

УЛАВЛИВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АЭРОЗОЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2020 г. А. А. Кириш¹, П. Ю. Макавеев¹, В. А. Кириш^{1, 2, *}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: va_kirsch@mail.ru

Поступила в редакцию 05.08.2019 г.

После доработки 25.09.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

Исследовано осаждение аэрозольных наночастиц в кварцевом волокнистом фильтре при температуре до 700°C. Установлено, что наночастицы радиусом более 2 нм, образующиеся на воздухе из паров тяжелых тугоплавких металлов, не отскакивают от субмикронных кварцевых волокон при скорости течения наноаэрозолей через фильтр до 100 см/с. Показано также отсутствие десорбции уловленных на фильтре наночастиц при обратной продувке.

DOI: 10.31857/S0023291220020056

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что наночастицы металлов оказывают вредное воздействие на людей, причем особенно опасно попадание в органы дыхания наночастиц тяжелых металлов. В то же время от них не трудно защититься с помощью аэрозольных фильтров, поскольку из-за большой диффузионной подвижности наночастицы полностью улавливаются даже малоэффективными фильтрами с малым сопротивлением потоку [1]. Однако в 1991 г. появилось сообщение [2], что частицы с диаметром, меньшим, чем 10 нм, могут не задерживаться НЕРА-фильтрами, и что при касании волокон фильтра наночастицы отскакивают от них, так как имеют большую скорость броуновского смещения, называемую тепловой. Это предполагаемое неэффективное осаждение наночастиц в фильтре получило в аэрозольной литературе название “тепловой отскок”. Данная гипотеза противоречила экспериментальным данным, накопленным в течение полувековых исследований во всех лабораториях мира [3, 4]. При этом наночастицы, в отличие от субмикронных частиц, не имеют отношения к испытанию и эксплуатации обычных НЕРА-фильтров при нормальных условиях. Условия появления упругого отскока крупных твердых частиц при их инерционном осаждении на волокна рассмотрены в [5], где определен коэффициент реституции для тонких волокон, отличающийся от коэффициента реституции для плоскости, и найдено согласующееся с экспери-

ментами значение критического числа Стокса, выше которого частицы могут отскакивать от волокон. Однако для наночастиц, как недавно было показано, упругого отскока от металлических волокон не наблюдается даже при очень большой скорости потока, вплоть до 30 м/с [6].

Наш интерес к проблеме неэффективной фильтрации наноаэрозолей возник в связи с рассмотрением аномального проскока радиоактивности через высокоэффективные фильтры, который был замечен при отборе проб аэрозолей на Чернобыльской АЭС в 1986 г. [7]. В [7] сообщалось, что активность одинакового изотопного состава регистрировалась на каждом из последовательно установленных слоев фильтров, что свидетельствовало об аэрозольной природе проскока через предыдущие слои (а также об избирательном характере осаждения частиц на волокна). В недавней статье [8], посвященной причинам аномального проскока радиоактивности через высокоэффективные фильтры, авторы подтвердили неэффективную фильтрацию аэрозолей, содержащих альфа-нуклиды. При этом было показано, что проскок не связан с упругим отскоком от волокон тяжелых субмикронных частиц (частиц с высокой плотностью материала, характерной для топлива) даже при критических числах Стокса. В результате авторы предположили, что проскок радиоактивности с одинаковым изотопным составом связан с проскоком наноаэрозолей, содержащих частицы размером в несколько

нанометров, так называемых агрегатов отдачи, образующихся при самораспылении с поверхности альфа-радиоактивных материалов [9].

Как ведут себя агрегаты отдачи при фильтрации, подвержены ли они эффекту теплового отскока при касании волокна или десорбируются, как молекулы газа? Это до сих пор не исследовано. Ранее о проскоке радиоактивности через несколько последовательно установленных НЕРА-фильтров сообщалось (без определенных выводов) на конференции [10] и относительно недавно в [11], где были представлены результаты специальных исследований неэффективной фильтрации воздуха, содержащего наночастицы диоксида плутония, шестью слоями высокоэффективных фильтрующих материалов. Измеренные скорости переноса уловленной в виде частиц радиоактивности через фильтры представлены в [12]. Механизм этого переноса также не выяснен. Возможно, он связан с десорбцией наночастиц. Отметим, что после сообщения о “тепловом отскоке” наночастиц в [2] некоторые авторы немедленно опубликовали экспериментальные “доказательства” отскока, которые затем не подтвердились. Однако дискуссия на эту тему не прекращается [13–16].

Эффективность улавливания частиц в фильтре E рассчитывается по формуле

$$E = 1 - n/n_0 = 1 - \exp(-2aL\eta), \quad (1)$$

где n и n_0 – концентрация частиц за фильтром и до фильтра, a – радиус волокон, $L = \alpha H/\pi a^2$ – длина волокон, приходящихся на единицу площади, α – плотность упаковки волокон, H – толщина фильтра, η – коэффициент захвата, характеризующий долю частиц, осаждающихся на единице длины волокон. Этот коэффициент для точечных частиц в модельном “веерном” фильтре и в однородном высокопористом волокнистом фильтре не зависит от α при $\alpha < 0.1$ и равен [17]

$$\eta = 2.7\text{Pe}^{-2/3}, \quad (2)$$

где $\text{Pe} = 2aU/D$ – диффузионное число Пекле, U – скорость потока газа, D – коэффициент броуновской диффузии частиц.

