вейвлет-анализ кумулятивных временных рядов данных был выполнен для выявления квазипериодических процессов в изменении концентрации биоаэрозолей на юго-западе Сибири [253]. Для анализа изменений концентрации мы использовали вейвлет Морле, поскольку он хорошо подходит для анализа квазипериодических процессов, таких как атмосферные колебания, вызванные собственными колебаниями атмосферы. Вейвлет Морле

на основе данных исследований аэрозолей, полученных в окрестностях Новосибирска и описанных в [254, 255], установлена связь вариаций массовой концентрации аэрозолей и концентрации общего белка в приземном слое атмосферы и на высотах 500–7000 м с характерными для него периодическими синоптическими процессами. Показано, что вариации концентраций общего белка и жизнеспособных микроорганизмов на юго-западе Сибири в основном определяются выявленными сезонными периодическими процессами.

Вейвлет-анализ более длительных временных рядов уточнил ранее полученные результаты и показал, что концентрация жизнеспособных микроорганизмов, определяемая при наземных измерениях, имеет сильную вариацию с временным масштабом в полтора года и слабую вариацию с периодом приблизительно 20–28 месяцев для участка В.

Для пункта А наиболее выражена годовая гармоника концентрации жизнеспособных микроорганизмов, а слабее – полугодовая. В этих рядах концентраций наблюдаются сильные нерегулярные вариации с периодами от 2 до 5 месяцев в течение всего периода измерений. Для концентраций общего белка в пункте В выявлена сильная вариация с периодом в один год и очень слабые вариации с периодами 6 и 20–26 месяцев. Для пункта А выделены периоды 20–28, 16 и 12 месяцев. Вейвлет-анализ показал, что межгодовые и внутрисезонные процессы, определяющие вариации исследуемых концентраций в этих точках, вероятнее всего, нелинейны. Наличие годичной периодичности объясняется сезонными циклами. Межгодовая вариация с временным масштабом около 20–27 месяцев может быть связана со стратосферной циркуляцией, в частности, с квазидвухлетним колебанием экваториальных стратосферных ветров [256].

Тридцать проб атмосферного воздуха, отобранных на волокнистых фильтрах на площадке А в разные сезоны года, были проанализированы на наличие вирусосодержащих аэрозолей. Объем отобранного воздуха составил 10–15 м³. Все пробы были исследованы методом ПЦР на наличие вирусов, вызывающих заболевания с респираторным синдромом: вирусов гриппа всех типов, включая вирус гриппа птиц типа А подтипа H5N1; вируса тяжёлого острого респираторного синдрома; других коронавирусов; респираторно-синцициального вируса; аденовирусов всех серотипов и некоторых других. Генетический материал указанных вирусов не обнаружен ни в одной из исследованных проб. Учитывая чувствительность используемого метода ПЦР, порог обнаружения данной методики составляет не более одной вирусной частицы в 1 м³ атмосферного воздуха. Пробы также были исследованы с помощью собственных ИФА-тестов на наличие указанных вирусов. Все проведённые исследования дали отрицательные результаты – указанные вирусы в пробах атмосферного воздуха не обнаружены. Следует отметить, что Западная Сибирь не является эндемичной территорией по воздушно-капельным инфекциям. Она расположена в центре Евразийского континента, вдали от мощных источников аэрозолей вируса гриппа [257], а точки отбора проб находятся на значительном удалении от мест обитания перелетных птиц – переносчиков вирусов гриппа [258].

Электронная микроскопия также не обнаружила вирусов в пробах атмосферного воздуха. Обычно это бактерии, споры грибов, их микроскопические фрагменты, фрагменты растений,

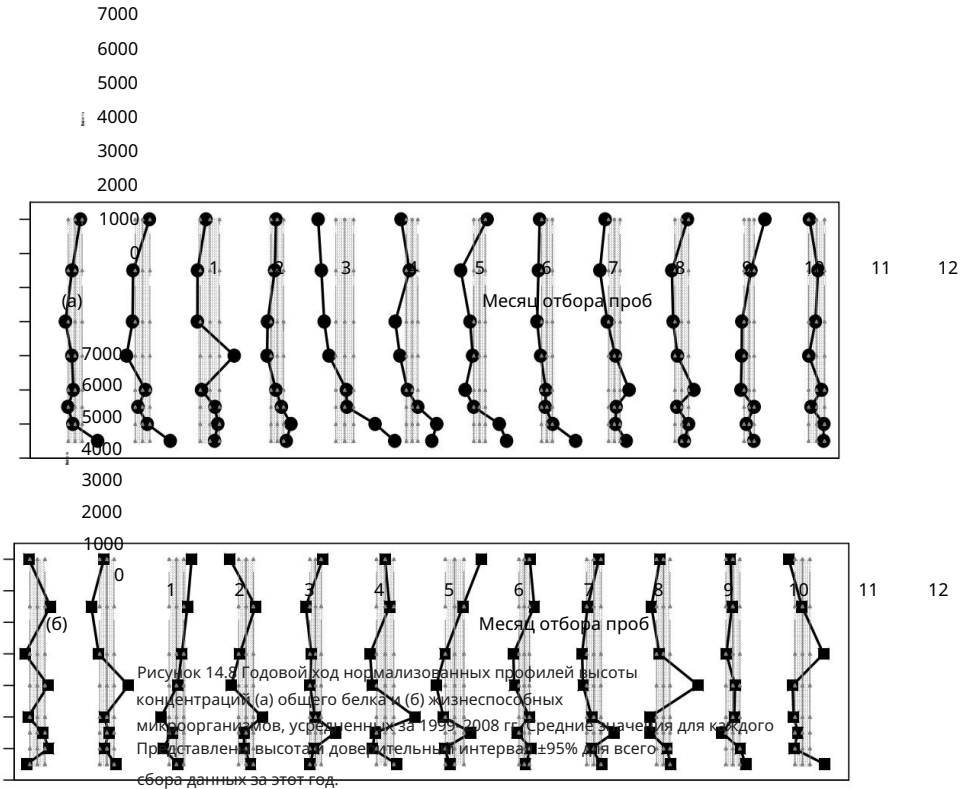
Вирусы в образцах. Наличие вирусных частиц в атмосфере региона
аэрозоль может быть редким событием.

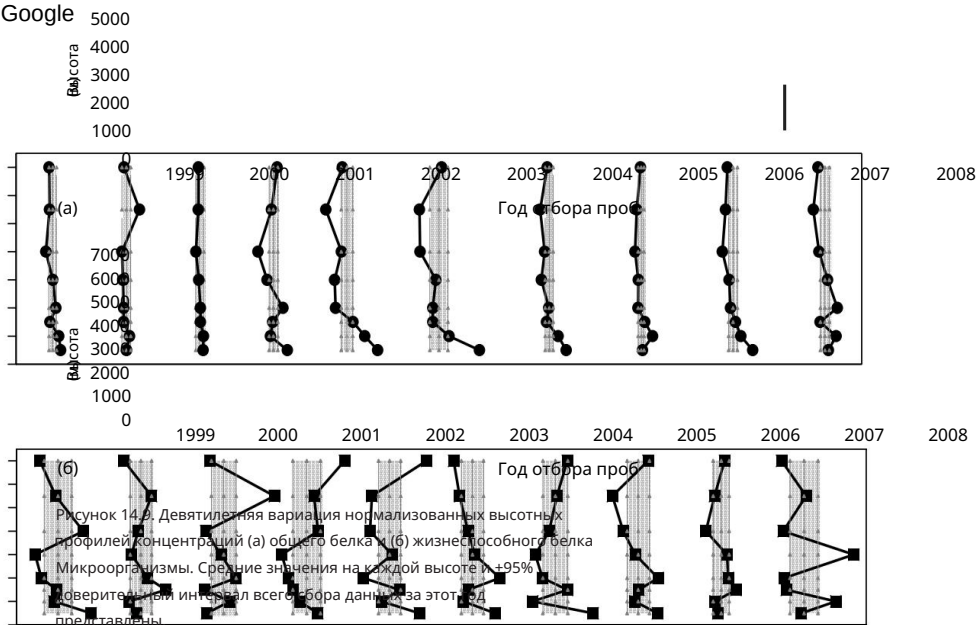
14.3.2

Пространственная изменчивость концентраций и состава атмосферных
Компоненты биоаэрозоля

В предыдущих разделах мы упомянули большое количество работ, содержащих данные
об изменении концентрации различных биоаэрозолей в атмосфере
в различные периоды времени. Практические данные о пространственных вариациях
концентрации и состава компонентов биоаэрозоля атмосферы отсутствуют.
литературу. Поэтому мы будем использовать собственные данные об изменении концентраций
общего белка и культивируемых микроорганизмов в практически одновременных условиях.
измерения высоты (отбор проб на высотах 500–7000 м занял около 2 часов) и
одновременные измерения в различных точках отбора проб на суше.

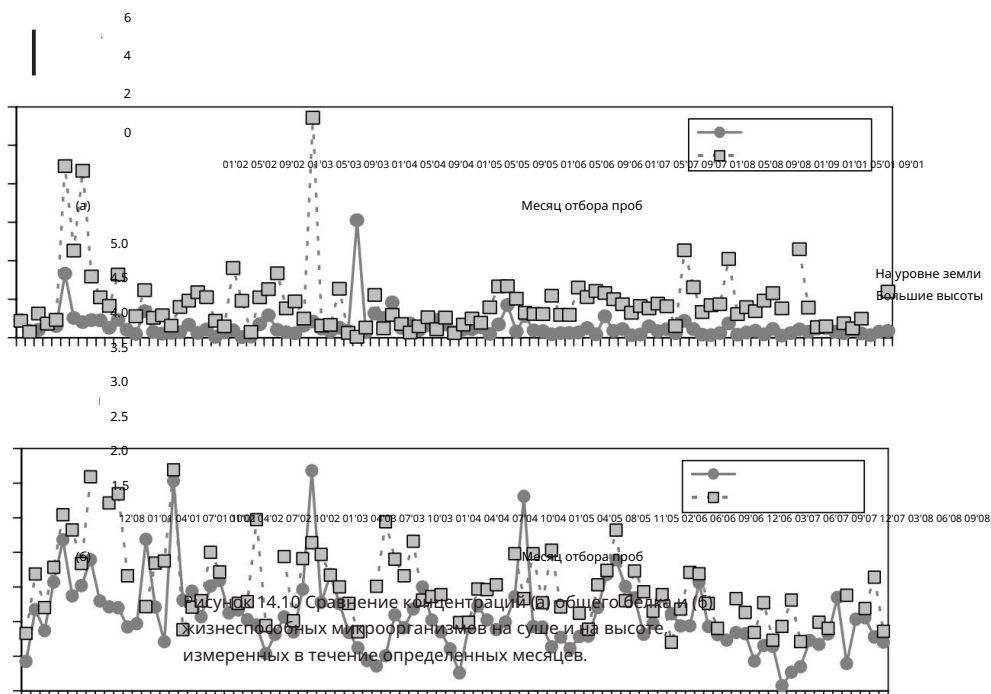
Выше было отмечено, что на юго-западе Сибири концентрация общего белка
и жизнеспособные микроорганизмы остаются практически постоянными на высотах 500–7000 м





(Рисунок 14.4). Естественно ожидать, что локальные источники биоаэрозолей способствуют изученных профилей в теплый период года. Однако результаты построения нормированных высотных профилей концентраций общего белок и жизнеспособные культивируемые микроорганизмы, усредненные по каждому из месяцев 1999–2008 гг. показывают, что невозможно выявить изменения в течение Год для этих профилей высот в этом регионе (рис. 14.8). Это указывает на то, что вклад локальных источников в измеренные значения концентрации на высотах 500–7000 м. Небольшой. На рисунке 14.9 представлены среднегодовые профили высоты этих зон. концентрации, рассчитанные за 1999–2008 годы и нормированные на среднегодовую. Как следует из рисунков, выраженных тенденций в изменении значений не наблюдается. Выявлены наблюдаемые профили высоты за эти годы: все они практически постоянна на высотах 500–7000 м, с незначительными отклонениями от средней значения, которые могли быть вызваны различиями в атмосферных процессах в область.

Выявленные профили компонентов биоаэрозоля, определяемые в атмосфере, могут быть сформированы очень мощными удаленными источниками, такими как обширные лесные массивы, водные объекты поверхности и почву. Аэрозоли из таких источников, поднимаясь на значительные высоты, смешиваются и переносятся по всему Северному полушарию, создавая наблюдаемые. Профили по мере осаждения частиц. Различные механизмы, заставляющие частицы подниматься в атмосфера существует в природе [259, 260], поэтому рост биоаэрозолей (с типичными размерами в пределах микрометрового диапазона) до значительных высот



Теоретически возможно. Тот факт, что массовая концентрация атмосферных биоаэрозолей достаточно велика даже на высотах до 7000 м, свидетельствует о важнейшей роли механизмов подъема аэрозолей в верхние слои атмосферы в природе.

Данные о концентрациях культивируемых микроорганизмов, полученные при одновременных наземных и высотных измерениях в одном месяце, близки друг к другу (рисунок 14.10). Однако концентрации общего белка, определенные при высотных измерениях и представленные на рисунке 14.10, примерно вдвое выше, чем при наземных измерениях. Это свидетельствует о том, что, во-первых, атмосферные биоаэрозоли, содержащие культивируемые микроорганизмы и общий белок, имеют разное происхождение, хотя микроорганизмы вносят свой вклад в наблюдаемую концентрацию общего белка. Во-вторых, локальные источники биоаэрозолей, содержащих общий белок, не вносят существенного вклада в наблюдаемую концентрацию общего белка в атмосфере.

