

УДК 551.594

Роль ионизации в образовании и эволюции субмикронных аэрозольных частиц

В.Н. Морозов¹, А.А. Палей², Ю.В. Писанко^{2*}

¹ Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Карбышева, 7

² Институт прикладной геофизики им. Е.К. Федорова
129128, г. Москва, ул. Ростокинская, 9

Поступила в редакцию 10.12.2019 г.

Проанализированы результаты экспериментальных исследований по оценке влияния ионов коронного разряда на образование новых аэрозольных частиц. Отмечен тот факт, что и в контролируемом пространстве (аэрозольных камерах), независимо от его объема, и в условиях естественной атмосферы генерация коронного разряда сопровождается появлением новых аэрозольных частиц нанометрового размера, концентрация которых более чем на порядок превышает фоновую. Дана интерпретация полученных результатов на основе теоретических представлений о влиянии электрического заряда ионов на конденсацию различных примесей. На основе теории коагуляции и модели непрерывного роста рассчитано увеличение радиуса аэрозольных частиц в зависимости от времени.

Ключевые слова: аэрозольные частицы, коагуляция, ионы, коронный разряд; aerosol particles, coagulation, ions, corona discharge.

Введение

Изучение физических процессов, связанных с образованием и эволюцией аэрозольных частиц, было и остается актуальным направлением исследований. В частности, результаты экспериментов показывают, что ионы, образуемые при коронном разряде, влияют на процесс образования аэрозольных частиц субмикронного диапазона. В настоящей работе предпринята попытка теоретической интерпретации результатов экспериментов по образованию и эволюции аэрозольных частиц в присутствии ионов.

1. Эксперименты по изучению влияния ионизации на образование аэрозольных частиц

Результаты лабораторных исследований по оценке влияния ионов на концентрацию и спектр размеров аэрозольных частиц в контролируемом пространстве (аэрозольной камере объемом $\sim 3 \text{ м}^3$) показали, что ионизация атмосферного воздуха сопровождается образованием новых мелкодисперсных ($< 3 \text{ нм}$) аэрозолей, концентрация которых на порядок превышает фоновую [1]. Эксперименты, проведенные в большой аэрозольной камере НПО «Тайфун» (объемом 3200 м^3), где влиянием граничных усло-

вий, определяемых наличием стен камеры, можно пренебречь, подтвердили полученные в [1] результаты. Через 20 мин после генерации коронного разряда в объеме атмосферного воздуха камеры, очищенном от всех примесей, появляются аэрозоли диаметром $D = 10\text{--}200 \text{ нм}$ в концентрации $\approx 10^5 \text{ см}^{-3}$. Спектр размеров образовавшихся частиц приведен на рис. 1 [2]. Генерация коронного разряда (ток $\sim 3 \text{ мА}$) осуществлялась в [2] путем подачи высокого напряжения (35 кВ) на коронирующие электроды, установленные с зазором 8 см относительно заземленной свободной для прохождения воздушного потока решетчатой конструкции площадью $1,2 \text{ м}^2$. Суммарная мощность коронного разряда составляла $\sim 100 \text{ Вт}$. Для регистрации аэрозольных частиц использовался спектрометр TSI SMPS 3936.

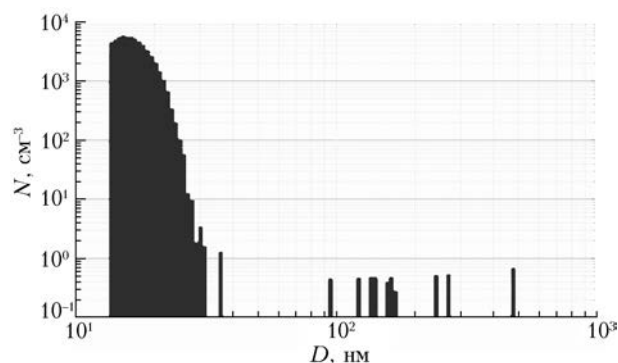


Рис. 1. Спектр аэрозольных частиц в предварительно очищенной от всех примесей большой аэрозольной камере НПО «Тайфун» спустя 20 мин после генерации коронного разряда [2]

* Владимир Николаевич Морозов (vn.morozov@inbox.ru); Алексей Алексеевич Палей (a_paley@mail.ru); Юрий Владимирович Писанко (ypisanko@mail.ru).