Формула (1) широко используется при решении обратной задачи – при определении размера наночастиц из измеренной величины их проскока n/n_0 через сетки в диффузионной батарее (ДБ), в которой $L = N/h$, N – число сеток, $2h$ – расстояние между осями параллельных проволочек в сетке, $2a$ – диаметр проволочек в сетке, а коэффициент захвата в плотных сетках равен [18]

$$\eta = 2.7(1 - \alpha)^{(-1)} \text{Pe}^{-2/3}, \quad (3)$$

где $\alpha = \pi a/4h$. По найденному коэффициенту диффузии рассчитывается радиус сферических наночастиц r_p по формуле Эйнштейна–Каннингема [19]

$$D = k_B T \left(1 + A\lambda/r_p + B(\lambda/r_p)e^{-br_p/\lambda} \right) / 6\pi\mu r_p, \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $A = 1.246$, $B = 0.42$, $b = 0.87$, λ – средняя длина свободного пробега газовых молекул, μ – вязкость газа.

Несоответствие расчетов по этим формулам экспериментальным данным [20, 21], полученным известными авторами в диапазоне размеров менее 2 нм, используется сторонниками идеи “теплового отскока” в качестве основного аргумента для обоснования его существования. Описанные методики получения, разделения по размерам и регистрации наночастиц не вызывают сомнения, но расчеты и интерпретация полученных данных нуждаются в комментариях. Во-первых, расхождение наблюдалось в области значений диффузионного числа Пекле порядка $\text{Pe} \sim 0.5-1$, в то время как приведенные формулы для η применимы при $\text{Pe} > 1$. (Отметим, что эти экспериментальные результаты хорошо согласуются с развитой впоследствии теорией диффузионного осаждения при $\text{Pe} < 1$ [22] и с результатами численного моделирования осаждения наночастиц в плотных сетках при промежуточных значениях Pe [23]). Во-вторых, влиянию “теплового отскока” в [21] приписали существенное превышение проскока через трубчатую батарею по сравнению с проскоком, рассчитанным по формуле Гормлея и Кеннеди [24], выведенной для установившегося течения в трубе:

$$\begin{aligned} n/n_0 = & 0.819 \exp(-3.657\xi) + \\ & + 0.097 \exp(-22.3\xi) + 0.032 \exp(-5.7\xi), \end{aligned} \quad (5)$$

где $\xi = Dx/Ur_t^2$, x и r_t – длина и радиус трубки, U – средняя скорость в трубке. Однако авторы не учли, что при большой средней скорости, равной $U = 176$ см/с, в трубке диаметром $d = 6$ мм и длиной 52.5 см пуазейлевский профиль течения не успевал устанавливаться. Длина $l = 0.1d \text{Re}$, характеризующая входной эффект, оказалась почти равной длине трубки. В этом случае, как известно, проскок через ДБ возрастает [19]. Таким образом, “тепловой отскок” в работах [20, 21] обнаружен не был. А что касается упомянутых других “подтверждений” существования “теплового отскока”, то они получены с коммерческими счетчиками, укрупнение наночастиц в которых осуществляется в парах спирта, в которых не все частицы укрупняются; при этом доля укрупненных наночастиц зависит от их размера и концентрации [25, 26]. Возможность использования коммерческих счетчиков для детектирования мелких

наночастиц должна быть обоснована путем проверки существования экспоненциальной зависимости проскока одинаковых частиц через многослойный фильтр или через разное количество сеток. В связи с этим не убедителен и результат недавней работы [27], хотя авторы укрупняли наночастицы в парах этиленгликоля, в которых по данным работы [25] стопроцентное укрупнение частиц NaCl происходит при $2r_p \geq 1.6$ нм. Приводимые в [27] две точки, резко изменившие ход кривой зависимости эффективности фильтра от размера частиц в области $2r_p \approx 1.3$ нм, приписываемые “тепловому” отскоку, получены для нейтральных наночастиц с $D > 3 \times 10^{-2}$ см²/с при скорости $U = 2.5$ см/с и для плотного фильтра с волокнами диаметром $2a \approx 10$ мкм, что соответствует $Re \approx 0.1$, т.е. чисто диффузионному осаждению наночастиц из почти неподвижной среды, когда конвективный перенос много меньше диффузионного. Этот результат должен быть проверен. Методика проверки результатов, получаемых с конденсационными укрупнителями наночастиц, дана в [26]. Отметим, что измерения проскока через ДБ в [20, 21] проводили электрометрическим методом, регистрируя малые токи переноса наночастиц, заряженных одним элементарным зарядом. По данным работы [28] столь малые заряды на наночастицах не влияют на их диффузионное осаждение на незаряженное волокно.