Следует также отметить, что, несмотря на слабую вариабельность концентраций культивируемых микроорганизмов в атмосфере, их количество может существенно меняться даже на соседних высотах, на которых проводились измерения [261, 262]. Последний факт, а также малое количество культивируемых микроорганизмов

Участок А и участок Б, 2001–2008	Массовая концентрация аэрозоля 0,9*/÷ 2,0	24 пары, +0,47
Участок А и участок Б, 2001–2008	Общая массовая концентрация белка 1,8*/÷ 5,5	28 пар, +0,36
Участок В и участок С, 2005 г. Концентрация аэрозоля по массе 1,0*/÷ 1,8		15 пар, 0,38
Участок В и участок С, 2005 г. Концентрация общего белка по массе 2,0*/÷ 1,9		15 пар, 0,19
Участок В и участок С, 2005 г. Соотношение общего белка в аэрозольной массе 2,0*/÷ 1,7		15 пар, +0,27
Участок В и участок С, 2006 г. Концентрация аэрозоля по массе 1,0*/÷ 1,6		17 пар, +0,37
Участок В и участок С, 2006 г. Концентрация общего белка по массе 0,6*/÷ 1,6		17 пар, +0,19
Участок В и участок С, 2006 г. Соотношение общего белка в аэрозольной массе 0,6*/÷ 1,9		17 пар, +0,54
Участок В и участок С, 2008 г. Концентрация аэрозоля по массе 2,7*/÷ 1,7		15 пар, +0,13
Участок В и участок С, 2008 г. Концентрация общего белка по массе 2,0*/÷ 1,9		15 пар, 0,15
Участок С и участок С, 2008 г. Соотношение общего белка в аэрозольной массе 0,7*/÷ 2,1		15 пар, +0,38

микроорганизмов каждого вида (рода) в образцах, собранных на каждой высоте, не позволяют построить надежные высотные профили для отдельных микроорганизмов виды (роды).

Теперь перейдем к анализу наземных данных о концентрациях биоаэрозолей. измеренных одновременно в разных точках отбора проб. В таблице 14.3 приведены результаты сравнения всех одновременных измерений, выполненных в 2001–2008 гг. Как следует из результатов, представленных в таблице 14.3, масса аэрозоля Концентрация на участке В имеет тенденцию превышать измеренную на участках С и А. Наблюдаемая различия статистически неразличимы из-за разреженности данные.

Общая концентрация белка в полной массе аэрозоля в точке А имеет тенденцию быть выше, чем измеренные на участках В и С. Концентрации и пропорции общий белок в полной массе аэрозоля ведет себя по-разному в разные годы в последнее время два участка. Однако наблюдаемые различия статистически неразличимы, поскольку для массовой концентрации аэрозоля. Сравниваемые пары измерений коррелируют друг с другом, хотя максимальное значение коэффициентов корреляции не превышает 0,54. Только в одном случае значения, сравниваемые в таблице 14.3, совпадают. имеют отрицательный коэффициент корреляции; в остальных случаях он варьируется от 0,13 до 0,47.

Таким образом, предварительные данные о пространственном изменении концентраций Атмосферные аэрозоли и биоаэрозоли в регионе показывают, что на расстояниях до до 80 км и на высотах до 7000 м их концентрации можно считать Примерно постоянны, хотя и слабо связаны друг с другом. Это может быть объясняется отсутствием мощных локальных источников биоаэрозолей в регионе в стадии изучения.

Возникает вопрос, почему мы наблюдаем такое разнообразие состава культивируемых микроорганизмов в пробах, отобранных в один и тот же день на разных высотах или в разное время суток в одной и той же точке отбора проб. Мы предполагаем, что это объясняется тем, что пробы содержат биоаэрозоли (и небоиогенные аэрозоли), поступившие в точку отбора проб из разных источников. При наличии уникальных химических, физических или биологических маркеров для определённых источников, определение этих источников (даже при наличии нескольких источников с одинаковым маркером в исследуемом регионе) возможно с помощью подходов, разработанных в [29, 35, 263–265]. Эти подходы дают хорошие результаты для идентификации антропогенных источников и оценки их вклада в наблюдаемое загрязнение атмосферного воздуха.

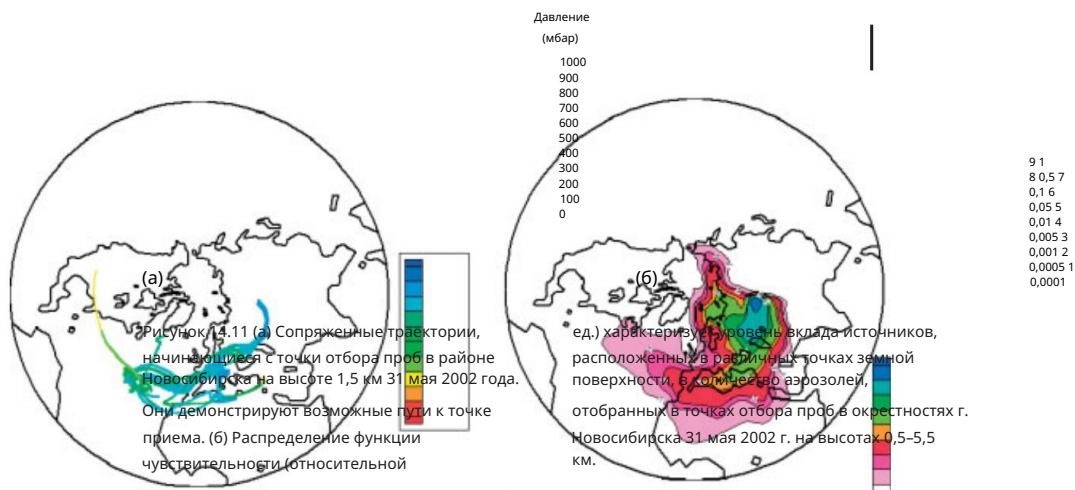
В большинстве случаев естественные источники аэрозолей изучены недостаточно, а зачастую и вовсе неизвестны. Как следует из предыдущих данных, основные источники биоаэрозолей, наблюдаемых на юго-западе Сибири, вероятнее всего, находятся за пределами этого региона. В этом случае можно использовать одну из моделей, описанных в [266], или модель HYSPLIT-4 (с которой можно ознакомиться по адресу <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). Эти модели позволяют реконструировать наиболее вероятную обратную траекторию движения воздушных масс от точки отбора проб до района, где расположены возможные источники биоаэрозолей. Однако они не учитывают ни возможность вклада в наблюдаемые концентрации биоаэрозолей от источников, расположенных в разных регионах, ни возможность «смешивания» рассчитанных обратных траекторий.

Разработанные в [267–269] подходы для локальных источников лишены этих недостатков. Они позволяют определять координаты, тип и характеристики локальных источников по небольшому количеству измерений и метеорологических данных.

Для удаленных источников эта задача весьма сложна.

В то же время разработаны подходы, позволяющие рассчитать вероятность достижения точки отбора пробы аэрозольной частицей, стартующей из определенной точки на поверхности земли [270–272]. Расчеты проводятся с использованием комплекса полусферических моделей переноса в системе координат, повторяющей рельеф поверхности земли. Сопряженные задачи решаются в «обратном» времени 30 суток. Алгоритм построен на основе комбинации лагранжева подхода с методом Монте-Карло. Для реконструкции пространственно-временной структуры атмосферной циркуляции используется набор данных NCEP/NCAR Reanalysis (из Национальных центров прогнозирования окружающей среды США и Национального центра атмосферных исследований) с шагом по времени 30 минут.

Вероятности того, что аэрозольная частица, стартующая из определённой точки на поверхности земли, достигнет точки отбора проб, рассчитываются путём усреднения обратных траекторий движения воздушных масс, соприкасающихся с поверхностью земли в течение определённого периода времени. Особенностью расчётных траекторий является то, что воздушные массы, собирающиеся в точке отбора проб, имеют различную предысторию. В процессе движения они находились на разных высотах над различными участками поверхности – часто



даже над разными континентами и океанами (см. рисунок 14.11а) – и только при приближении к точке отбора проб траектории смешиваются и сходятся в одну точку. В точку отбора проб могут попасть аэрозольные частицы, поступающие в атмосферу из разных источников. Поскольку частицы микрометрового размера могут находиться в атмосфере достаточно долго, они могут достигать точки наблюдения вместе с воздушными массами. Движущиеся воздушные массы перемещаются с одной высоты на другую и могут касаться поверхности (где, вероятно, обогащаются биоаэрозолями), а в определённых местах интенсивно перемешиваются (эти места могут быть разными для каждой обратной траектории), после чего такие массы достигают точки измерения.

В качестве примера на рисунке 14.11б приведена функция полной чувствительности для функционала, описывающего измерения, проведенные в точке с координатами 54,3° с.ш. и 82,09° в.д. на высотах примерно 0,5–5 км 31 мая 2002 г. Оказалось, что в этот момент времени наиболее вероятным было обнаружение частиц из северо-западного Казахстана. Расчёты, проведенные для других моментов времени измерений, показывают, что для большей части рассматриваемых измерений наиболее вероятно обнаружение частиц из Средней Азии и северо-западного Казахстана на юго-западе Сибири.

Однако даже такие подходы, позволяющие оценить вероятность попадания биоаэрозоля в пробу, не дают ответа на вопрос об источнике обнаруженных биоаэрозолей. Известно, что источниками биоаэрозолей являются почва, водоёмы, растительность и животные, а также различные антропогенные источники [12, 13, 182, 188, 266, 273–277]. С учётом приведённой выше оценки массы биоаэрозолей, присутствующих в атмосфере [8–10], основные источники биоаэрозолей по массе обладают большой мощностью. В принципе, каждый источник биоаэрозоля может быть охарактеризован одним маркером или набором маркеров. Однако, поскольку проба обычно

маркеры (например, общий белок) характеризуют классы соединений или микроорганизмов, но недостаточно специфичны для характеристики источников биоаэрозолей.

Все вышесказанное подтверждается исследованиями, проведенными на озере Байкал [278] по поиску маркеров, позволяющих детектировать в атмосфере озера аэрозоль, образующийся из поверхностного микрослоя (ПМС) воды. Поиск такого маркера проводился по элементному составу проб атмосферного воздуха и ПМС воды, их молекулярному составу, а также по наличию генетического материала бактерий в ПМС воды озера. Результаты исследований продемонстрировали тесную связь между атмосферой и водой озера; однако, не удалось однозначно определить, был ли ПМС воды источником наблюдаемого аэрозоля или атмосферный аэрозоль из других источников, осаждающийся на поверхность озера, создавал наблюдаемый состав ПМС воды [278].

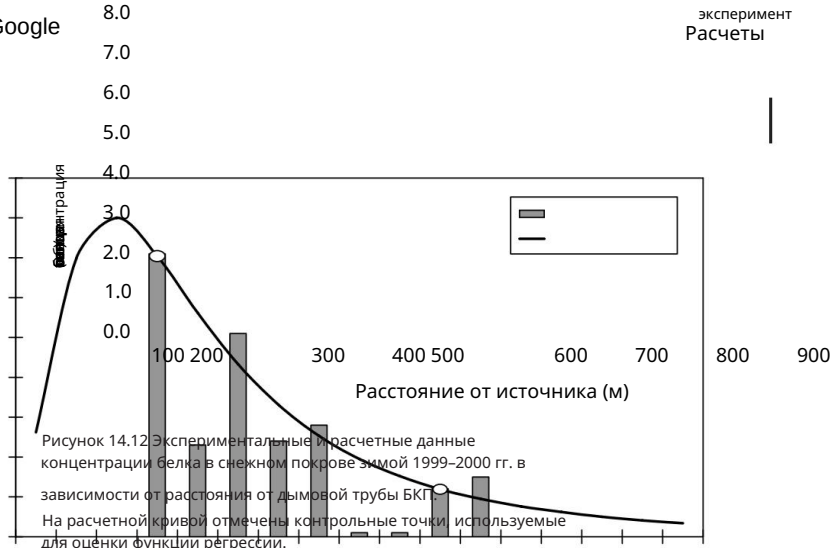
С другой стороны, даже если нам удастся обнаружить индивидуальные маркеры для каждого источника биоаэрозолей, их инвентаризация в природе займет слишком много времени, прежде чем станет возможным идентифицировать все обнаруженные в пробах биоаэрозоли по их источникам. Вероятно, для удаленных источников биоаэрозолей в самое ближайшее время станет возможной только идентификация по типу, а идентификация по местоположению, мощности выброса и т. д. будет осуществляться лишь для локальных источников биоаэрозолей, расположенных в непосредственной близости от точек отбора проб, или уникальных, мощных источников, таких как пожары на болотах Подмосковья, биоаэрозоли от которых были обнаружены на юго-западе Сибири (см. данные на рисунке 14.10 за август 2001 г.).

14.3.4

Использование образцов снежного покрова для анализа атмосферных биоаэрозолей

Снежный покров является хорошим аккумулятором всех попадающих в него аэрозольных загрязняющих веществ. Попадание этих загрязняющих веществ может происходить различными путями: (i) сухое осаждение атмосферных аэрозолей, в том числе из выбросов источников, расположенных вблизи точек отбора проб; и (ii) вымывание этих загрязняющих веществ из атмосферы снегом. В последнем случае также возможны два варианта: аэрозоли загрязняющих веществ, присутствующие в атмосфере вблизи рассматриваемого источника, могут захватываться снежинками, а загрязняющие вещества могут попадать в объем снежинок в месте их образования. Соответственно, задача исследования загрязняющих веществ снежного покрова должна включать две подзадачи: определение фоновых загрязняющих веществ (свежевыпавшего снега) и загрязняющих веществ, создаваемых локальными и удаленными источниками различных выбросов.

Пробы снежного покрова отбирались в 1999–2006 гг. вблизи мощных городских источников антропогенных выбросов (комплексов Новосибирской ТЭЦ) и пригородных источников (Бердского химического завода (БХЗ) и Новосибирского электродного завода). Кроме того, на площадке А отбирались пробы свежевыпавшего снега. Для исследуемых источников в течение нескольких лет схема отбора проб была одинаковой. Среди перечисленных источников источником биоаэрозолей являлся только БХЗ, производящий белково-витаминный концентрат. Зависимость общей концентрации белка от расстояния от источника



Для него было выявлено, как показано на рисунке 14.12. На этом же рисунке представлена кривая, аппроксимирующая экспериментальные данные по выбранным опорным точкам [279] для приведённых ниже оценок. Значения общего сброса белка в 2000–2002 гг. составили от 16,2 до 26,4 кг/год.