Сформировавшийся в процессе коронного разряда аэрозоль, скорее всего, относится к так называемым вторичным аэрозольям (new particle formation), которые представляют собой нуклеационную фракцию частиц, зарождающихся в воздухе на ионах из содержащихся в нем малых газовых составляющих.

Влияние ионов на образование аэрозольных частиц подтверждено также и в [3], где показано существенное увеличение концентрации аэрозольных частиц субмикронного диапазона в окрестности ЛЭП. Измерения проводились с помощью диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА), созданного в Институте химической кинетики и горения СО РАН (свидетельство о государственной регистрации средства измерений № 60907-5). В некоторых измерениях концентрация аэрозольных частиц была больше $5 \cdot 10^4$ част./см³, иногда на порядок, что видно из данных измерений ДСА по каналам. Распределение частиц по размерам принципиально отличается от фоновых распределений: основная доля частиц имеет диаметр 10–30 нм, при очень высокой концентрации — не больше 3 нм. Полученные результаты свидетельствуют о том, что вблизи точки замеров расположен источник образования новых частиц.

Типичные нормированные распределения частиц приведены на рис. 2. Эти частицы, как и в лабораторных экспериментах, формируются, скорее всего, вследствие конденсации пересыщенных паров нелетучих соединений, образующихся в результате химических реакций в условиях повышенной концентрации ионов под действием электрических разрядов от ЛЭП.

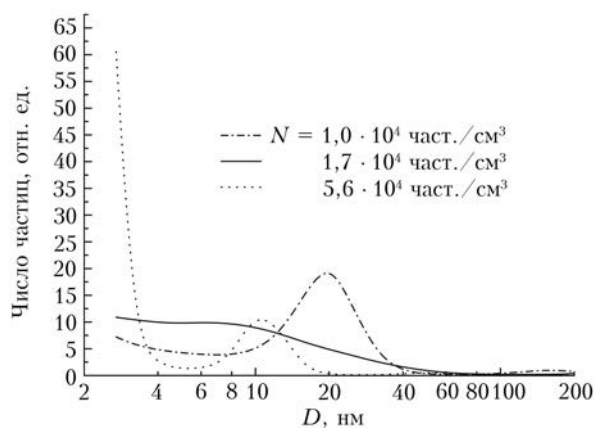


Рис. 2. Нормированное распределение аэрозольных частиц в атмосферном воздухе вблизи ЛЭП при различной численной концентрации N [3]

Одним из механизмов образования аэрозольных частиц на ионах предполагается взаимодействие электрического поля иона с дипольными моментами паров воды и других веществ [4–8]. Скорость нуклеации за счет этого механизма зависит от концентрации ионов [7]. Взаимодействие полярных паровых мономеров в газовой фазе с электрическим полем заряженного зародыша может значительно

влиять на термодинамические свойства и кинетику роста образующихся кластеров [6, 8]. Взаимодействие конденсирующегося мономера с заряженным кластером повышает величину эффективного сечения столкновения и тем самым увеличивает скорость роста кластера $\beta_i = EF_i \beta_i^{(c)}$, где $\beta_i^{(c)}$ — коэффициент столкновений между мономером и простым i -мером без учета полярности молекул;

$$EF_i = 1 + \frac{2lE(r_p + r_m)L\left(\frac{lE(r_p + r_m)}{k_B T}\right) + \alpha \epsilon_0 E^2(r_p + r_m)}{3k_B T}, \quad (1)$$