Теоретически вопрос об отскоке наночастиц рассматривался сравнительно недавно в работе [29]. Было показано, что “теплого отскока” не может быть даже в субнанометровом диапазоне размеров частиц, и, в то же время, авторы не исключили возможности отскока при высокой температуре, предупреждая при этом, что для точного ответа следует учитывать изменение свойств поверхности с ростом температуры. В связи с этим отметим, что фильтрация наноаэрозолей с довольно крупными наночастицами диаметром 20 нм исследовалась при температуре до $t = 480^\circ\text{C}$, и отскока обнаружено не было [30, 31]. Экспериментальные работы по изучению улавливания более мелких наночастиц и при более высокой температуре нам неизвестны. Но возможность неэффективной фильтрации в этом случае не исключается, поскольку она может быть еще и следствием десорбции осевших ранее наночастиц.

Фильтрацию наноаэрозолей с учетом процесса десорбции недавно подробно рассмотрел Черняков [32]. Он показал, что эффективность фильтрации уменьшается со временем при учете десорбции уже на временах, малых по сравнению с конечным временем пребывания осевшей ранее аэрозольной наночастицы на твердую поверхность волокна τ . Это важно учитывать в случае длительной эксплуатации фильтров. Экспери-

ментально этот вопрос не изучался, и, более того, не изучалась вообще миграция наночастиц в фильтре, за исключением миграции радиоактивности [12], но в этом случае ничего не было известно о размере наночастиц.

Время пребывания уловленной аэрозольной наночастицы на поверхности, нагретой до температуры T , следуя [32], можно примерно оценить по формуле Френкеля

$$\tau = \tau_0 \exp(|E|/T), \quad (6)$$

где τ_0 – период колебаний наночастицы на поверхности, E – энергия связи с поверхностью при физической адсорбции сферической наночастицы с радиусом r_p , равная

$$E = -Ar_p/6\epsilon, \quad (7)$$

где $A \sim 10^{-13}$ – 10^{-12} эрг – постоянная Гамакера, $\epsilon = 4 \times 10^{-8}$ см – зазор между поверхностью сферической наночастицы и плоскостью. Период колебаний наночастицы с массой m оценивается с учетом (7) по формуле

$$\tau_0 = 2\pi(m\epsilon^3/Ar_p)^{1/2}. \quad (8)$$

Из приведенных формул следует, что время пребывания наночастиц на поверхности сильно зависит от их размера и температуры. Оценки показывают, что время адсорбции металлических наночастиц (принимая значение энергии связи, равное $A = 10^{-12}$ эрг) с плотностью, равной 10 г/см³, при нормальной температуре составляет малые доли секунды (для частиц радиусом $r_p = 2 \times 10^{-7}$ см время контакта $\tau = 0.036$ с, в то время как при $r_p = 5 \times 10^{-7}$ см время контакта $\tau \approx 10^{12}$ с). При высокой температуре время контакта τ на много порядков меньше. Таким образом, частицы тяжелых металлов с радиусом $r_p \approx 2$ нм могут отскакивать от металлической поверхности почти сразу после осаждения. Однако при фильтрации воздуха при нормальных условиях эти оценки не вполне применимы, так как не учитывается капиллярная конденсация в зазоре между частицей и поверхностью. Также занижено время контакта при высокой температуре, поскольку оценки получены без учета структуры поверхности и ее изменения при повышении температуры, поэтому необходимы эксперименты.

Отметим, что проблема высокотемпературной фильтрации наноаэрозолей представляет интерес и в химической технологии, например, при улавливании наночастиц платины в процессе окисления аммиака на платиновом катализаторе. Как известно, в результате этой экзотермической реакции, проходящей при температуре порядка $t \sim 900^\circ\text{C}$, с поверхности платиновой сетки эмитируются частицы. Процесс эмиссии наночастиц платины аналогичен процессу эмиссии наноча-

стиц с нагретой электрическим током проволоки, что используется при создании генераторов аэрозолей. В обоих случаях спустя некоторое время нагрева поверхность проволочек становится пористой и толщина проволочек заметно увеличивается. Это более сложный процесс, чем обсуждаемый, поскольку эмиссия связана с образованием частиц, а на процесс непосредственно влияет сила термофореза от нагретой поверхности. Нас же интересует поведение уже образовавшихся наночастиц при касании поверхности волокон, и с этой целью необходимо выяснить условия, при которых наночастицы упруго отскакивают от волокон фильтра, или десорбируются спустя короткое время после осаждения. При нормальных условиях с наночастицами этого не происходит, но при высокой температуре это возможно, поскольку возрастает колебательная энергия осевших частиц. Пока не известно, изменяется ли характер взаимодействия наночастиц с твердой поверхностью при высокой температуре. В данном сообщении мы рассмотрим фильтрацию наноаэрозолей с диаметром наночастиц, равным нескольким нанометрам, через тонковолокнистый фильтр при температуре 700°C с целью обнаружения отскока или десорбции наночастиц.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Постановка задачи и требования к аэрозолям

Кроме выполнения традиционных требований при проведении работ по фильтрации, связанных со стабильной генерацией аэрозолей, в данной работе потребовалось выполнение особых требований к аэрозолям. Наночастицы должны были быть термостойкими, иметь минимальное давление паров при температуре испытаний фильтров, чтобы не изменялся их размер (чтобы не испарялись), не иметь электрических зарядов, быть негигроскопичными и химически инертными, чтобы при измерении размеров не изменялась их подвижность.