Зависимость концентрации общего белка в снежном покрове от расстояния от источника была выявлена и для источников, не являющихся источниками биоаэрозолей [280, 281].

Такая ситуация может реализоваться в случае, когда падающие крупные частицы из исследуемого источника вымывают посредством коагуляции [282] достаточно мелкие частицы, присутствующие в атмосфере и содержащие общий белок (выше отмечалось, что наибольшая массовая доля общего белка приходится на частицы субмикронного размера). Однако в этом случае не должно наблюдаться выраженной зависимости концентрации культивируемых микроорганизмов в снежном покрове от расстояния от источника, поскольку микроорганизмы концентрируются преимущественно в частицах размером 2–7 мкм [176, 247], которые менее активно коагулируют с крупными частицами [282] антропогенных источников. Результаты проведенных исследований [280, 281] подтверждают выдвинутую гипотезу и не позволяют выявить зависимость концентрации культивируемых микроорганизмов в снежном покрове от расстояния от источника.

В пробах снежного покрова, отобранных вблизи исследуемых антропогенных источников, наблюдалось широкое разнообразие жизнеспособных микроорганизмов даже в соседних точках. Такая ситуация вполне ожидаема, поскольку снег, аккумулируя попадающие в него частицы и сохраняя их в течение всей зимы, осуществляет естественную временную интеграцию существующих изменений в разнообразии микроорганизмов, присутствующих в атмосфере. Следует также отметить, что полученные данные о концентрации и типе микроорганизмов в пробах снежного покрова согласуются с данными для других регионов [283–286]. Разнообразие культивируемых микроорганизмов, обнаруженных в снежном покрове

Зимы		Палочки Кокки Неспоронозные Актиномицеты Грибы Дрожжи бактерии							
2000–2001	Атмосфера	40,28	26,26		13.95		16.31	2.03	1.18
	Снежный покров	2.93	8.51		79.32		0,03	9.20	0
2001–2002	Атмосфера	29,81	32,97	7,28	36.87		0,07	0,28	0
	Снежный покров				66.61		0,08	0,21	0,07
2002–2003	Атмосфера	7,00	72,23	4,03	20.23		0	0,40	0,13
	Снежный покров	3.92			91.87		0	0,11	0,07
2003–2004	Атмосфера	19,65	44,95		32.30		1.62	1.48	0
	Снежный покров	0,60	10,09		88.85		0,26	0,11	0,09
2004–2005	Атмосфера	2,39	68,11	0,11	25.70		0	1,78	2.02
	Снежный покров				86.68		0	0,15	0,26

в целом повторяет то, что наблюдалось в зимний период в нижних слоях атмосферы
Слои в нашем регионе (таблица 14.4). Конечно, полного совпадения нет. В частности,
Образцы снега содержат значительно большее количество грибов и неспоронозных
бактерий, в то время как в атмосферном воздухе содержится большее количество различных кокков. Это

Несовпадение может быть вызвано, во-первых, недостаточным количеством образцов (самолеты
зондирование проводилось один раз в месяц в течение четырех зимних месяцев, и снег выпадал
исследовали только на трех участках в пригороде и двух в городе), а во-вторых,
Вклад местных источников микроорганизмов в анализируемые образцы снега.
Накопленных к настоящему времени данных недостаточно для более надежных выводов.

Загрязнители снежного покрова, которые были оценены в [280, 281], не позволяют надежно
провести оценку сбросов из исследуемых антропогенных источников,
поскольку «фоновые» значения загрязняющих веществ в снежном покрове неизвестны.
Вот почему изучение загрязняющих веществ, приносимых в снежный покров свежим снегом, было
Проведено. Результаты измерений для четырех изученных эпизодов описаны
В [287] показано, что свежий снег содержит значительно более низкую концентрацию
микроорганизмов, чем пробы снежного покрова, отобранные в конце зимы:
Один грамм свежего снега содержит от 0,9 до 1,8 log10 КОЕ , тогда как «старый» снег
содержит 2,1–4,8 log10КОЕ в разные годы вблизи разных источников [246, 280,
281]. Общая концентрация белка в 1 г свежего снега составляла от 0,7 до 3,4 мкг,
что коррелирует с полученными ранее результатами (0,4–5,25 мкг/г) [246, 280,
281] Изучение морфологии клеток и колоний микроорганизмов
В образцах свежего снега обнаружено преобладание неспоронозных бактерий
[287]. Следует отметить, что, согласно данным, полученным в ходе предыдущих
В снежном покрове в годы преобладают также неспоронозные бактерии [246, 280, 281], тогда как
В атмосферном аэрозоле содержится большое количество кокков и палочек. Вероятно, чем шире
Количество неспоронозных бактерий в снежном покрове наблюдается не только за счет

Микроорганизмы, обнаруженные в свежеснежавшем снеге, были исследованы на наличие плазмокоагуляционной, фибринолитической, гемолитической и желатиназной активности. Все эти активности характеризуют потенциальную патогенность микроорганизмов, поскольку последняя отражает способность к размножению в крови и других тканях человека. Установлено, что от 13 до 62% исследованных микроорганизмов обладают хотя бы одной из четырёх активностей. Большинство этих микроорганизмов относится к неспороносным бактериям и палочкам; кокки, обнаруженные в образцах свежего снега, редко обладают такой активностью.

Способность микроорганизмов расти при различных температурах и в средах с высокой концентрацией NaCl отражает возможность их длительного выживания в атмосфере. Показано, что большое количество микроорганизмов сохраняет ростовые свойства при высоких температурах и высоких концентрациях NaCl. С ростом концентрации NaCl и температуры их численность, естественно, уменьшается [287]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в свежеснежавшем снеге содержится множество микроорганизмов, устойчивых в различных средах. Следует отметить, что к ним относятся не только бактерии рода *Bacillus* (которые могут образовывать эндоспores и, следовательно, достаточно устойчивы), но и некоторые штаммы кокков, неспороносных бактерий и т. д.

Было показано, что параметры ионного состава различались как между образцами [287], так и по сравнению с опубликованными данными измерений в другом пункте наблюдения [288]. Различия для каждого пункта наблюдения могут быть связаны с изменчивостью метеорологической обстановки, а различия в значениях, определенных для разных пунктов наблюдения, – с их локальными условиями и близостью к г. Новосибирску. Общая концентрация водорастворимых солей в исследованных образцах, оцениваемая по величине электропроводности, оказалась выше для двух из четырёх эпизодов. Вероятно, в этих эпизодах реализовался наиболее эффективный вымывание ионов снежинками. Во всех образцах была обнаружена небольшая доля аммония и высокая доля катионов кальция и магния [287]. Источником первых в снеге могут быть мелкодисперсные аэрозольные частицы и, в меньшей степени, газообразный аммиак; а источником вторых, не имеющих летучих предшественников, – грубодисперсные аэрозольные частицы, включая биогенные соединения и микроорганизмы.

Сравнивались концентрации некоторых элементов, обнаруженных в свежеснежавшем снеге. Как и ожидалось, они оказались существенно ниже, чем в образцах снежного покрова в районе влияния антропогенного источника (Новосибирская ТЭЦ-4).

[287]. В свежеснежавшем снеге эпизода 1 обнаружены высокие концентрации алюминия, кремния, кальция и магния. Сочетание этих элементов типично для алюмосиликатов, поэтому их присутствие в снегопаде можно объяснить воздействием эрозионных источников. Для эпизодов 2–4 отклонений элементного состава не выявлено. Высокая концентрация алюминия в свежеснежавшем снеге эпизода 1 может быть объяснена тем, что воздушные массы, из которых выпал снег, оказались в зоне влияния промышленного предприятия или газового факела, расположенного вблизи траектории движения этих воздушных масс. Кроме того, как упоминалось выше, алюминий является основным компонентом ряда минералов, входящих в состав почвы, поэтому его попадание в образец также может иметь

что такие города, как Павлодар, Экибастуз, Омск, а также Нижневартовск и Сургут, находились на их пути и могли внести свой вклад в наблюдаемое загрязнение.

Для эпизодов 2–4, для которых не выявлено аномалий элементного состава, обратные траектории движения воздушных масс были удалены от мощных источников аэрозольных загрязнений атмосферы, действовавших в период прохождения воздушных масс. Моделирование 10-суточных обратных траекторий движения воздушных масс проводилось с использованием программы HYSPLIT-4 (см. выше) для описанных выше условий в точке отбора проб с координатами 54,94° с.ш. и 83,23° в.д. на высоте 500 м.

Различия в численности жизнеспособных микроорганизмов в пробах свежего снега в исследованных эпизодах, вероятнее всего, объясняются особенностями реальных траекторий движения воздушных масс, из которых выпал снег. Однако имеющихся в настоящее время данных недостаточно для выявления связи между численностью микроорганизмов в пробах свежего снега и траекторией движения воздушных масс, из которых он выпал.

Исследования свежевывавшего снега показывают, что пробы существенно отличаются по концентрациям биологических и химических загрязняющих веществ от проб снежного покрова, отобранных в конце зимы. Изучив все значимые эпизоды снегопадов в период формирования снежного покрова, можно определить загрязняющие вещества, попадающие в снежный покров с осаждаемым атмосферным аэрозолем, вычитая из наблюдаемых концентраций загрязняющих веществ снежного покрова значения, относящиеся к свежевывавшему снегу. Эти значения можно сопоставить с химическим и биологическим составом атмосферного аэрозоля, интегрированным за весь зимний период наблюдений в том же регионе. Представленные результаты демонстрируют важность подобных исследований для понимания процессов локального и глобального переноса биоаэрозолей в атмосфере и выявления всех возможных источников и потоков этих аэрозолей.

14.3.5

Потенциальная опасность атмосферных биоаэрозолей для человека и животных

Микроорганизмы в составе атмосферного аэрозоля представляют потенциальную опасность для человека, вызывая или провоцируя инфекционные заболевания, аллергические реакции и ухудшая состояние здоровья. Для пыльцы растений и грибов известно, какие биоаэрозоли вызывают аллергические реакции [1, 149, 168, 169, 174, 181, 212, 217]. Поэтому обнаружение частиц, содержащих их, в атмосфере дает информацию об опасности таких биоаэрозолей для человека. Однако в настоящее время не существует количественного метода, позволяющего сравнивать потенциальную опасность для человека, представляемую культивируемыми бактериями, обнаруженными в различных пробах атмосферного воздуха.

Предлагается использовать четыре группы тестов для количественной оценки потенциальной опасности, которую представляют все культивируемые микроорганизмы, обнаруженные в атмосферных аэрозолях [81]. (i) Микроорганизмы в атмосферных аэрозолях должны быть патогенными

(ii) Биоаэрозоли тем опаснее, чем выше концентрация жизнеспособных микроорганизмов и, следовательно, больше доля патогенных или условно-патогенных для человека микроорганизмов. Следовательно, вторая группа тестов должна оценивать количество различных культивируемых микроорганизмов в пробе атмосферного воздуха. (iii) Опасность опасного биоаэрозоля, представляемого определенным микроорганизмом, возрастает в случае, если он проявляет повышенную устойчивость к неблагоприятным факторам окружающей среды, вызывающую инактивацию микроорганизма. Следовательно, третья группа тестов должна оценивать его устойчивость к неблагоприятным факторам окружающей среды. (iv) Если на человека воздействуют потенциально патогенные микроорганизмы, не инактивирующиеся в окружающей среде, то наибольшую опасность представляют микроорганизмы, проявляющие лекарственную устойчивость. Результаты, полученные в каждой из четырех групп тестов, могут быть количественно охарактеризованы определенным интегральным показателем, количественно отражающим вклад экспериментально определяемых характеристик бактерий.

Анализ литературы [81] показывает, что важнейшими косвенными характеристиками бактерий, определяющими их патогенность, являются: плазмокоагуляционная активность (индекс значимости признака оценивается в 7, см. ниже), наличие капсул у бактерии и гемолитической активности (индекс значимости оценивается в 5), наличие эндонуклеаз у микроорганизма (индекс значимости оценивается в 4), наличие лецитиназной, фибринолитической и липазной активности у микроорганизма (индекс значимости для всех этих показателей оценивается в 3), наличие желатиназной активности (индекс значимости оценивается в 2). Кроме того, существует ряд характеристик микроорганизмов, которые также влияют на потенциальную патогенность определяемых штаммов, но в меньшей степени.

К ним относятся наличие протеолитической активности по отношению к другим субстратам (индекс значимости оценивается как 1), наличие пигмента в клетках (индекс значимости оценивается как 0,5), а также наличие амилазной активности и подвижность бактерий на питательной среде (индекс значимости для всех них оценивается как 0,1). Все эти характеристики могут быть количественно или качественно определены в экспериментах по описанным выше методикам и, вообще говоря, являются уникальными для каждого рода, вида или штамма микроорганизмов. В то же время, с некоторыми допущениями, возможно построение единого интегрального индекса потенциальной патогенности, который может быть использован для всех бактерий, обнаруженных в образцах. В этом случае значение потенциальной патогенности образца будет определяться как среднее значение для всех бактерий, обнаруженных в образце.

Значение интегрального показателя потенциальной патогенности рассчитывалось как сумма признаков, присутствующих у микроорганизма, умноженная на коэффициенты значимости (считалось, что при наличии признака его показатель равен 1, при его отсутствии – 0), деленная на максимально возможное значение этой суммы. Другими словами, наиболее опасные бактерии имеют значение интегрального показателя потенциальной патогенности, равное 1, а микроорганизмы, не представляющие опасности, – значение, равное 0. Остальные интегральные показатели (за исключением второго, который был стандартизирован по максимальному значению культивируемого

Методы определения концентраций и видов различных бактерий в пробах воздуха представлены выше. Степень повышения устойчивости бактерий к неблагоприятным факторам среды, а также проявления патогенности определялись путём экспертной оценки значимости того или иного свойства бактерий, влияющего на устойчивость бактерий к неблагоприятным факторам среды, и оценивались на основании анализа литературных данных [81].