— фактор увеличения [6]; r_p — радиус частицы; r_m — радиус молекулы; l — дипольный момент газовой молекулы; $E(r) = \left(\frac{1}{\epsilon_g} - \frac{1}{\epsilon_p}\right) \frac{ne_0}{4\pi\epsilon_0 r^2}$, e_0 — заряд

электрона, ϵ_g — диэлектрическая проницаемость пара, ϵ_p — диэлектрическая проницаемость частицы, n — число элементарных зарядов на аэрозольной частице;

$L\left(\frac{lE(r)}{k_B T}\right)$ — функция Ланжевена [8], описывающая

среднюю величину действующего дипольного момента молекул при их взаимодействии с электрическим полем ионов с учетом распределения направления дипольных моментов в электрическом поле по закону Больцмана; α — поляризуемость частицы; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Формула Кельвина–Томсона с учетом механизма ион-дипольного взаимодействия [5]:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma v}{k_B TR} - \frac{vQ^2}{8\pi k_B TR^4} \times \left(1 - \frac{1}{\epsilon_L}\right) - \frac{\mu_D Q}{k_B TR^2} L\left(\frac{\mu_D Q}{k_B TR^2}\right), \quad (2)$$

где p — давление пара в среде; p_0 — давление пара над плоской поверхностью; R — радиус капли (аэрозольной частицы); σ — коэффициент поверхностного натяжения; Q — заряд иона; T — температура окружающей среды; k_B — постоянная Больцмана; v — молекулярный объем; μ_D — дипольный момент молекулы пара; ϵ_L — диэлектрическая проницаемость жидкости. Согласно (2) учет взаимодействия электрического поля иона с дипольными моментами молекул пара уменьшает давление насыщения, необходимое для процесса конденсации. Расчет величин EF для ряда веществ, включая воду, показывает [8], что EF близка к единице уже для частиц с $D = 2$ –3 нм. Для частиц с большим диаметром этот механизм неэффективен: с ростом размеров частиц влияние электрического поля уменьшается. После образования частиц диаметром 3 нм на ионах они должны быть заряжены положительно или отрицательно с одним элементарным зарядом. Дальнейшая эволюция таких частиц определяется тем, что они присоединяют противоположно заряженные легкие ионы и становятся нейтральными.

2. Оценки скорости роста частиц водного аэрозоля

В случае паров воды сначала рассматривают коагуляцию, а затем — конденсацию. Даже при высокой концентрации паров пересыщения не возникает, так как частицы находятся в равновесии с паром: процесс конденсации уравнивается процессом испарения. Рассмотрим коагуляцию за счет броуновской диффузии [10–12] нейтральных [9] аэрозольных частиц диаметром 3–200 нм. Запишем уравнение Смолуховского [10]:

$$\frac{dN_k}{dt} = 4\pi \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} N_i N_{k-i} D_{i,k-i} R_{i,k-i} - N_k \sum_{j=1}^{\infty} N_j D_{kj} R_{kj} \right),$$

$$D_{ik} = D_i + D_k, \dots, R_{ik} = R_i + R_k, \quad (3)$$

где D_j , D_k , R_j , R_k — коэффициенты диффузии и радиусы i и k -кратных частиц. Первая сумма в правой части — увеличение концентрации N_k благодаря образованию k -кратных частиц путем соединения i -кратной с $(k-i)$ -кратной. Вторая сумма дает уменьшение N_k благодаря образованию $(k+j)$ -кратных частиц за счет соединения двух частиц, одна из которых обязательно k -кратная. Коэффициенты коагуляции:

$$K_{i,k-i} = 4\pi(R_i + R_{i-k})(D_i + D_{i-k}),$$

$$K_{i,k-i} = 4\pi(R_i + R_{i-k})(D_i + D_{i-k}),$$

$$K_{i,j} = 4\pi(R_i + R_j)(D_i + D_j), \dots, D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i}, \quad (4)$$