Перечисленным выше условиям удовлетворяли наноаэрозоли тяжелых тугоплавких металлов, получаемые в генераторе с микроискровым разрядом, описанном ниже. Также очень жесткие требования предъявлялись к фильтрам и их держателям, для которых первым условием было отсутствие генерации наночастиц при их нагреве. Материал фильтров должен был быть термостойким и хемостойким, фильтры не должны были содержать связующих добавок и не должны были разрушаться при нагреве. Желательно было использовать большую скорость течения аэрозоля через фильтр с тем, чтобы основная масса наночастиц осаждалась на фильтре, а не в коммуникациях. Особые требования предъявлялись к условиям измерения размеров взвешенных в воздухе

наночастиц в диапазоне менее 5 нм поточным диффузионным методом с помощью ДБ. При определении размера частиц, расход или любые параметры ДБ должны быть подобраны так, чтобы проскок наночастиц через них составлял $n/n_0 \approx 0.4$. При измеренном значении проскока в этом диапазоне средний размер наночастиц не зависит от степени их полидисперсности, если распределение по размеру соответствует логнормальному распределению [33, 34], характерному для большинства наноаэрозолей различного происхождения [19]. Но главным условием проведения этой работы явилось обеспечение полноты укрупнения наночастиц для последующего их подсчета в счетчике, причем без фона, т.е. без спонтанного образования укрупненных частиц. Нами использовался метод укрупнения наночастиц в пересыщенных парах нелетучей жидкости (дибутилфталата), позволяющий проявлять все частицы с радиусом $r_p > 1$ нм в диапазоне концентрации до $n \sim 10^4 \text{ см}^{-3}$, причем независимо от концентрации. Для регистрации укрупненных частиц использовали счетчик отдельных частиц и фотометр. Для получения наночастиц был специально сконструирован генератор, позволяющий получать частицы из разных материалов.

Генерация наночастиц и измерение их размера

При создании генератора наноаэрозолей тяжелых тугоплавких металлов основное внимание уделялось постоянству концентрации и размера наночастиц, что обеспечивалось постоянством контактов (постоянством частоты и амплитуды импульсов, контролируемых по осциллографу). Наночастицы получались в факеле I микрозаряда (рис. 1) при замыкании и размыкании электродов 3, 4 из вольфрама, молибдена, ниобия и др. металлов при разности потенциалов $V = 1-5$ В с частотой 50 Гц. В межэлектродное пространство вдувалась струя фильтрованного воздуха 2. Стабильный во времени размер частиц со средним радиусом $r_p = 2-3$ нм получался при разности потенциалов между электродами $V = 1.5-3$ В. При увеличении V возрастала концентрация, и при этом возрастал размер наночастиц. Размер получаемых наночастиц измеряли диффузионным поточным методом с помощью трубчатых ДБ разной длины, состоящих из большого количества параллельных трубочек одинакового диаметра $d = 3$ мм, и с помощью ДБ, состоящих из нескольких комплектов сеток с диаметром проволочек 30 мкм и расстоянием между осями параллельных проволочек, равным 100 мкм.

Для проведения экспериментов требовались наночастицы с минимально возможным размером, по крайней мере, с $r_p < 3$ нм, что соответствует $D > 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. Поэтому для выполнения усло-

вий экспериментов ($Re < 1$ и $Pe > 10$) при расходе наноаэрозолей порядка $10 \text{ см}^3/\text{с}$ необходимо было подобрать число и проходное сечение сеток (линейную скорость потока), а также длину трубок, так как с уменьшением размера наночастиц уменьшается точность метода из-за уменьшения числа сеток и длины трубок, в основном, из-за входных эффектов. Коэффициент диффузии частиц находили из измеренной величины их проскока через сеточные и трубчатые ДБ соответственно по формулам (4) и (5). При фиксированном расходе длина трубок и число сеток, как отмечалось выше, подбирались такими, чтобы проскок наночастиц составлял $n/n_0 \approx 0.35-0.4$. Размеры наночастиц, найденные с помощью трубчатых и сеточных ДБ, практически совпадали. Наночастицы наименьшего диаметра с концентрацией $10^3-10^4 \text{ см}^{-3}$ получались из вольфрама при $V \approx 2 \text{ В}$ ($D = 2 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, $r_p \approx 2.5 \text{ нм}$), из молибдена при $V \approx 1.5 \text{ В}$ и из ниобия при $V \approx 1.75 \text{ В}$ ($D = 3 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$, $r_p \approx 2 \text{ нм}$). Отличительной особенностью генератора является то, что из всех исследованных тугоплавких металлов образуются наночастицы практически одинакового размера в диапазоне радиусов от 2 до 4 нм. Это было установлено при постоянном расходе аэрозолей через ДБ с разным количеством сеток. Монодисперсность наночастиц сохранялась и при получении более крупных наночастиц при концентрации до 10^5 см^{-3} .