Этот индекс дает некоторую обобщенную характеристику резистентности бактерий. Очевидно, что, как и другие интегральные индексы, он не отражает всех нюансов устойчивости бактерий в окружающей среде. Как показывает анализ литературы, детальные характеристики устойчивости бактерий к неблагоприятным факторам окружающей среды, таким как температура, относительная влажность, замораживание-оттаивание, облучение на разных длинах волн, механические повреждения, стрессы, связанные с отбором проб, и т. д., определены лишь для немногих штаммов из общего числа известных в настоящее время микроорганизмов – по данным, представленным в [289], ученым известно не более 10% бактерий, существующих на Земле.

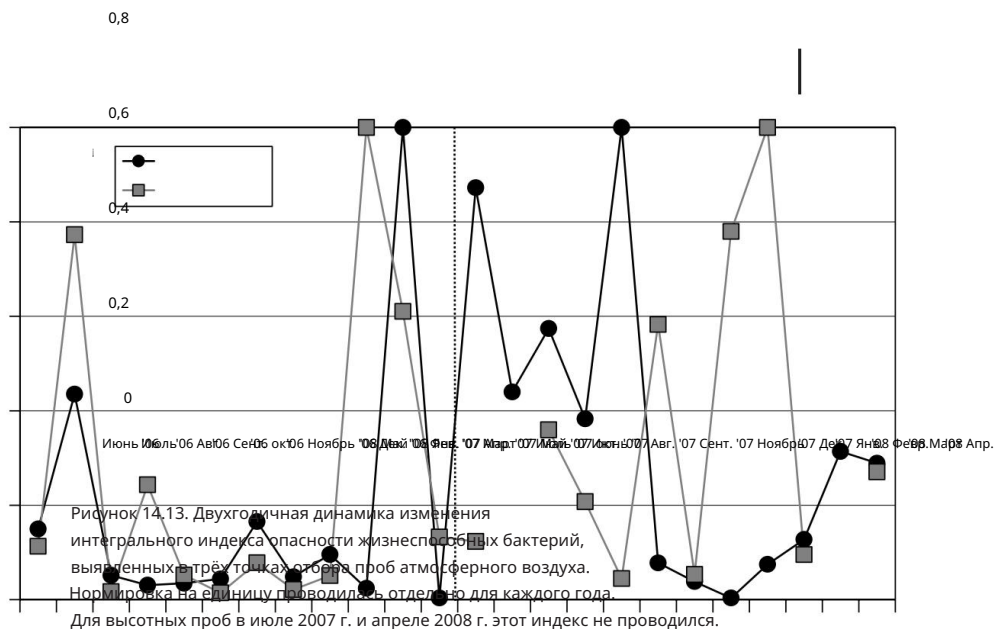
Данные об устойчивости бактерий к неблагоприятным воздействиям среды, несомненно, могут быть использованы для уточнения интегрального показателя устойчивости бактерий, но лишь в тех случаях, когда удалось установить наличие определенного штамма в пробе атмосферного воздуха и доказать его жизнеспособность.

Наиболее значимыми характеристиками, определяющими устойчивость бактерий к неблагоприятным факторам среды, являются наличие эндонуклеаз рестрикции и плазмидных ДНК, а также способность образовывать покоящиеся формы, в частности эндоспоры, позволяющие виду выживать в неблагоприятных условиях среды (индекс значимости для всех этих факторов оценивается как 2). Менее значимыми для выживаемости являются способность к росту при повышенных концентрациях NaCl (индекс значимости оценивается как 1) и наличие пигментации клеток (индекс значимости оценивается как 0,5).

Оценка лекарственной устойчивости включала изучение резистентности бактерий только к 15 антибиотикам, используемым в медицине. Все антибиотики считались равнозначными.

В работе [81] представлены годовые вариации различных индексов, измеренных для всех культивируемых бактерий, обнаруженных в пробах атмосферного воздуха, отобранных на высотах 500–7000 м. Показано, что каждая индивидуальная характеристика бактерий изменяется в течение года достаточно хаотично, и сделать какие-либо выводы о закономерностях изменения каждой из этих величин не представляется возможным. Ситуация существенно меняется, когда мы переходим от индивидуальных характеристик бактерий к построенным на их основе интегральным индексам. Например, значение второго интегрального индекса меняется в течение года примерно на порядок.

В отличие от второго интегрального индекса, зависимости для трёх других интегральных индексов не показывают столь резкого изменения. Например, значение интегрального индекса потенциальной патогенности за два года наблюдения плавно изменяется от примерно 0,15 до примерно 0,3. Таким образом, в «наиболее опасные периоды» в атмосфере содержится вдвое больше вредных для здоровья человека бактерий, чем в



«наименее опасные периоды». Аналогичная ситуация наблюдалась и для интегрального индекса резистентности бактерий к факторам среды, который также плавно изменялся за период наблюдений и составил около 0,25 с июня по сентябрь 2006 г., резко возрастал примерно до 0,4–0,5 с октября 2006 г. по июнь 2007 г. и далее плавно изменялся в диапазоне 0,3.

Суперпозиция (перемножение) всех четырех интегральных показателей для каждой пробы позволяет оценить опасность, которую представляют жизнеспособные бактерии, присутствующие в атмосферном аэрозоле региона на момент отбора проб, и проследить ее изменение в течение года (рисунок 14.13).

Для сравнения интегрального показателя потенциальной патогенности бактерий для человека, сформулированного в [81], с существующими подходами к оценке риска его следует интерпретировать, исходя из простой зависимости «доза-эффект» для «дозы действующего фактора» и «реакции организма». Величина интегрального показателя потенциальной патогенности бактерий для человека является аналогом вероятности того, что реакция организма может быть вызвана одним микроорганизмом – значением p в формуле

$$p = 1 - \exp(-pD) \quad (14.1)$$

где p – вероятность возникновения реакции в организме, D – доза действующего фактора. Эта формула описывает зависимость дозы действующего фактора от

реакция в ней [81, 290]. Чем выше значение p или значение интегрального индекса потенциальной патогенности бактерий для человека, тем больше вероятность вызвать реакцию организма и, соответственно, тем выше потенциальная патогенность бактерий. Для предлагаемого индекса его значения, рассчитанные на основе экспериментальных данных, варьируются от 0 до 0,68. В каждой из исследованных проб воздуха максимальное значение этого индекса для отдельных бактерий превышает значение 0,36, а в 50% случаев превышает значение 0,48. Другими словами, наряду с потенциально вполне непатогенными бактериями, интегральный индекс потенциальной патогенности которых строго равен 0 (отметим, что в среднем в пробе содержится около 2,5% таких бактерий), присутствуют бактерии потенциально средней патогенности. Таким образом, практически все бактерии, обнаруженные в пробах атмосферного воздуха, в той или иной степени потенциально патогенны для человека. Известных высокопатогенных бактерий в исследованных пробах атмосферного воздуха не обнаружено.

Предлагаемая процедура экспертной оценки не претендует на окончательность. Возможно, не все значимые показатели включены в указанные группы тестов. Кроме того, проведенная экспертная оценка значимости различных характеристик бактерий может быть неточной. Тем не менее, предлагаемый метод позволяет сравнить потенциальную опасность для человека всех бактерий (включая некультивируемые), обнаруженных в пробе атмосферного воздуха, с другими пробами, содержащими существенно отличающиеся концентрации и виды бактерий.

Так, в работе [81] предложен подход к оценке опасности жизнеспособных бактерий в атмосферном аэрозоле для населения региона. Результаты, полученные при реализации данного подхода, впервые позволяют оценить опасность атмосферных микроорганизмов для человека. Однако, поскольку наблюдения проводились всего два года, не удалось выявить годовую повторяемость и межгодовые различия этих показателей. Кроме того, полученные зависимости статистически незначимы.

Только продолжение работ позволит достоверно определить динамику изучаемых величин и использовать их для обоснованного прогнозирования изменений опасности, которую представляют жизнеспособные бактерии в атмосферных аэрозолях для населения региона.

14.4

Заключение

Представленный в данной главе обзор методов и аппаратуры, применяемых для исследования атмосферных биоаэрозолей, а также результаты 10-летних исследований на юго-западе Сибири с использованием некоторых из них позволяют сформулировать некоторые выводы и перспективы исследования атмосферных биоаэрозолей, развития методов и применяемой аппаратуры.

Эта задача остаётся актуальной и по сей день. Поскольку на биоаэрозоли влияют различные факторы (время, температура, влажность, наличие различных соединений в атмосфере и т. д.), необходимо проводить их полный анализ *in situ* в режиме реального времени. Однако необходимое оборудование пока отсутствует. Поэтому первоочередной задачей является разработка новых методов и оборудования для анализа атмосферных биоаэрозолей. Поскольку атмосферные биоаэрозоли представляют собой смесь биоаэрозолей из различных источников, необходимы методы, позволяющие изучать состав отдельных частиц. Такие методы могут быть основаны, например, на последних разработках масс-спектрометрических методов для отдельных частиц, но необходимо расширить диапазон размеров исследуемых частиц (сейчас он составляет 3 мкм по аэродинамическому диаметру, а многие микроорганизмы, и особенно их агрегаты, имеют размер 10 мкм и более) и расширить диапазон определяемых масс до более чем 9000 Да.

Следующей задачей является изучение процессов образования и трансформации биоаэрозолей под воздействием вышеуказанных факторов в лабораторных и полевых условиях. Эти работы позволят глубже понять процессы, происходящие в биоаэрозолях, и построить прогностические модели сложных процессов, которые необходимо учитывать в моделях переноса биоаэрозолей в атмосфере.

Накопленные к настоящему времени данные об атмосферных биоаэрозолях дают информацию о пространственно-временной изменчивости их концентраций и компонентов. Однако эти данные получены в региональном масштабе, и глобальные наблюдения за биоаэрозолями в настоящее время не проводятся. Поэтому ближайшей задачей является организация глобальных наблюдений за биоаэрозолями для выявления их пространственно-временной изменчивости, способов переноса, а также определения их наиболее мощных источников с целью построения прогностических моделей на планетарном уровне.

Построение таких моделей и изучение процессов, происходящих в биоаэрозолях под воздействием различных факторов, требует детальной информации обо всех биоаэрозолях, наблюдаемых в каждом регионе. Поэтому актуальными стали задачи более детального учета источников биоаэрозолей в различных регионах, их характеристики по мощности выброса и ее изменению во времени, компонентному составу исходных частиц и его зависимости от условий аэролизации (сезон, время суток, состояние атмосферы и т. д.).

Последняя задача – математическое моделирование распространения биоаэрозолей от источников к рецепторам с учетом их стохастического перемешивания и трансформации в атмосфере, а также возможного подъема на большие высоты.

Таким образом, несмотря на более чем 100-летнюю историю исследований атмосферных биоаэрозолей, необходимо констатировать, что человечество находится лишь в начале этого пути. Сформулированы лишь основные задачи исследований атмосферных биоаэрозолей, получены лишь первые, но, тем не менее, весьма значимые результаты. В ближайшие годы и десятилетия предстоит приложить значительные усилия.



1. Кокс, К. С. и Уэйтс, К. М. (ред.) (1995) Справочник по биоаэрозолям, Льюис, Бока-Ратон, Флорида.
2. Андреа М.О. и Крутцен П.Дж. (1997). Наука, 276 (5315), 1052-1058.
3. О'Дауд, К. Д. и др. (2002) Nature, 416 (6880), 497-498.
4. Кулмала М. и др. (2008) Теллус Б, 60 (3), 300-317.
5. Рэй Р.Ц. и др. (2009) Дж. Энвирон. наук. Здоровье, 27С (1), 1-35.
6. Нел А. и др. (2006) Наука, 311 (5761), 622-627.
7. Филдс, Б.Н. и Найп, Д.М. (ред.) (1986) Фундаментальная вирусология, Равен, Нью-Йорк.
8. Янике, Р. (2005) Наука, 308 (5718), 73.
9. Виниватер, В. и др. (2009) Атмосфера и окружающая среда, 43 (7), 1403-1409.
10. Гриффин, Р. Дж. и др. (1999) Geophys. Res. Письмо, 26 (17), 2721-2724.
11. Берлянд, М.Е. (1985) Прогнозирование и регулирование загрязнения воздуха, Гидрометеоиздат, Ленинград.
12. Уорк, К. и Уорнер, С. (1980) Загрязнение воздуха: источники и контроль, Мир, Москва.
13. Аллер Дж. Я. и др. (2005) J. Aerosol Sci., 36 (5-6), 801-812.
14. Чой, М.Е. и Чан, К.К. (2002) Экологические науки и технологии, 36 (11), 2422-2428.
15. Пошль, У. (2002) Журнал аэрозольной медицины, 15 (2), 203-212.
16. Пошль, У. (2005) Angew. Chem., 44 (46), 7520-7540.
17. Гао Дж. и др. (2009) Атмосфера. Окружающая среда, 43 (4), 829-836.
18. Донахью, Н.М. и др. (2009) Атмосфера. Эн-вирон., 43 (1), 94-106.
19. Дегийом Л. и др. (2008) Биогеонаука, 5 (4), 1073-1084.
20. Тонг, Ю. и Лайтхарт, Б. (1997) Атмосфера и окружающая среда, 31 (6), 897-900.
21. Лайтхарт, Б. и Шаффер, Б.Т. (1997) Аэрозольные научные технологии, 27 (3), 439-446.
22. Бауэр, Х. и др. (2008) Атмосфера и окружающая среда, 42 (22), 5542-5549.
23. Эндо, М. и др. (2004) Атмосфера и окружающая среда, 38 (36), 6263-6267.
24. Элберт, В. и др. (2007) Atmos. Chem. Физика, 7 (17), 4569-4588.
25. Пюто, Ж.-П. и др. (2004) Атмосфера. Энви-рон., 38 (16), 2579-2595.
26. Ли, С.Дж. и др. (2008) Датчики и приводы, В, 132 (2), 443-448.
27. Конте, М. Х. и Вебер, Дж. К. (2002) Природа, 417 (6889), 639-641.
28. Курчев, И. и др. (2008) Химосфера, 73 (8), 1308-1314.
29. Лау, АСП и др. (2007) Атмосфера. Энви-рон., 41 (13), 2831-2843.
30. Ли, АКУ и др. (2006) Атмосфера. Энви-рон., 40 (2), 249-259.
31. Бауэр, Х. и др. (2008) Атмосфера и окружающая среда, 42 (3), 588-593.
32. Спенсер, М.Т. и Пратер, К.А. (2006) Аэрозольные научные технологии, 40 (8), 585-494.
33. Вейнандс, Л.М. и др. (2000) Аллергия, 55 (9), 850-855.
34. Иттри, К.Е. и др. (2007) Атмосфера. хим. Физика, 7 (16), 4267-4279.
35. Шауэр Дж. Дж. и др. (1996) Атмосфера. Энви-рон., 30 (22), 3837-3855.
36. Йи, Э. и др. (1992) Appl. Opt., 31 (15), 2900-2913.
37. Гришин А.И. и др. (2008) Межд. Дж. Дистанционное управление, 29 (9), 2549-2565.
38. Канаани Х. и др. (2008) J. Aerosol Sci., 39 (2), 175-180.
39. Аграновский В. и Ристовский З. (2005). Журнал аэрозольных наук, 36 (5-6), 665-676.
40. Экер, DJ и др. (2006) ЖАЛА, 11 (6), 341-351.
41. Такегава Н. и др. (2005) Аэрозольная наука. Технологии, 39 (8), 760-770.
42. Рыжов, В. и др. (2000) Прикл. экология. Микробиол., 66 (9), 3828-3834.
43. Стоуэрс, МА и др. (2000) Быстрая коммуникация и масс-спектрометрия, 14 (10), 829-833.
44. Шпонар, Б. и Ларссон, Л. (2001) Энн. Сельское хозяйство. Окружающая среда. Мед., 8 (2), 111-117.
45. Клифсман И. и др. (2007) Часть. Часть. Системный хар-к., 24 (2), 85-90.
46. Винопал RT и др. (2002) Анал. хим. Акта, 457 (1), 83-95.
47. Griest, WH и др. (2001) Field Anal. Химическая технология, 5 (4), 177-184.
48. Верберкмоэс, Северная Каролина и др. (2005) Анал. Химия, 77 (3), 923-932.
49. Hindson, BJ et al. (2005) Biosens. Биоэлектрон., 20 (10), 1925-1931.