где η — коэффициент динамической вязкости атмосферы. Предполагается $D_i R_i = DR$, что означает пропорциональность радиусов сфер сложных частиц радиусам простых частиц [11], и рассматривается случай постоянного коэффициента коагуляции. Тогда получаем следующее решение:

$$N_k = \frac{N_0 [N_0 (4\pi DR t)]^{k-1}}{(1 + N_0 4\pi DR t)^{k+1}}, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (5)$$

где N_0 — начальная концентрация аэрозольных частиц. Решение (5) можно переписать в виде:

$$N_k / N_0 = \frac{\left(N_0 \frac{2k_B T}{3\eta} t \right)^{k-1}}{\left(1 + N_0 \frac{2k_B T}{3\eta} t \right)^{k+1}} = \frac{\tau^{k-1}}{(1 + \tau)^{k+1}}. \quad (6)$$

Исследование (6) на экстремум дает связь между k и величиной $\tau = N_0 4\pi DR t = N_0 \frac{2k_B T}{3\eta} t$:

$$k = 1 + 2\tau. \quad (7)$$

Максимальное значение концентрации k -кратных частиц при $\tau = (k-1)/2$ определяется выражением

$$N_k = N_0 \frac{4 \left(1 - \frac{1}{k} \right)^{k-1}}{k^2 \left(1 + \frac{1}{k} \right)^{k+1}}. \quad (8)$$

Интересно отметить, что с ростом безразмерного времени τ , следовательно, и времени t , максимум концентрации N_k смещается в сторону больших k . При $k \gg 1$

$$N_k = 0,54 N_0 / k^2. \quad (9)$$

Проведенные оценки показывают, что для $k \leq 50$ можно пользоваться постоянным коэффициентом коагуляции $K_0 = \frac{2k_B T}{3\eta}$. При $T = 300$ К $K_0 = 1,53 \cdot 10^{-10}$ см³/с. Величина $(N_0 K_0)^{-1}$ определяет характерное время коагуляции: $\tau_* = 6,54 \cdot 10^4$ с = 8 ч = 0,75 сут при $N_0 = 10^5$ см⁻³; $\tau_* = 6,54 \cdot 10^3$ с = 1,8 ч = 0,075 сут при $N_0 = 10^6$ см⁻³. Время достижения максимума для $k = 1000$ составляет 37,5 сут при $N_0 = 10^6$ см⁻³. При этом максимальный диаметр частиц достигает 30–60 нм [2]. Из (6) следует асимптотическое выражение при $k \gg 1$ и $\tau \gg 1$:

$$N_k / N_0 = \frac{e^{-\tau}}{\tau^2}. \quad (10)$$

Эволюция концентрации аэрозольных частиц при $k = 100$ и $k = 3000$ показана на рис. 3.

Рассмотрим спектр возникающих аэрозольных частиц в зависимости от их диаметра, опираясь на результаты экспериментов [2]. Исследуем на экстремум решение (6) в зависимости от k . Производная

$$\frac{dN_k}{dk} = \frac{\tau^{k-1}}{(1 + \tau)^{k+1}} \ln \frac{\tau}{(1 + \tau)}. \quad (11)$$

Используя (11), найдем выражение для $\frac{dN_{D_{rk}}}{d \ln D_{rk}}$,

которое при $D_{rk} = k^{1/3} 2r_0$, где D_{rk} — диаметр k -кратных частиц, r_0 — начальный радиус частиц и $D_{rk} \gg \gg 2r_0$, при $2r_0 = 3$ нм и имеет максимум

$$\left(\frac{D_{rk}}{2r_0} \right)^3 = \frac{7}{3} \left(\ln \frac{1 + \tau}{\tau} \right)^{-1}. \quad (12)$$