Также отметим, что образующиеся в разряде наночастицы были электронейтральными. При пропускании потока наночастиц через электрический конденсатор-осадитель изменения концентрации замечено не было. Этот сам по себе интересный и полезный результат согласуется с теорией Фукса [35] о величине стационарных зарядов на частицах столь малого размера в биполярной ионной атмосфере, которая имеет место в разряде. Он также соответствует недавним расчетам Алонсо с соавт. [36], показавшим, что доля заряженных наночастиц с размером в несколько нм, облучаемых ионизирующим излучением от радиоактивных источников, составляет около двух процентов.

Описание установки

Схема установки показана на рис. 2. Фильтрованный воздух из компрессора поступает в генератор наночастиц 7 с расходом 1–2 л/мин, откуда поток наночастиц пропускается через электростатический осадитель 8 между металлическими пластинами, на которых создается разность потенциалов, в котором должны осесть заряженные частицы, и затем через разбавитель 9 проходит в диффузионные батареи 10. Далее поток наноаэрозоля поступает в кварцевые трубки 1, в одной

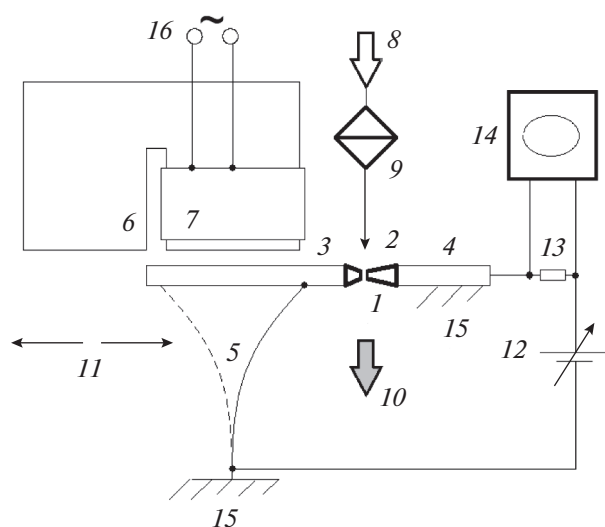


Рис. 1. Схема генератора наночастиц: 1 – наконечники из тугоплавких металлов, 2 – капилляр для подвода воздуха, 3 – подвижный электрод, 4 – неподвижный электрод, 5 – гибкий держатель электрода, 6 – магнитопровод, 7 – сетевая обмотка, 8 – подача воздуха, 9 – фильтр, 10 – магистраль отвода наночастиц, 11 – направления движения электрода, 12 – источник регулируемого тока, 13 – резистор, 14 – осциллограф, 15 – крепления электродов, 16 – источник переменного тока (220 В, 50 Гц).

из которых помещен кварцевый фильтр 2, и затем – в измерительную часть установки. В конденсационном укрупнителе 12 поток аэрозоля смешивается с нагретой до 100°C струей паров дибутилфталата в смесителе, где на содержащихся в потоке наночастицах происходит конденсация его паров. Из смесителя поток укрупненных частиц направляется через разбавитель 14 в счетчик 15 или сразу в фотометр 13, который используется для корректировки разбавления. Для выяснения размеров наночастиц на случай их десорбции в системе установлены ДБ 11. С помощью кранов 5 поток через фильтр 2 переключается в прямом и обратном направлениях. В прямом направлении (отмечено темными стрелками) наночастицы из потока осаждаются в лобовом слое волокон. В обратном направлении (светлые стрелки) пропускается фильтрованный поток воздуха. Перепад давления на фильтре контролируется дифманометром 4. Расходомеры, термометры и вспомогательное оборудование на схеме не показаны.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ВЫВОДЫ

Измерение эффективности улавливания наночастиц

Основные измерения проводились с наноаэрозолями, получаемыми из вольфрама, молибдена и ниобия, диаметр частиц в которых был меньше 5 нм, при постоянном расходе $Q =$