51. Риган, Дж. Ф. и др. (2008) Аналитическая химия, 80 (19), 7422–7429.
52. Луома, Г.А. и др. (1999) Полевой анализ. Хим. и техн., 3 (4–5), 260–273.
53. Гриффитс, У.Д. и ДеКосемо, Г.А. (1994) Журнал аэрозольных наук, 25 (8), 1425–1458.
54. Хеннингсон, Э. В. и Альберг, М. С. (1994) J. Aerosol Sci., 25 (8), 1459–1492.
55. Альбрехт А. и др. (2008) Межд. Дж. Хиг. Окружающая среда. Здоровье, 211 (1–2), 121–131.
56. Терзиева С. и др. (1996) Прикл. Окружающая среда. Микробиол., 62 (7), 2264–2272.
57. Кейдж, Б. Р. и др. (1996) Ann. Allergy, Asthma Immunol., 77 (5), 401–406.
58. Лайтхарт, Б. и Тонг, Й. (1998) Аэриобиология, 14 (4), 325–332.
59. Лин, В.-Х. и Ли, К.-С. (1998) Aerosol Sci. Technol., 28 (6), 511–522.
60. Ли, К.-С. (1999) Aerosol Sci. Technol., 30 (3), 280–287.
61. Лин, В.-Х. (1999) Aerosol Sci. Technol., 30 (2), 119–126.
62. Кенни, Л.С. и др. (1999) Ann. Occup. Гиг., 43 (6), 393–404.
63. Айзенберг, В. и др. (2000) Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 61 (6), 855–864.
64. Мехта С.К. и др. (2000) Ам. Индий. Гиг. Ассоц. Дж., 61 (6), 850–854.
65. Маус, Р. и др. (2001) Атмосфера и окружающая среда, 35 (1), 105–113.
66. Радосевич Ю.Л. и др. (2002) Письмо. Прил. Микробиол., 34 (3), 162–167.
67. Ан, ХР и др. (2004) Воздух в помещении, 14 (6), 385–393.
68. Хо, Дж. и др. (2005) J. Aerosol Sci., 36 (5–6), 557–573.
69. Ценг, К.-К. и Ли, К.-С. (2005) Журнал аэрозольных наук, 36 (5–6), 593–607.
70. Майнелис, Г. и др. (2006) J. Aerosol Sci., 37 (5), 645–657.
71. Сигаев Г.И. и др. (2006) Аэрозольная наука. Технологии, 40 (5), 293–308.
72. Яо, М. и Майнелис, Г. (2006) Журнал аэрозольных наук, 37 (11), 1467–1483.
73. Диллнер, А.М. и др. (2007) Aerosol Sci. Технологии, 41 (1), 75–85.
74. Энгельхарт, С. и др. (2007) Int. J. Hyg. Окружающая среда и здоровье, 210 (6), 733–739.
75. Таммес, К. и др. (2007) System. Appl. Микробиол., 30 (8), 634–643.
77. Дарт, А. и Торнбург, Дж. (2008) Атмосфера и окружающая среда, 42 (4), 828–832.
78. Хан, Т. и Майнелис, Г. (2008) Журнал аэрозольных наук, 39 (12), 1066–1078.
79. Мачер Дж. и др. (2008) Дж. Оккуп. Энвирон. Гиг., 5 (11), 724–734.
80. Мадсен, А.М. и Шарма, А.К. (2008) Ann. Occup. Hyg., 52 (3), 167–176.
81. Сафатов А.С. и др. (2008) ЧИСТОТА – Почва, Воздух, Вода, 36 (7), 564–571.
82. Аграновский, И.Е. и др. (2004) Атмосфера. Океан. Оптика, 17 (5–6), 429–432.
83. Фукс, Н.А. (1961) Успехи механики аэрозолей, АН СССР, Москва.
84. Виллеке К. и Барон Пенсильвания (ред.) (1993) Измерение аэрозолей: принципы, методы и применение, Van Nostrand Reinhold, Нью-Йорк.
85. Гриншпун С. и др. (1994) J. Aerosol Sci., 25 (8), 1425–1458.
86. Шнайдер, Дж. и др. (2006) J. Aerosol Sci., 37 (7), 839–857.
87. Назаров Л.Е. (1985) Тр. Инст. Эксп. Мете-орол., 9 (124), 76–81.
88. Зуев В.Е. и др. (1992) Атмосфера. Океан. Опт., 5 (10), 658–663.
89. Фильтры АФА (1970) Каталог-справочник, Атомиздат, Москва.
90. Маттиас-Мазер, С. и Янике, Р. (1994) J. Aerosol Sci., 25 (8), 1605–1613.
91. Маттиас-Мазер, С. и др. (2000) Атмосфера. Окружающая среда, 34 (22), 3805–3811.
92. Лек, К. и Бигг, Э.К. (2005) Tellus, 57B (4), 305–316.
93. Ларсен, П.А. и Роулингс, Дж.Б. (2009) Часть. Системная хар., 25 (5–6), 420–4330.
94. Хобби Дж. Э. и др. (1977) Прикл. Окружающая среда. Микробиол., 33 (5), 1225–1228.
95. Ю, В. и др. (1995) Appl. Environ. Микробиол., 61 (9), 3367–3372.
96. Виттмак, К. и др. (2005) Sci. Total Environ., 346 (1–3), 244–255.
97. Баркай З. и др. (2005) Микроск. Рез. Тех., 68 (2), 107–114.
98. Каррера, М. и др. (2005) Aerosol Sci. Технологии, 39 (10), 960–965.
99. Лек, К. и Бигг, Э.К. (2008) Tellus, 60B (1), 118–126.

101. Ласкин А. и др. (2006) Дж. Электрон. Спектроскоп., 150 (2–3), 260–274.
102. Блюм, Х. и Зигманн, Х.К. (2009). Surf. Sci., 603 (10–12), 1969–1978.
103. Килдесё Дж. и Нильсен Б.Х. (1997). App. Occur. Nuy., 41 (2), 201–216.
104. Дюхина Е.И., Беленко О.А. (2004) Атмосфера. Океан. Оптика., 17 (5–6), 462–465.
105. Беус А.А. и др. (1976) Геохимия окружающей среды, Недра, Москва.
106. Петренчук О.П. (1979) Экспериментальная. Исследования атмосферного аэрозоля, Гидрометеиздат, Ленинград.
107. Снайдер, А.П. и др. (2001) Полевой анализ. Химическая технология, 5 (4), 190–204.
108. Пашинска, В. и др. (2002) J. Mass Spectrom., 37 (2), 1249–1257.
109. Уильямс, Б.Дж. и др. (2006) Aerosol Sci. Технологии, 40 (8), 627–638.
110. Крейсберг, Н.М. и др. (2009) Аэрозольная наука. Технологии, 43 (1), 38–52.
111. Трейн, У. и др. (2001) IFEMS Micro-biol. Lett., 203 (2), 249–255.
112. Вомилю Т.О. и др. (2003) Атмосфера. Эн-вирон., 37 (31), 4335–4344.
113. Казейро А. и др. (2007) Дж. Хроматогр. А, 1171 (1–2), 37–45.
114. Хермандес, М. (1999) Aerosol Sci. Технологии, 30 (2), 145–160.
115. Ченг, YS (1999) Aerosol Sci. Technol., 30 (2), 186–201.
116. Хилл, СК и др. (1999) Полевой анализ и химия. Технологии, 3 (4–5), 221–239.
117. Стопа П.Дж. и др. (1999) Полевой анализ. Хим. и техн., 3 (4–5), 283–290.
118. Бросо, Л.М. и др. (2000) Аэрозольная наука. Технологии, 32 (6), 545–558.
119. Эверсоул, Дж. Д. и др. (2001) Полевой анализ. Химическая технология, 5 (4), 205–212.
120. Хо, Дж. (2002) Анал. хим. Акта, 457 (1), 125–148.
121. Якуб-Джордж Э. и др. (2002) Анал. Химия. Акта, 457 (1), 3–12.
122. Сквиррелл, Дж. Дж. и др. (2002) Anal. Chem. Акта, 457 (1), 109–114.
123. Пан, Й. Л. и др. (2003) Aerosol Sci. Технологии, 37 (8), 628–639.
124. Куннил Дж. и др. (2005) Аэрозольная наука. Техн., 39 (9), 842–848.
126. Превайт, М.И. и др. (2007) Анал. Chem., 79 (18), 7042–7052.
127. Аслан К. и др. (2008) Анал. хим., 80 (11), 4125–4132.
128. Кларк, Р.Г. и Пиндер, А.С. (1998) Журнал прикладной микробиологии, 84 (4), 577–584.
129. Ланге Дж.Л. и др. (1997) Прикл. Окружающая среда. Микробиол., 63 (4), 1557–1563.
130. Дэй, Дж. П. и др. (2002) Appl. Environ. Микробиол., 68 (1), 37–45.
131. Пригионе В. и др. (2004) Прикл. Окружающая среда. Микробиол., 70 (3), 1360–1365.
132. Ванхи, ЛМЕ и др. (2008) Дж. Микробиол. Методы, 72 (1), 12–19.
133. Сенгупта, А. и др. (2007) J. Colloid Interface Sci., 309 (1), 36–43.
134. Гроу, А.Е. и др. (2003) J. Microbiol. Методы, 53 (2), 221–233.
135. Орсини Ф. и др. (2000) Дж. Микробиол. Методы, 42 (1), 17–27.
136. Готтардини Э. и др. (2007) Аэриобиология, 23 (3), 211–219.
137. Рукше, П.Г. и др. (1994) Colloid Surf. Б: Биоинтерфейсы, 2 (1–3), 347–369.
138. Чжу, Ю.-Ж. и др. (2001) Окружающая среда. наук. Технологии, 35 (15), 3113–3121.
139. Пастушка Дж.С. и др. (2005) Аэриобиология, 21 (3–4), 181–192.
140. Сроги, К. (2008) Анал. Летт., 41 (5), 677–724.
141. Осан Дж. и др. (2000) Микрохим. Акта, 132 (2–4), 349–355.
142. Пушкин С.Г., Михайлов В.Л. (1989) Компараторный нейтронно-активационный анализ, в кн.: Исследования атмосферных аэрозолей, Наука, Сибирское отделение, Новосибирск.
143. Хэнкок, Дж. Р. и Д'Агостино, П. А. (2002) Анал. хим. Акта, 457 (1), 71–82.
144. Simoneit, BRT (2005) Mass Spectrosc. Преп., 24 (5), 719–765.
145. Де, Б.К. и др. (2002) Новые инфекции. Дис., 8 (10), 1060–1065.
146. Данбар С.А. и др. (2003) Дж. Микробиол. Методы, 53 (2), 245–252.
147. Петренко В.А., Водяной В.Ю. (2003) Микробиол. Методы, 53 (2), 253–262.
148. Штрауб, Т.М. и др. (2005) J. Microbiol. Методы, 62 (3), 303–316.