Если максимальное значение D_{rk} достигается за 3,75 сут, то $\tau = 496$. Используя (8), получаем $D_{rk} = 31,5$ нм. При $D_{rk} = 31,5$ нм $\frac{dN_{D_{rk}}}{d \ln D_{rk}} = 2,1 \cdot 10^{-4} N_0$;

при $D_{rk} = 60$ нм $\frac{dN_{D_{rk}}}{d \ln D_{rk}} = 7 \cdot 10^{-9} N_0$; при $D_{rk} = 24$ нм

$\frac{dN_{D_{rk}}}{d \ln D_{rk}} = 10^{-4} N_0$, т.е. концентрация частиц диамет-

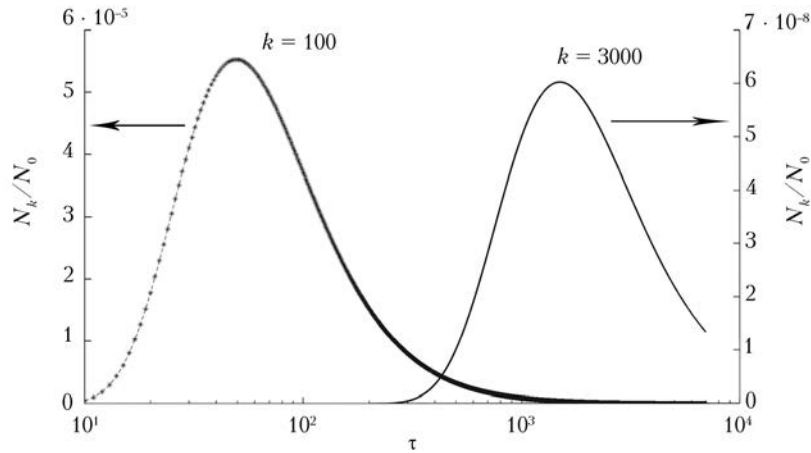


Рис. 3. Эволюция зависимости относительной концентрации N_k/N_0 от безразмерного времени τ для $k = 100$ и 3000

ром 31,5 нм максимальна. Дальнейшее увеличение $D_{rk, \max}$ до 100 нм требует достаточно длительного времени, порядка нескольких лет.

В процессе увеличения радиуса частиц при броуновской коагуляции начиная с некоторого радиуса $r > r_1$ можно рассматривать аэрозольные частицы в приближении непрерывного роста [13]. В коронном разряде концентрация аэрозолей быстро приходит к насыщению [1], и изменение радиуса частиц можно определить соотношениями

$$\frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 D N_1, \quad D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad N_1 = \frac{N_1^0}{1 + K_0 N_1^0 t}, \quad (13)$$

где D — коэффициент диффузии; N_1 — концентрация частиц; N_1^0 — исходная концентрация частиц.

Интеграл от (13): $\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} = \frac{4\pi D}{K_0} \ln(1 + K_0 N_1^0 t)$. При $K_0 N_1^0 t \ll 1$ имеем

$$\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} = 4\pi D N_1^0 t; \quad (14)$$

Из (14) можно рассчитать увеличение радиусов частиц за время $t \ll \frac{1}{K_0 N_1^0}$. Для $t \leq \frac{0,1}{K_0 N_1^0}$ имеем

$$r \leq r_0 \left(1 + K_0 N_1^0 \frac{0,1}{K_0 N_1^0} \right) = 1,1 r_0.$$

Уравнение (14) позволяет оценить время, за которое радиус частиц возрастает примерно на 10%. Для оценки времени увеличения размера до больших значений мы провели серию последовательных расчетов. На каждом этапе серии учитывалось изменение N_1 . Эти расчеты показали удовлетворительное согласие с [1].