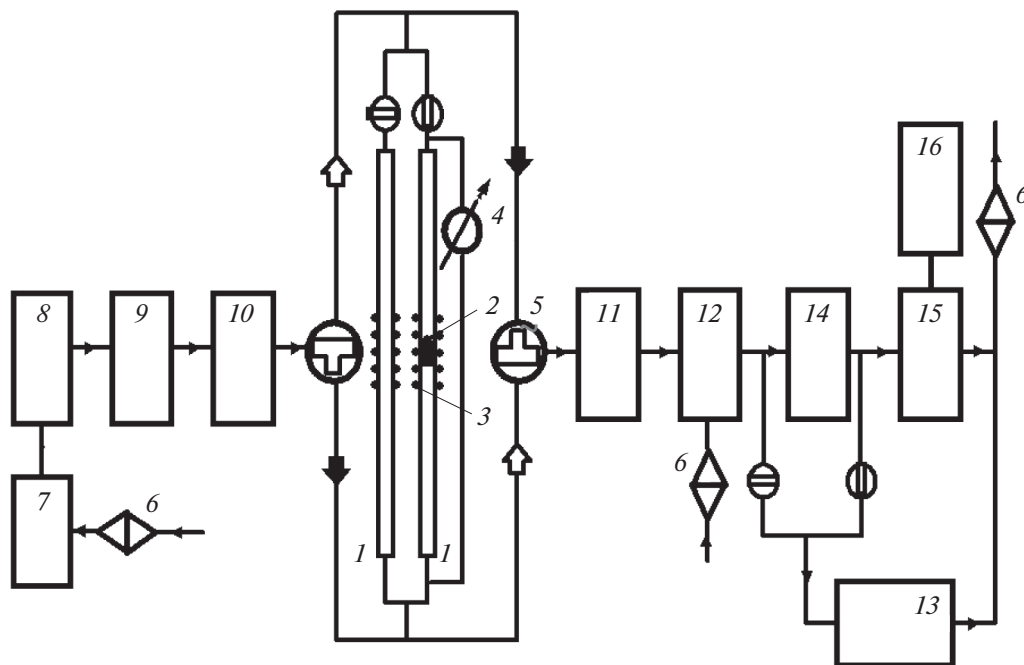


Рис. 2. Схема установки: 1 – кварцевые трубки, 2 – кварцевый фильтр, 3 – печи, 4 – дифманометр, 5 – переключатели направления потока, 6 – НЕРА-фильтры, 7 – генератор наночастиц, 8 – электроосадитель (конденсатор), 9 – разбавитель, 10, 11 – ДБ, 12 – конденсационный укупнитель частиц, 13 – фотометр, 14 – разбавитель, 15 – спектрометр частиц, 16 – компьютер.

$= 10 \text{ см}^3/\text{с}$. В качестве фильтродержателя использовалась кварцевая трубка длиной 50 см и внутренним диаметром 6.5 мм, с поверхности которой при нагреве до 800°C наночастицы не выделялись даже в начальный момент. Заметим, что промывка трубок загрязняла их поверхность, вследствие чего при нагревании регистрировались частицы (чувствительность метода детектирования частиц составляет 10^{-20} г для веществ с плотностью $\rho =$

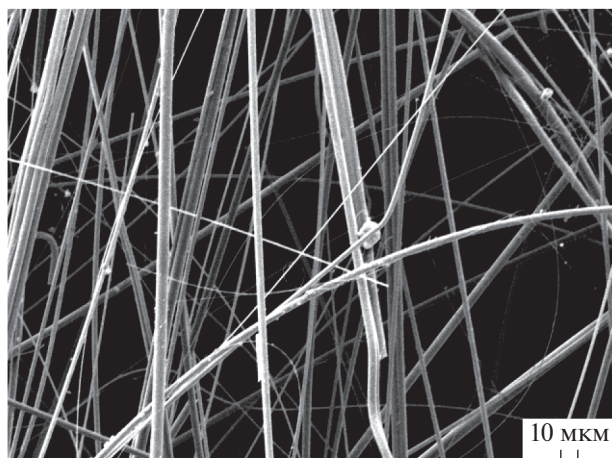


Рис. 3. Микрофотография фильтра из кварцевых волокон (масштабная метка – 1 мкм).

$= 1 \text{ г}/\text{см}^3$). В качестве фильтра 2 (рис. 3) использовалась кварцевая вата со средним радиусом волокон $a \approx 1 \text{ мкм}$. Толщина фильтра составляла примерно 4 мм. Перепад давления при указанном расходе составлял около 20 мм вод. ст., что по теоретическим оценкам при нормальной температуре соответствовало эффективности улавливания столь мелких частиц, равной нескольким десятичным порядкам. Однако, как и ожидалось, при пропускании аэрозолей вольфрама и других металлов через трубку с фильтром приборы не регистрировали проскок наночастиц ни при нормальной температуре, ни при нагреве до 700°C .

Чтобы исключить сомнения по поводу выбора слишком толстого и “слишком” эффективного фильтра, мы повторяли опыты с образцами фильтров меньшей толщины, которые не были “абсолютными”, для которых перепад давления составлял $\Delta p \sim 10$ мм вод. ст. Проскок наночастиц через эти образцы при нормальных условиях составлял $n/n_0 \sim 10^{-2}$ (который надежно регистрируется). При пропускании наночастиц оксидов тугоплавких металлов через такие фильтры при $t = 700^\circ\text{C}$ проскок вообще исчезал. Следовательно, при данной температуре “теплового отскока” исследуемых частиц не существует. Также не наблюдался отскок металлических частиц в аналогичных экспериментах в атмосфере гелия.