150. Уилсон, К. Х. и др. (2002) Appl. Environ. Микробиол., 68 (5), 2535–2541.
151. Белградер П. и др. (2003) Анал. Chem., 75 (14), 3446–3450.
152. Грин, Э.А. и Вордоу, GAJ. (2003) Микробиологические методы, 53 (2), 165–174.
153. Ан, ХР и др. (2006) Атмосфера и окружающая среда, 40 (40), 7924–7939.
154. Печча, Дж. и Эрнандес, М. (2006) Атмосфера и окружающая среда, 40 (21), 3941–3961.
155. Броди, Э.Л. и др. (2007) Учеб. Натл. Академ. наук, 104 (1), 299–304.
156. Чен, П.-С. и др. (2009) Aerosol Sci. Технологии, 43 (4), 290–297.
157. Бердж, НА (2002) J. Allergy Clin. Иммунол., 110 (4), 544–552.
158. Георгакопулос, Д.Г. и др. (2008) Био-Geosci. Disc., 5 (2), 1469–2008.
159. Ю, WW и др. (1997) Ann. Biochem., 244 (2), 277–282.
160. Государственный комитет СССР по гидравлике и метеорологии (1991) Определение полициклических ароматических углеводородов (метод высокоэффективной жидкостной хроматографии) // Руководство по контролю за загрязнением атмосферы, РД 52.04.186-89. М.: Минздрав СССР, 1991. С. 647–657.
161. Куценогий, К.П. (ред.) (2006) Аэрозоли Сибири, Изд-во СО РАН, Новосибирск.
162. Юделевич И.Г. и др. (1980) Химико-спектральный анализ высокочистых веществ, Наука, Новосибирск.
163. Микель П. (1883) Les Organismes Vivants de l'Atmosphère, Готье-Виллар, Париж.
164. Фуцци, С. и др. (1998) Атмосфера и окружающая среда, 31 (2), 287–290.
165. Молер, О. и др. (2007) Biogeosci., 4 (6), 1059–1071.
166. Лангманн Б. и др. (2009) Атмосфера. Энви-рон., 43 (1), 107–116.
167. Никас, М. и др. (2005) Журнал окружающей среды и гигиены, 2 (3), 143–154.
- 4355–4368.
169. Дауверс Дж. и др. (2003) Энн. Оккупировать. Гигиена, 47 (3), 187–200.
170. Глостер Дж. и Александерсен С. (2004). Атмосфера и окружающая среда, 38 (3), 403–505.
171. Александерсен С. и др. (2003) Дж. Ком-пар. Патол., 129 (1), 1–36.
172. Хаммонд, Г. В. и др. (1989) Rev. Инфекционная дис., 11 (3), 494–497.
173. Пиллаи С.Д. и др. (1996) Прикл. Окружающая среда. Микробиол., 62 (1), 296–299.
174. Лин, В.-Х. и Ли, К.-С. (1996) Aerosol Sci. Technol., 25 (2), 93–100.
175. Тонг, Ю. и Лайтхарт, Б. (1999) Аэрозольные научные технологии, 30 (2), 246–254.
176. Лин, В.-Х. и Ли, К.-С. (2000) Aerosol Sci. Technol., 32 (4), 359–368.
177. Тонг, Ю. и Лайтхарт, Б. (2000) Аэрозольные научные технологии, 32 (5), 393–403.
178. Фишер, Г. и др. (2008) Международный журнал гигиены и экологии, 211 (1–2), 132–142.
179. Гриффин, В.Д. (2008) Аэриобиология, 24 (1), 19–25.
180. Куммер, В. и Тиль, В. Р. (2008) Международный журнал гигиены и охраны окружающей среды, 211 (3–4), 299–307.
181. Фирер Н. и др. (2008) Прикл. Окружающая среда. Микробиол., 74 (1), 200–207.
182. Мимс, С.А. и Мимс, FM (2004). Атмосфера и окружающая среда, 38 (5), 651–655.
183. Келлог, К.А. и Гриффин, Д.В. (2006) Trends Ecol. Evol., 21 (11), 638–644.
184. Кир, Дж. Т. и Берч, Л. (2003) Журнал микробиологических методов, 53 (2), 175–183.
185. Пирри И. и Капсански-Гоци Э. (2008). Аэриобиология, 23 (1), 3–15.
186. Чи, М.-Ч. и Ли, К.С. (2006) Aerosol Sci. Technol., 40 (12), 1071–1079.
187. Когуре, К. и др. (1979) Can. J. Micro-biol., 25 (3), 415–420.
188. Родригес, Г.Г. и др. (1992) Appl. Env-iron. Microbiol., 58 (6), 1801–1808.
189. Герхард, П. и др. (ред.) (1981) Руководство по методам общей бактериологии, т. 1, Американское общество микробиологии, Вашингтон, округ Колумбия, стр. 3.
190. Нгунди М.М. и др. (2006) Эксперт преп. Протеом., 3 (5), 511–524.
191. Старк, К.Д.К. и др. (1998) Appl. Environ. Микробиол., 64 (2), 543–548.
192. Макино, С.-И. и Чён, Х.-И. (2002) Журнал микробиологических методов, 53 (2), 141–147.

194. Маккартни, Х.А. и др. (2003) Управление вредителями. Наука, 59 (2), 129–142.
195. Марон, П.-А. и др. (2005) Атмосфера. Энви-рон., 39 (20), 3686–36951.
196. Паез-Рубио, Т. и др. (2005) Appl. Envi-ron. Microbiol., 71 (2), 804–810.
197. Депре, В.Р. и др. (2007) Биогеонауки, 4 (6), 1127–1141.
198. Чанг, Ч.-В. и др. (1995) Am. Ind. Hug. Assoc. J., 56 (10), 979–986.
199. Гриффитс, У. Д. и др. (2001) Аэробиология, 17 (2), 109–119.
200. Миллер, Г. (1976) Эксперименты по молекулярной генетике, Мир, Москва.
201. Сэгги, Э. (1983) Методы почвенной микробиологии, Мир, Москва.
202. Мельник, В.А. (2000) Классификатор грибов России, Наука, СПб.
203. Хиббетт, Д.С. (2007) Mycol. Res., 111 (5), 509–547.
204. Старр, М.П. и др. (ред.) (1981) Прокариоты. Справочник по местообитаниям, выделению и идентификации бактерий, Springer, Берлин.
205. Лебедева М. Н. (1973) Руководство для Практикум по медицинской микробиологии, Медицина, Москва.
206. Вейсбург, W.G. и др. (1991) J. Bacteriol., 173 (2), 697–703.
207. Ашмарин И.П., Воробьев А.А. (ред.) (1962) Статистические методы в микробиологических исследованиях, Медгиз, Ленинград.
208. Пучкова Л.И. и др. (2002) Прикл. Биохимия и микробиология (Россия), 38 (1), 15–19.
209. Лаассири М. и др. (2003) Дж. Вирол. Методы, 112 (1–2), 67–78.
210. Лапа С. и др. (2002) Дж. Клин. Микробиол., 40 (3), 753–757.
211. Пьянков О.В. и др. (2007) Окружающая среда. Микробиол., 9 (4), 992–1000.
212. Миллингтон, В. М. и Корден, Дж. М. (2005) Аэробиология, 21 (2), 105–113.
213. Корден, Дж.М. и др. (2003) Аэробиология, 19 (3–4), 191–199.
214. Спиксма, ФТМ и др. (2003) Аэробиология, 19 (3–4), 171–184.
215. Бьянки, М.М. и Олабуэнга, ЮВ. (2006) Аэробиология, 22 (4), 247–257.
217. Адхикари, А. и др. (2004) Sci. Total Env-iron., 326 (1–3), 123–141.
218. Кушнер, Д. (ред.) (1978) Микробный Жизнь в экстремальных условиях, Academic Press, Нью-Йорк.
219. Грегори, П. Х. (1961) Микробиология атмосферы, Леонард Хилл, Лондон.
220. Проктор, Б. Э. (1935) J. Bacteriol., 30 (4), 363–375.
221. Келли, К.Д. и Пэди, С.М. (1954) Can. J. Bot., 32 (5), 591–600.
222. Фултон, Дж. Д. (1966) Прикладная микробиология, 14 (3), 237–240.
223. Имшенецкий А.А. и др. (1978) Прикл. Окружающая среда. Микробиол., 35 (1), 1–5.
224. Гриффин, Д.В. (2004) Аэробиология, 20 (2), 135–140.
225. Уэйнрайт, М. и др. (2003) FEMS Microbiol. Lett., 218 (2), 161–165.
226. Лайтхарт, Б. (1997) FEMS Microbiol. Экол., 23 (4), 263–274.
227. Nryhorczuk, D. et al. (2001) Ann. Agric. Окружающая среда. Мед., 8 (2), 177–185.
228. Харрисон, Р.М. и др. (2005) Int. J. Биометеорол., 49 (3), 167–178.
229. Келлогг, К.А. и Гриффин, Д.В. (2006) Trends Ecol. Evol., 21 (11), 638–644.
230. Ди Джорджо, К. и др. (1996) Атмосфера. Энви-рон., 30 (1), 155–160.
231. Лайтхарт, Б. (2000) Аэробиология, 16 (1), 7–16.
232. Фанг, З. и др. (2005) Sci. Total Envi-ron., 350 (1–3), 47–58.
233. Хаснайн С.Н. и др. (2005) Аэробиология, 21 (2), 139–145.
234. Ангелозанте Бруно, А. и др. (2007) Аэробиология, 23 (3), 221–228.
235. Оливейра М. и др. (2009) Межд. Ж. Биомете-орол., 53 (1), 61–73.
236. Панченко М.В., Польшкин В.В. (2001) Атмосфера. Океан. Оптика., 14 (6–7), 478–488.
237. Славянский В.М., Пименов Е.В. и др. (2009) Введение в аэробиологию, Издательство Вятского государственного университета, Киров, стр. 222.
238. Грубер, С. и др. (1998) Журнал аэрозольных наук, 29 (Приложение 1), S771–S772.
239. Лайтхарт, Б. и Шаффер, Б.Т. (1995) Аэробиология, 11 (1), 19–25.
240. Сафатов А.С. и др. (2003) Атмосфера. Океан. Опт., 16 (5–6), 491–495.

242. Джонс, А.М. и Харрисон, Р.М. (2004) Sci. Total Environ., 326 (1–3), 151–180.
243. Паксбаум Х. и Тензе-Кунит М. (2003) Атмосфера и окружающая среда, 37 (28), 3693–3699.
244. Хайсек Дж. и др. (1991) Грана, 29 (5), 450–453.
245. Уилсон, М. и Линдоу, С.Э. (1992) Прикладная экологическая микробиология, 59 (12), 3908–3913.
246. Андреева И.С. и др. (2002) Хим. Устойчивое развитие, 10 (5), 523–537.
247. Че, Ф. и др. (1992) Аэробиология, 8 (2), 297–300.
248. Maenhaut, W. и др. (2008) Заключительный отчет (Фаза I). Механизмы образования, маркерные соединения и определение источника биогенных атмосферных аэрозолей «BIOSOL», раздел 7.5, стр. 62–64. (http://www.belspo.be/belspo/ssd/science/FinalReports/Reports/SDAT02A_en.pdf). (Дата обращения: 29 марта 2010 г.).
249. Лайтхарт, Б. и Шаффер, Б.Т. (1994) Атмосфера и окружающая среда, 28 (7), 1267–1274.
250. Крейчи Р. и др. (2005) Атмосфера. хим. Физика, 5 (6), 1527–1543.
251. Бородулин А.И. и др. (2005) J. Aerosol Sci., 36 (5–6), 785–800.
252. Бородулин, А.И. и др. (1992) Статистическое описание процесса турбулентной диффузии аэрозолей в атмосфере. Метод и применение, Новосибирский университет, Новосибирск.
253. Андерсон, Т.В. (1958) Введение в многомерный статистический анализ, John Wiley and Sons, Инс., Нью-Йорк.
254. Бородулин А.И. и др. (2003) Докл. Биол. Наук., 392 (1–6), 422–424.
255. Бородулин А.И. и др. (2004) Докл. Науки о Земле, 399 (8), 1125–1127.
256. Холтон, Дж. Р. (1972) Введение в динамическую метеорологию, Academic Press, Нью-Йорк.
257. Чен, П.С. и др. (2008) Европейский Конференция по аэрозолям 2008, Салоники, Тезисы T02A098P.
258. Лю, Дж. и др. (2005) Наука, 309 (5738), 1206.
259. Береснев С.А., Грязин В.И. (2007). Атмосфера. Океан. Оптика., 20 (6), 492–498.
261. Белан Б.Д. и др. (2000) Докл. Биохимия, 374 (1–6), 196–199.
262. Андреева И.С. и др. (2001) Докл. Биол. Наук., 381 (1–6), 530–534.
263. Виана М. и др. (2008) J. Aerosol Sci., 39 (10), 827–849.
264. Ким, Э. и Хопке, П.К. (2007) J. Air Waste Manage. Assoc., 57 (7), 811–819.
265. Хопке, П.К. (2008) J. Toxicol. Environ. Здоровье, 71A (9–10), 555–563.
266. Фрайл Р. и др. (2006) Аэробиология, 22 (1), 34–45.
267. Десятков Б.М. и др. (2001) Атмосфера. Океан. Оптика, 14 (6–7), 557–560.
268. Бородулин А.И. и др. (2003) Атмосфера. Океан. Оптика, 16 (8), 705–708.
269. Десятков Б.М. и др. (2003) Атмосфера. Океан. Оптика, 16 (8), 702–704.
270. Пененко В.В., Цветова Е.А. (1999) Атмосфера. Океан. Оптика., 12 (6), 462–468.
271. Пененко, В. и др. (2002) Future Gener. Вычислительная техника, 18 (5), 661–671.
272. Пененко В., Цветова Е. (2009). Журнал прикладной вычислительной математики, 226 (2), 319–330.
273. Авад, АНА (2005) Аэробиология, 21 (1), 53–61.
274. Абдель Хамид, А.А. и Ходр, МИ (2001) Дж. Энвайрон. Монит., 3 (2), 206–209.
275. Грин, К. Ф. и др. (2006) Журнал окружающей среды и гигиены, 3 (1), 9–15.
276. Геленчер А. и др. (2007) Дж. Геофиз. Рез., 112, D23S04.
277. Линдоу, С.Э. и Брандл, М.Т. (2003) Прикладная экологическая микробиология, 69 (4), 1875–1883.
278. Сергеев, А.Н. и др. (2009) Атмосфера. Океан. Оптика, 22 (4), 467–477.
279. Рапута В.Ф. и др. (1997) Метеорол. Гидрол. (2), 33–41.
280. Андреева И.С. и др. (2001) Атмосфера. Океан. Оптика, 14 (6–7), 497–500.
281. Андреева И.С. и др. (2002) Атмосфера. Океан. Оптика, 15 (5–6), 425–428.
282. Фукс, Н.А. (1964) Механика аэрозолей, Пергамон, Нью-Йорк.
283. Королева Г.П. и др. (1998) Хим. Устойчивое развитие, 6 (3), 327–337.