Заключение

Представлены результаты экспериментальных исследований роли ионов в образовании новых аэрозольных частиц. Оказалось, что как в аэрозольных камерах разного объема, так и в условиях естественной атмосферы генерация коронного разряда сопровождается появлением новых аэрозольных

частиц нанометрового размера, концентрация которых более чем на порядок превышает фоновую. Модельные оценки показывают, что увеличение диаметра частиц водного аэрозоля до 200 нм, наблюдавшееся в экспериментах [2], возможно только в модели непрерывного роста [13] путем проведения серии последовательных расчетов, рассмотренных выше.

1. Лапшин В.Б., Палей А.А., Бальшев А.В., Болдырев И.А., Дубцов С.Н., Толпыгин Л.И. Эволюция аэрозоля нанометрового диапазона в сухой и увлажненной газовой среде под воздействием коронного разряда // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 11. С. 997–1001; Lapshin V.B., Paley A.A., Balyshov A.V., Boldyrev I.A., Dubtsov S.N., Tolpygin L.I. Evolution of nanometer-size aerosol in dry and humid environment under the influence of corona discharge // Atmos. Ocean. Opt. 2012. V. 25, N 2. P. 171–175.
2. Васильева М.А., Ераньков В.Г., Жохова Н., Палей А.А., Романов П. Формирование аэрозолей путем генерации коронного разряда и характеристики их эволюции // III Всерос. конф. «Глобальная электрическая цепь», 2017. С. 91–92.
3. Васильева М.А., Дубцов С.Н., Палей А.А., Писанко Ю.В., Толпыгин Л.И. Оценка уровня концентрации аэрозольных частиц у автомобильной дороги и ЛЭП в сравнении с фоновыми показателями субмикронных частиц естественной атмосферы // Тр. ГГО. 2016. № 580. С. 99–109.
4. Коршунов А.В. О равновесии заряженной капли с паром // Физ. атмосфер. и океана. 1980. Т. 16, № 1. С. 98–99.
5. Лапшин В., Палей А.А., Яблоков М.Ю. Давление пара над заряженной каплей // Журн. физич. химии. 2002. Т. 76, № 10. С. 1901–1903.
6. Yu F., Turco R.P. The formation and evolution of aerosols in stratospheric aircraft plumes // J. Geophys. Res. 1998. V. 103, N D20. P. 25.915–25.934.
7. Nadykto A.B., Yu F. Dipole moment of condensing monomers: A new parameter controlling the ion-induced nucleation // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93, N 1. P. 1–4.
8. Nadykto A.B., Yu F. Uptake of neutral polar vapor molecules by charged clusters/particles: Enhancement due to dipole charge interaction // J. Geophys. Res. 2003. V. 108, N D 23. P. 4717.
9. Морозов В.Н., Палей А.А., Писанко Ю.В., Соколенко Л.Г., Зайнетдинов Б.Г. Экспериментальные и теоретические исследования влияния аэрозольных частиц субмикронного диапазона на электричество приземного слоя // Тр. ГГО. 2018. № 590. С. 27–47.

10. *Волощук В.М.* Кинетическая теория коагуляции. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 283 с.
11. *Чандрасекар С.* Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: ГИИЛ, 1947. 168 с.
12. *Пискунов В.Н.* Динамика аэрозолей. М.: Физматлит, 2010. 293 с.
13. *Васильева К.И., Седунов Ю.С.* О приближении непрерывного роста // Тр. ИЭМ. 1974. Т. 8, № 46. С. 89–101.

V.N. Morozov, A.A. Palei, Yu.V. Pisanko. **The ionization effect on the aerosol particle formation.**

The results of experimental study of the effect of corona ions on the new aerosol particles formation are considered. Attention is drawn to the fact that both in a controlled space (aerosol chambers), regardless of its volume, and in a natural atmosphere, the generation of a corona discharge is accompanied by the formation of new aerosol particles of nanometer size, the concentration of which exceeds the background concentration by more than an order of magnitude. The results are interpreted on the basis of theoretical ideas about the effect of the electric charge of ions on the process of condensation of various impurities. Using the coagulation theory and the continuous growth model, the growth of aerosol particles is calculated as a function of time.