Измерение возможности десорбции наночастиц при 700°С

При изучении выдувания из фильтра очень мелких частиц поток чистого фильтрованного воздуха обычно пропускают в обратном направлении [37]. Мы воспользовались приемом обратной продувки нагретого фильтра, на который предварительно осаждали наночастицы. Осаждение наночастиц на кварцевые волокна фильтра, как и обратную продувку, проводили при одинаковой высокой температуре, равной 700°С.

На рис. 2 темными стрелками показан путь прямого потока на фильтр, где в течении примерно 2-х часов наночастицы осаждались из потока на лобовой поверхности фильтра, т.е. на волокна в первых слоях и, как отмечено в предыдущем разделе, приборы не показывали наличия частиц за фильтром. Затем поток фильтрованного воздуха пропускали в обратном направлении (показано светлыми стрелками), и было установлено, что десорбции с волокон наночастиц оксидов вольфрама и других металлов диаметром 5 нм при скорости до 100 см/с не происходит. (По-видимому, не достигалась температура, при которой возможна десорбция осевших ранее наночастиц.) Отметим, что при высокой температуре также не выдувались обратным потоком наночастицы, накопившиеся на фильтре при нормальной температуре в течении нескольких часов.

Таким образом в результате исследования процесса фильтрации металлических наноаэрозолей при температуре 700°С через фильтр из кварцевых субмикронных волокон при скорости до 100 см/с не было обнаружено ни отскока, ни десорбции наночастиц оксидов тяжелых металлов со средним радиусом $r_p > 2$ нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Затянувшаяся на несколько десятилетий дискуссия по вопросу существования “теплового отскока” хотя и не дискредитировала результаты фундаментальных исследований в области фильтрации наноаэрозолей при нормальных условиях, но ставила под сомнение возможность осуществления, например, сверхтонкой очистки горячих газов. Иногда сообщалось о возможности “теплового” отскока при высокой температуре. Однако, как показано выше, это не подтвердилось. Также наглядно продемонстрировано отсутствие при высокой температуре десорбции наночастиц (хотя десорбция должна проявиться для более мелких частиц и при более высокой температуре [32]). Таким образом, полученные результаты убеждают, что тонкая очистка газа от наночастиц при высоких температурах, до 700°С, возможна, и нет необходимости охлаждать потоки, тем более что эффективность диффузионного

осаждения возрастает с увеличением температуры [30].

Следует также отметить, что данные опыты проводились в воздухе с обычной влажностью с частицами, образовавшимися в межэлектродном пространстве при конденсации паров тяжелых металлов, т.е. с частицами, образовавшимися аналогично наночастицам, которые содержали альфа-нуклиды, и которые, как предположили в [8], явились причиной проскока радиоактивности через НЕРА-фильтры. Но поскольку мы не обнаружили ни отскока, ни десорбции наночастиц с размером, характерным для агрегатов отдачи, то и считать их аналогами агрегатов отдачи мы пока не можем. Возможно, что подобными свойствами обладают более мелкие частицы и, следовательно, проблема остается актуальной, особенно, после недавнего сообщения о том, что агрегаты отдачи – наночастицы плутония, образующиеся в результате альфа-распада вблизи внешней поверхности материалов, бидисперсны и их диаметры равны $2r_p = 1$ нм и $2r_p = 10$ нм [38]. (По результатам прежних исследований диаметры варьируют в пределах $2r_p = 10-20$ нм [12, 39].) Поэтому необходимы дальнейшие исследования эффективности прилипания при высокой температуре наночастиц с диаметром $2r_p \approx 1$ нм, и, кроме того, необходимы исследования непосредственно с альфа-радиоактивными наночастицами. Для этого, прежде всего, надо найти способ регистрации агрегатов отдачи во взвешенном состоянии, поскольку обычные спиртовые счетчики их не “видят”, т.е. не регистрируют, так как они не являются ядрами конденсации для паров спирта. Вполне вероятно, что отсутствие конденсации паров спирта на наночастицах оксида плутония [11] и отсутствие их прилипания (или избирательное прилипание) к волокнам фильтра есть проявление неизвестных нам пока свойств “агрегатов отдачи”.