470–472.

285. Грубер, С. и Янике, Р. (2000)

Журнал аэрозольных наук, 31
(Приложение 1), 5737–5738.

286. Амато, П. и др. (2007) FEMS Microbiol.

Экол., 59 (2), 255–264.

287. Буряк Г.А. и др. (2007) Атмосфера. Океан.

Опт., 20 (10), 842–846.

631–640.

289. Орен А. (2004) Фил. Пер. Р. Сок.

Лондон, Б, 359 (1444), 623–638.

290. Пето, С. (1953) Биометрия, 9 (9), 320–335.

Индекс

а

- аэродинамические счетчики частиц 215
аэродинамическое сопротивление
275 переход аэрозоль-аэрогель 18
коэффициент обратного рассеяния аэрозоля 355
методы химического осаждения из паровой
фазы без подложки аэрозоля 70–74 –
метод на основе ферроцена 71–73
– Процесс HiPco (высокого давления CO) 70 – Метод
генератора с нагретой проволокой (HWG) 73–74
- Аэростатические импакторы 371
Аэростатический фотоэлектрический счетчик
371 Фильтрация агрессивных аэрозолей 278
Счетчики и классификаторы частиц в воздухе
215–225
– разработка 216–222 – –
калибровочные кривые 216–217 –
оптическая схема 219 – принцип
217 формирования
инверсионного следа самолета 130
Частицы Эйткена 346
амилолитическая активность
419 аналитические аэрозольные фильтры (АФА) 280
Шестиступенчатый импактор Андерсена 386
антропогенные аэрозоли 127
устойчивость к антибиотикам 420
Уравнение Арановича/изотермы 141, 148
арктические аэрозоли 361
состав 362 – – липолитической активности 419 асимптотические распределения в коагулирующих
– – люминесцентная спектроскопия 413 системах 23–25 – – масс-спектрометрические методы 414 атмосферные
аэрозоли, 345–376, см. также морская – – колебательная спектроскопия 413 аэрозоли; почвенные аэрозоли;
вулканические аэрозоли – методы исследования 408–421
- Частицы Эйткена 346 – Методы отбора проб 409–411 – Пространственная структура 363–370 – Отбор
проб биоаэрозолей 409
– Частицы Юнге 346 – – изокINETический отбор проб 410 – в стратосфере 371–376 – – эффективность
удержания 410
- временная структура 363–370 – в
тропосфере 363–370 атмосферных
биоаэрозолей 407–447 – методы анализа 411
– – атомно-силовая микроскопия
411 – – световая микроскопия 411 –
компоненты 408 – – общий белок
408 – – жизнеспособные
микроорганизмы 408 –
состав 421–432 – опасность для человека
и животных 442–446
- Фурье-анализ 431 –
характеристика микроорганизмов 416–421 – – щелочная
фосфатаза 419 – – амилолитическая
активность 419 – – устойчивость к
антибиотикам 420 – – атомно-
абсорбционная спектроскопия 414–415 – – атомно-
эмиссионная спектроскопия 414–415 – – хроматографические
методы 416 – – цитометрия 413, 416 – –
эндонуклеазная активность 419
– – определение ферментативной
активности 419 – – флуоресцентная спектроскопия 413
– – флуориметрический метод 415 – –
желатиновая активность 418 – –
гемолитическая активность 418 – –
высокоэффективная жидкостная
хроматография
415
– – иммунохимические методы 414 – химический

– использование образцов снежного покрова
438–442 – источники 436–
438 – пространственное изменение

концентраций 432–435 – временное изменение
концентраций 421–432 – перенос в
атмосфере 436–438 – вейвлет-
анализ 430 атмосферные фрактальные агрегаты
14–15 атмосферные фракталы, жизнь 20–21
атомно-абсорбционная спектроскопия 415
атомно-эмиссионная спектроскопия 415
атомистические расчеты 77
автокорреляционная функция 212
авиационные сажевые аэрозоли 130

6

Теория зародышеобразования Беккера-Деринга 52
уравнение Бхатнагара-Гросса-Крука (БГК) 96, 292

биогенные малые газовые соединения и аэрозоли 360–
363

биологические аэрозоли 379–397 –
микроорганизмы в воздухе 380 – анализ
391–393 – бактериальные
заболевания 380 – биологические
частицы, источники 383–384 – сбор 384–391 – анализ
на основе культур 391 –
определения 381–383

– на волокнах, покрытых дезинфицирующим
средством 326–327
– фильтрация 386 – история исследований
биоаэрозолей 379–381 – пределы
воздействия на
человека 385 – импакция
386 – импактментация 386 – загрязнение
воздуха в помещениях 393–397 – –
очистка воздуха 393–396 –
световая микроскопия 391 –
мониторинг 337–340 – нежизнеспособные
частицы биоаэрозолей 381 – подсчет с помощью
оптического микроскопа 391 – измерение
в реальном времени 393 – защита органов
дыхания 396–397 – отбор проб
384–391, 409 – типы
381–383 аэрозолей черного углерода
127–132 – воздействие сажи, выбрасываемой
самолетами 130–131 – аэрозоли сажи,
производимые авиацией 130 –
воздействие на климат 127–
132 – выбросы 127–132 – гетерогенное
зародышеобразование льда 132 – аэрозоли, зародышеобразующие лед 132

– физико-химические свойства 132–140 – – элементный
анализ 137 – – общая характеристика
133–137 – – взаимодействие с водой 137–140
– – микроструктура 135–136

– сажа от 134
– – химический состав 137 – поглощение
воды 140–151
Индекс Блинова 370
Уравнение Больцмана 91
Реакция Будара 71 связанные
состояния частиц 112 приближение
пограничного слоя 286
Уравнения Бринкмана 299
Броуновское движение 212

Теория Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) 141 взрыв,
зародышеобразование 114–115 – в
атмосфере 119–120
Система «Байпас», контроль выбросов радиоактивных
аэрозолей через 192–195

С

Механизм углеродной связи – Завери (СВМ-Z)
361

углеродные нанопочки 76
углеродные нанотрубки (УНТ), синтез, 65–67, см. также
однослойные углеродные нанотрубки –
аэрозольные катализаторы 69
– Метод CoMoCat 69 – история
68–69 – перспективы
68–69 углеродсодержащих
аэрозолей в атмосфере,
127–153, см. также углеродсодержащие
аэрозоли, образующиеся
при горении 3,4-карбоксибензоил
хинолин-2-карбоксиальдегид (СВQCA) 415

каскадный импактор 386
Силы притяжения Казимира-Ван дер Ваальса 301
Подход к ячеичной модели 287–289
Эффективность зарядки 8
Зарядка в высокотемпературных аэрозольных системах
57–59
химический паровой синтез (CVS) 45
Исследование случая Чернобыльской атомной
электростанции (ЧАЭС), 159–197, см. также
аэрозоли в окружающей среде; радиоактивные аэрозоли
– аэрозоли в районе здания «убежища» 185–197

– – 220Pn 195–197

222Rn 195–197

контроль выбросов с объекта «Укрытие» 185–186 --

система пылеподавления 192 --
пожары в объекте «Укрытие» 191–192

-- контроль выбросов по системе «Байпас» 192–195
--

укрепление опор балок на кровле объекта
«Укрытие» 189–191 -- бурение

скважин 186–188 -- дисперсность носителей
аэрозолей 183–185 -- тепловыделяющие сборки
(ТВС) 159 -- чехлы тепловыделяющих
элементов (ТВЭЛ) 159 -- радиоактивные
аэрозоли, наблюдение на территории

вокруг 171–183

-- 241Am 177

-- 7Be 180, 184

-- 137Cs в 177, 180, 184

-- соотношение 137Cs/90Sr

182 -- административно-бытовые здания

(АСВ-2) 172 --

радиоактивные аэрозоли 168–171 --

выделение радиоактивных аэрозолей из 164–166

хроматографических методов 416 ядра
конденсации облаков (CCN) 128 отражение
облаков 129 коагуляция 21--

33 -- асимптотические

распределения в 23–25 -- эффективность
коагуляции 12 -- рост фрактальных

агрегатов по 17–18 -- гелеобразование в 26–33 --

рост, контролируемый

нуклеацией по 117–119 -- усеченные модели 32

углеродистые аэрозоли,

полученные в результате сжигания, 127–153, см. также
аэрозоли черного углерода

Метод 69 CoMoCat для

комплексного измерения показателя преломления
227–229

композитные волокна 298–302

концентрационное поле 1

концепция количественной оценки 143–144
конденсация 92–94 --

подходы 97 --

эффективность конденсации 92 --

счетчики конденсационных частиц (CPC) 214,
247 --

континуальный транспорт 93 --

рост фрактальных агрегатов на 16–17 --

свободномолекулярный транспорт 93–94

-- контролируемый зародышеобразованием

115–117 -- скорость 110–111

-- Приближение Фукса 96

-- Приближение Фукса–Сутугина 96

-- Приближение Лушниково–Кулмалы 96–97

конденсация в высокотемпературных аэрозольных
системах 55

концепция чисел состояния 242

континуальный транспорт 93

обычные импинжеры 388

кооперативная многомолекулярная сорбция (CMMS)
142

коэффициент корреляции 366

корреляционная функция 14

космосол 1

Число Кулона 3–4 ползучее

течение 284 цитометрия

413

Д

Уравнение Дарси 301

Характеристика плотности 225–227 Теория

функционала плотности 77

Диэлектрическая проницаемость

11 Дизельная сажа

133 Диэтилгексилсебацат (DEHS) 228, 325

Дифференциальные измерения 245–246

Технология анализа дифференциальной

подвижности (ДМА) 74, 242, 246–252

диффузионная аэрозольная спектрометрия 252–

268 -- бимодальные распределения 261--

264 -- математический подход к 264–266 --

преобразование интегральных уравнений в

нелинейную алгебраическую форму 257–259

-- распределение размеров частиц 254–256 --

кривые проникновения, подгонка 256–257

-- Реконструкция PSD 259–261

-- метод регуляризации раствора 266–268

диффузионная батарея

308 диффузионная зарядка аэрозольных частиц 7–11

-- эффективность зарядки 8

-- соотношение Эйнштейна

8 -- поток, соответствующий

приблизительно 9 -- поток,

соответствующий точно 8–9 -- зарядка

нейтральных частиц 9–10 --

рекомбинация 10–11

диффузионный поток 93 диффузия в

газовой фазе 101–103

диффузионная подвижность

253 диффузионный

перенос 99 диффузия 6–7 размерная структура атмосферы
аэрозоли 363–370

двухволновой оптический спектрометр
частиц (DWOPS) 216, 228–229 система контроля
пыли 192 динамическое
рассеяние света 212

е

Формула Эйнштейна–Милликана–Каннингема
303

Соотношение Эйнштейна 8

Формула Эйнштейна–Смолуховского 7 упругое
рассеяние 208 характеристика
электрического заряда 225–227 электропрядение 276
электростатические
осаждения 390–391 коэффициент обогащения
366 аэрозоли окружающей среды
164–185 – перенос радиоактивных облаков
в Северной

Полушарие 166–168

определение ферментативной активности 419
иммуноферментный анализ (ИФА) 392, 416

равновесная пленка 318

эквивалентный аэродинамический диаметр 346

испарение 45, 97–99

Модель фильтра вентилятора

f 302 на основе ферроцена 71–73

волоконистые фильтры, 275–281, см. также

Осаждение наночастиц в модельных
волоконистых фильтрах;
Фильтрующие

материалы Петрянова, плотность
упаковки фильтров 284, фильтрация 276, см. также

Фильтрующие материалы

Петрянова – биологические
аэрозоли 386 – – электростатическое осаждение
390–391 – – фильтрационный сбор 389–
390 – – гравитационное осаждение 390
пламенные процессы 47–48

Модель Флори–Стокмейера 35:
флуктуационно-контролируемое зародышеобразование
113–114

эффект кооператива жидкость–жидкость

141 флуоресцентная спектроскопия
413 флуориметрический метод

415 соответствие
потоков – приблизительно

9 – теория 95–96 –
точно 8–9 потоков
104–108 – нет

химического взаимодействия 104–105

Фурье-анализ 431

фрактальные агрегаты 11–21 –
переход аэрозоль–аэрогель 18 –
эффективность коагуляции 12 –
коагуляция 17–18 –
конденсация 16–17 – оптика

фракталов 18–19 – масштабно-
инвариантные агрегаты 12 фракталы 15 –
антропогенные

источники 15 – – газонефтяные пожары
15 – – промышленные
выбросы 15 – – транспортные

выбросы 15 – фрактальные
агрегаты 16–18 – феноменология 13–
15 – – атмосферный ФА 14–15 – –
корреляционная функция 14 – –
размерность 13–14 – – пустоты,
распределение 14 – источники
15 – – лесные пожары 15 – –
внутриатмосферные
химические процессы