В заключение отметим, что исследование осаждения субнанометровых аэрозольных частиц представляет не только академический интерес. Полученные результаты важны для расчета высокотемпературных фильтров и могут оказаться полезными для принятия мер по предотвращению аномального проскока “агрегатов отдачи” через фильтры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 115 от 30.01.2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kirsch A.A., Stechkina I.B.* Theory of Aerosol Filtration with Fibrous Filters, in *Fundamentals of Aerosol Science*, Ch. 5 / Ed. by Shaw D.T., N.Y.: Wiley-Interscience, 1978. P. 165.
2. *Wang H., Kasper G.* // *J. Aerosol Sci.* 1991. V. 22. P. 31.
3. *Brown R.C.* Air Filtration. Oxford: Pergamon Press, 1993.
4. *Davies C.N.* Air Filtration. N.Y.: Academic Press, 1973.
5. *Chernyakov A.L., Kirsch A.A., Kirsch V.A.* // *Phys. Rev. E.* 2011. V. 83. 056303.
6. *Otani Y., Eryu K., Furuuchi M., Tajima N., Tekasakul P.* // *Aerosol Air Qual. Res.* 2007. V. 7. P. 343.
7. *Кирш А.А., Александров П.А., Кирш В.А.* О некоторых особенностях фильтрации воздуха на предприятиях с ядерными технологиями // 6-е Петряновские чтения, Москва, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 19–21 июня 2007, Тезисы докладов. С. 131.
8. *Кирш А.А., Александров П.А., Кирш В.А.* // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 98.
9. *Натансон Г.Л.* // *Успехи химии.* 1956. Т. 25. С. 1429.
10. *Frigerio N.A., Stowe R.S.* // *Proceedings "Seminar on high efficiency aerosol filtration in the nuclear industry"*, Palais des Congres, Aix-en-Provence, 22–25 November, 1976. P. 457.
11. *Li Z.-M., Su Y.-Y., Ren X.-J., Xu J., Zhou G.-Q., Zhai L.-H., Liu L.-B., Wei G.-Y., Huang N.-B.* // *Aerosol Sci. Technol.* 2011. V. 45. P. 1199.
12. *Icenhour A.S.* Transport of radioactive material by alpha recoil. Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL/TM-2005/22, May 2005.
13. *Wang C., Otani Y.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 517.
14. *Wang H.* // *Aerosol Sci. Technol.* 1996. V. 24. P. 129.
15. *Mouret G., Chazelet S., Thomas D., Bemer D.* // *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 78. P. 125.
16. *Givehchi R., Tan Z.* // *Aerosol Air Qual. Res.* 2014. V. 14. P. 45.
17. *Кирш А.А., Фукс Н.А.* // *Коллоид. журн.* 1968. Т. 30. С. 836.
18. *Cheng Y.S., Yeh H.C.* // *J. Aerosol Sci.* 1980. V. 11. P. 313.
19. *Fuchs N.A.* Mechanics of Aerosols. Oxford: Pergamon Press, 1964.
20. *Ichitsubo H., Hashimoto T., Alonso M., Kousaka Y.* // *Aerosol Sci. Technol.* 1996. V. 24. P. 119.
21. *Otani Y., Cho S.J., Eri H.* // *Proc. 12th ISCC*, Yokohama, Japan, 1994, P. 21.
22. *Черняков А.Л., Кирш А.А., Ролдугин В.И., Стечкина И.Б.* // *Коллоид. журн.* 2000. Т. 62. С. 547.
23. *Кирш В.А., Кирш А.А.* // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72. С. 486.
24. *Gormley P., Kennedy M.* // *Proc. Roy. Irish Acad.* 1949. V. 52A. P. 163.
25. *Kim C.S., Okuyama K., Fernandez de la Mora J.* // *Aerosol Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 803.
26. *Кирш А.А., Хмелевский В.О., Будыка А.К., Кирш В.А.* // *ТОХТ.* 2011. Т. 45. С. 702.
27. *Kim C.S., Bao L., Okuyama K., Shimada M., Niinuta H.* // *J. Nanopart. Res.* 2006. V. 8. P. 215.
28. *Кирш В.А.* // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. С. 466.
29. *Sato S., Chen D.R., Pui D.Y.H.* // *Aerosol Air Qual. Res.* 2007. V. 7. P. 278.
30. *Кирш А.А., Стечкина И.Б., Чечуев П.В.* // *ТОХТ.* 1988. Т. 2. С. 522.
31. *Kirsch A.A., Chechuev P.V.* // *Proc. AAAR Annual Meeting*, Philadelphia, Pennsylvania. Abstract Book, 1990. P. 190.
32. *Черняков А.Л.* // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. С. 655.
33. *Fuchs N.A., Stechkina I.B., Starosselskii V.I.* // *Brit. J. Appl. Phys.* 1962. V. 13. P. 280.
34. *Стечкина И.Б., Кирш А.А.* // *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75. С. 538.
35. *Fuchs N.A.* // *Geofis. Pura Appl.* 1963. V. 56. P. 185.
36. *Alonso M., Hernandez-Cierra A., Alguacil F.J.* // *J. Phys. A: Math. Gen.* 2002. V. 35. P. 6271.
37. *Yamada Y., Koizumi A., Miyamoto K.* // *Radiat. Prot. Dosim.* 1999. V. 82. P. 25.
38. *Cheng Y.-S., Holmes T.D., George T.G., Marlow W.H.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2005. V. 234. P. 219.
39. *Coombs M.A., Cuddihy R.G.* // *J. Aerosol Sci.* 1983. V. 14. P. 75.