15

– – грозы 15 – – вулканы 15

Уравнение Фредгольма 266 –
свободный молекулярный транспорт 93–94

Аппроксимация Фукса 96

Аппроксимация Фукса–Сутугина 96

топливосодержащих материалов (ТСМ) 160 тестер
прочности источника спор грибов
(ФСССТ) 383

g

гамма-распределение 5–6

газодинамически индуцированное образование частиц
50

Газофазные процессы 46

активность желатиназы 418

гелеобразование – в коагулирующих
системах 26–33 – лазерно-
индуцированное 34–36

гравитационное осаждение

390 парниковый эффект 128 радиус инерции 13

Уравнение Хэлси-Хилла 142

портативные счетчики частиц 233 дымка
346 отопление,

вентиляция и кондиционирование воздуха
(HVAC) системы 383

текон Генри 141, 142	243–245
гетерогенное зародышеобразование	ионизирующее излучение
льда 132 гетерогенные реакции 359–360	161 эффективность рекомбинации ионов и частиц
высокоэффективная жидкостная хроматография 415	11 изокINETическое взятие проб 410
высокотемпературные аэрозольные системы 45–61 – преимущество 46	дж Частицы Юнге 346
– основные динамические процессы в 50–59 – зарядке 57–59 –	Слой Юнге 371
коагуляции/агрегации 52–55 – пламенных процессах 47–48 – –	к Активация Кельвина 138
поверхностные реакции 47 –	Уравнение Кельвина 80
газодинамически индуцированное образование	керосиновое пламя сажа 134
частиц 50 – газозафазные процессы 46 – процессы на горячей стенке 49 – лазерно-индуцированные процессы 50 – основные процессы	кинематическая вязкость 2
45–50 – нуклеация 52 – адаптация частиц в 59–61 – плазменных процессах 49–50 –	кинетически контролируемое зародышеобразование 111–113
спекании 55–56 – рост поверхности за счет конденсации 55	Слой Кнудсена 301
Процесс HiPco (высокого давления CO) 70	Кнудсен номер 3
Процессы с горячей стенкой 49 Метод генератора с горячей проволокой (HWG) 73–74 Гидродинамический радиус 212 Гидрофильная сажа 148–151 Гидрофобная сажа 146–148 Гигроскопичная сажа 151 Гигроскопичность 131	Теория Колера 138 Дельта Кронекера 51
я аэрозоли, образующие лёд 129 иммунохимические методы 414	л Бараний поток 284
импинджмент 386–388 – каскадный импактор 386 – щелевой пробоотборник 386 – импинджмент 386 – сбор в жидкость 388–389 – – обычные импинджеры 388 – – импинджмент жидкости 388 интегральный индекс бактериальной резистентности 444 интегральный индекс потенциальной патогенности 443	Формула Ланжевена 10 Модель Ленгмюра 140–141 Уравнение Лапласа 335 лазерная абляция 45 метод лазерной дифракции 213 аэрозоли, индуцированные лазером 33–36 – гелеобразование 34–36 – зародышеобразование плюс конденсационный рост 34 – образование плазменного облака 33–34 – высокотемпературный аэрозоль, индуцированный лазером процессы 50 – лавоподобные топливосодержащие материалы (ЛСТМ) 160
интегральные измерения 245–246 интегрирующие нефелометры 213 обратная задача и аэрозоль измерения, 241–269, см. также диффузионная аэрозольная спектрометрия – концепция чисел состояния 242 – дифференциальные измерения 245–246	– респиратор «Лепесток» 279–280 – лидер 213, 355 – фотометры рассеяния света 213 теории рассеяния света 208–213 липолитическая активность 419 фильтрация жидких аэрозолей 316–340 счетчики и измерители размеров частиц в жидкостях 215–225 – разработка 222–225 – – оптическая схема 223 фильтров с жидким покрытием, жидких и твердых аэрозолей на 315–340 – пористая среда, погруженная в жидкость 330–340 – – ЯМР для 333–335 – – теоретический подход 330–337

– мониторинг жизнеспособных биоаэрозолей 337–
340 – смачиваемые фильтрующие материалы,
316–327, см. также
индивидуальное проникновение
жидкости 388 логнормальное
распределение 4–5 люминесцентная спектроскопия 413
Приближение Лушникова-Кульмалы 96–97.

М

морские аэрозоли 351–354
масс-спектрометрические методы 414
метод матричной развертки 288
Масло чайного дерева (*Melaleuca alternifolia*)
326 СОЖ для металлообработки (СОЖ) 383
Измерения микрометровых частиц 205–
234, см. также оптические методы
Характеристика микроорганизмов в
атмосферных биоаэрозолях 416–421
Ми номер 3
Теория рассеяния Ми 207
Уравнение Милликена 78
молекулярная диффузия 3
молекулярное рассеяние света 207
Морле-вейвет 430
многочастичные счетчики 233
многочастичные оптические приборы
213–214
микотоксины 392

Н

Осаждение наночастиц в модельных волокнистых
фильтрах 283–311 –
эффективность улавливания 284
– на композитных волокнах 298–302 – на
волокнах с некруглым поперечным сечением
294–298
– плотность упаковки фильтра 284
– геометрические параметры 283
– Лэмб-флоу 284 – на
пористых волокнах 298–302 – на
ситах с квадратными ячейками 304–305
– Стоксово течение (ползучее течение) 284
– функция тока 284 – в
трехмерных модельных фильтрах
302–304
– через проволочный экран диффузионные батареи
302–309
– двумерный 287–302 – –
эффективность сбора волокон при высоком числе
Пекле 287–289

– на сверхтонких волокнах 292–294
нейтральная зарядка частиц 9–10
некруглое поперечное сечение 294–298
негидрофильная сажа 148–151
неотрицательно ограниченные наименьшие квадраты
(ННЛС) 212
несмачиваемые фильтрующие материалы 327–330 –
практические аспекты 330 –
теоретические аспекты 327–330
зародышеобразование 108–114,
407 – связанные состояния частиц 112
– флуктуационно-управляемые 113–114 –
высокотемпературная аэрозольная система 52 –
кинетически управляемые 111–113 –
скорость 110–111 –
спонтанное зародышеобразование 91
– Схема Силарда-Фаркаса 109–110 –
термодинамически контролируемые 111
процессы, контролируемые зародышеобразованием
114–120 – взрывы 114–
115 – – в атмосфере 119–120 –
конденсация 115–117 – рост,
контролируемый зародышеобразованием путем
коагуляции 117–119
– масс-спектр частиц 116

о

онлайн-мониторинг синтеза УНТ 74–75 оптические методы 205–234 –
коммерчески доступные приборы

229–233

– комплексное измерение показателя преломления,
анализаторы аэрозолей для 227–229 –
характеристика плотности
225–227
– характеристика электрического заряда 225–227 –
ручные счетчики частиц 233 – для
измерения микрометровых и субмикрометровых частиц
205–234 – – угловое
распределение интенсивности рассеянного света
211
– – автокорреляционная функция 212 – –
динамическое рассеяние света 212 – –
упругое рассеяние 208 – –
гидродинамический радиус 212 – –
распределение интенсивности рассеянного света 211
– – Теория рассеяния Ми 207 – –
Молекулярное рассеяние света 207 – –
Неотрицательно ограниченные наименьшие квадраты
(NNLS) 212 – –
корреляция фотонов 212

многочастичные счетчики 233 –	
оптические приборы 213–215 –	
интегрирующие нефелометры 213 – – метод	
лазерной дифракции 213 – – детектирование	
и измерение расстояния до света (лидар) 213 – –	
фотометры рассеяния света 213 – –	
многочастичные приборы 213–214 – – одночастичные	
приборы 214–215 – портативные счетчики частиц	
230 – дистанционные счетчики частиц	
230–232 оптические счетчики частиц (ОСЧ) 214	
оптика фракталов 18–19 колебательная	
спектроскопия 413 генерация	
озона 394	
П	
Сажа Палас 144, 147	
измерения частиц, 205–234, см. также оптические	
методы эффективность	
удаления частиц 276 распределение	
размеров частиц 4–6 – представление	
243–245 адаптация частиц при	
высоких температурах	
процессы 59–61 твердые	
частицы неорганического углерода (PIC) 350 твердые	
частицы 45 твердые частицы	
органического углерода (POC) 350	
Число Пекле 3, кривые проникновения	
287–289, подгонка 256–257	
Фильтрующие материалы Петрянова для	
улавливания аэрозолей 163, 275–	
281 – фильтрация агрессивных аэрозолей 278 –	
аналитические аэрозольные фильтры (АФА) 280 –	
коэффициент α 277 –	
эффективность фильтра 276	
– Респиратор «Лепесток» 279–280 –	
использует 279	
фазовые переходы 345	
феноменология 2–6 –	
основные безразмерные критерии 2–4 –	
логнормальное распределение 4–5 –	
распределения размеров частиц 4–6 – гамма-	
распределение 5–6 фотохимическое	
окисление 359–360 фотонная корреляция 212	
фотоокисление 394 физический	
паровой синтез (ФПС) 45	
образование плазменных облаков 33–34	
плазменные процессы 49–50 метод	
полимеразной цепной реакции	
(ПЦР)	
392	

первичные аэрозоли 1–2	
q	
количественная оценка 143–144	
– водопоглощения 146–151	
квазидвухлетние колебания (QTF) 357	
р	
Модели переноса излучения 129	
радиоактивных аэрозолей, 159–197, см. также	
Исследование на примере Чернобыльской атомной	
электростанции (ЧАЭС); аэрозоли в окружающей	
среде – ионизирующее излучение 161	
– Фильтры Петрянова 163	
– «Укрытие» 159–160, 163 – –	
воздействие на окружающую среду 160	
– – загрязнение воздушных масс внутри 160 – –	
радиоэкологическая опасность 161 – –	
радионуклидный состав 161 – источники 160	
перенос	
радиоактивных облаков в Северном	
Полушарии 166–168	
Рэлеевское рассеяние 209	
Теория Рэля–Дебая–Ганса 19: измерение	
биоаэрозолей в реальном времени	
393	
рекомбинация 10–11	
показатель преломления	
206 метод регуляризации 266–268	
динамика высвобождения	
165 дистанционные счетчики частиц 230–	
232 защита органов дыхания 396–397	
Число Рейнольдса 2	
Уравнение Ричардсона 58	
С	
сальтация 349	
масштабно-инвариантные агрегаты 12	
интенсивность рассеяния 207	
вторичные аэрозоли 1–2 – in	
situ 358–360 – – реакция	
аммиака с диоксидом серы 360 – – биогенные малые	
газовые соединения и аэрозоли 360–363 – –	
каталитическое	
окисление в присутствии тяжелых металлов 360 – –	
фотохимическое	
окисление 359–360 кинетика второго порядка 106–	
108 фактор формы 207	
«Укрытие» 159–160, см. также в разделе «Радиоактивные	
аэрозоли»	

– конденсационные счетчики частиц (КЧ) 214

– оптические счетчики частиц (ОСЧ) 214

однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) 65–84

– методы химического осаждения из паровой фазы без аэрозоля 70–74, см. также отдельную запись

– механизмы связывания и роста 78–82 – – зарядка

пучка 78–80 – – механизм роста 80–82 – интеграция 82–83 – – электронно-лучевые и многоступенчатые процессы нанолитографии 83 – – фильтрация 83 – материалы из 66 – – композиционное электрическое сопротивление 66 – – композиционная теплопроводность 66 – – микропористые структуры 66 – – удельная площадь поверхности 66

– – Модуль Юнга композитов 66 – Физические свойства 65 – – Удельное электрическое сопротивление 65

– – Подвижности дырок и электронов 66 – –

Максимальная плотность тока 66 – –

Прочность на разрыв 65 – –

Теплопроводность 65

– – Модуль Юнга 65 – Синтез, управление и оптимизация 74–78 – –

Атомистические вычисления 77 – –

Теория функционала плотности 77 – –

Технология анализа дифференциальной подвижности (ДМА)

74 – – Отдельные УНТ и разделение пучков 76

– – он-лайн мониторинг синтеза УНТ 74–75

– – контроль за имуществом и производство нанобутонов 76–78

спекание в высокотемпературных аэрозольных системах 55–56

Уравнение Смолуховского 22

почвенные аэрозоли 348–

351 – морфологическая структура частиц 353 – термооптический анализ 350 баланс солнечной радиации 345 удаление твердых аэрозолей 316–340

сажа –

от источника горения 134

– физико-химические характеристики 145

Уравнение Стокса–Эйнштейна 212

Уравнение Стокса 226

Стоксово течение (ползучее течение) 284

Число Стокса 2–3

стратосфера 371–376 функция потока 284 измерения

субмикрометровых частиц 205–234, см. также оптические методы

Схема Сциларда – Фаркаса 109–110

Т

временная структура атмосферных аэрозолей 363–370

термическая сажа 144, 147

термодинамически контролируемое зародышеобразование 111

термооптический анализ 350

Алгоритм Томаса 288 гроз 15 токсичных наноаэрозолей 407 переходный режим 94–97

тропосфера 363–370 – группа ионов 363–370 – терригенные элементы 360 усеченные модели коагуляции 32

ультратонкие волокна 292–294

ультрафиолетовое (УФ) облучение 394 единая структура химических процессов (USCPs) 361

поглощение 99–103

– пересечение границы раздела 103

– диффузия в газовой фазе 101–103 – взаимодействие газа с аэрозолем 100 – взаимодействие газа с частицей 99 – иерархия времен 101 – жидкая фаза 103

В

вулканические аэрозоли 15, 354–358 – in situ-вторичные аэрозоли 358–360

В

Поглощение воды черным углеродом 140–151

– взаимодействие адсорбента и адсорбата 141 – кооперативная молекулярная сорбция (CMMS) 142 –

эффект кооператива жидкость-жидкость 141

– Уравнение Хэлси-Хилла 142 – гидрофильная сажа 148–151

измерения 144-146 – негидрофильная
сажа 148-151 – физико-химические
характеристики сажи
145
– количественная оценка 146-151
– – изотермы Арановича 148 – –
гидрофильная сажа 148-151 – –
гидрофобная сажа 146-148 – – гигроскопичная
сажа 151 – концепция
количественного определения 143-144 – мера
количественного определения 140 –
сорбционная емкость 142

см. также несмачиваемые фильтрующие
материалы
– биоаэрозоли на волокнах, покрытых дезинфицирующим
средством
326-327 – гидродинамическое сопротивление через фильтр
316
– несмачиваемое волокно 317 –
эффективность сбора частиц 316 – практические
аспекты 320-326 – теоретические
аспекты 318-320 образование аэрозолей
под действием ветра 352 диффузионные батареи с
проволочным экраном 302-309