

SBORNÍK ČESKÉ AEROSOLOVÉ KONFERENCE

15.11.2005, Praha

Technologické centrum AV

caas

OBSAH

J. Smolík: Úvod	5
N. Številová, I. Šenitková: Kvantifikácia Výskytu PM ₁₀ vo vnútornom prostredí budov	7
J. Smolík, J. Schwarz, V. Ždímal, P. Dohányosová: Charakterizace aerosolů ve vnitřním prostředí	11
A. Hruška, P. Dohányosová, J. Hemerka, J. Smolík: Depozice aerosolů ve vnitřním prostředí	15
J. Schwarz, J. Smolík, J. Hovorka, M. Civiš: Srovnání velikostních distribucí atmosférických aerosolů na pozadových stanicích v centru a na severozápadním předměstí Prahy	19
J. Fišák, P. Chaloupecký, D. Fottová: Koncentrace znečišťujících látek ve vodě z mlh v Kopistech (1999 – 2004)	23
P. Moravec, J. Smolík, V. V. Levdansky, H. Keskinen, J. M. Mäkelä: Production of composite ZrO ₂ -SiO ₂ fine particles by thermal decomposition of zirconium tetra- <i>tert</i> -butoxide and tetraethyl orthosilicate in an externally heated tube reactor	27
J. Hovorka, D. Thimmaiah, M. Civiš: Velikostní distribuce submikronových částic aerosolu ve spalinách kotle na zemní plyn	31
Z. Kožíšek, P. Demo, A. M. Sveshnikov: Homogeneous nucleation rate in a closed system at various initial conditions	33
M. Kolovratník, J. Hrubý, V. Ždímal: Aerosoly v parních turbínách?	37
P. Krejčí: Model of droplet growth in mixture of nonane, methane and supersaturated carbon dioxide	43
V. Ždímal, D. Brus: Vliv nosného plynu na kinetiku homogenní nukleace. Experimenty v přesycených parách 1-propanolu v heliu	47

Vážené kolegyně, vážení kolegové,

Abychom neporušili tradici, koná se v pořadí již šestá konference České aerosolové společnosti (pokud uvažujeme konference s odborným programem) opět v listopadu. Ohlédneme-li se za letošním rokem, uspořádala společnost dvě přednášky zahraničních vědců a třináct členů společnosti (z celkem šestnácti účastníků z České republiky) se účastnilo Evropské aerosolové konference EAC2005 v Gentu s šestnácti příspěvky. S nově přihlášenými má společnost k dnešnímu dni 48 členů. Ve srovnání s rokem 2003, kdy byla Česká aerosolová společnost nejmenší ze všech společností sdružených v Radě vědeckých společností, je to nárůst prakticky o třicet procent. Lze proto právem konstatovat, že zájem o aerosolovou problematiku roste. Tomu nasvědčuje i skutečnost, že expozice „Aerosoly kolem nás“, pořádaná v Praze v rámci projektu „Věda v ulicích“, patřila k nejnavštěvovanějším.

Tradiční je i program konference, kdy dopolední část je věnována obecné problematice aerosolů a odpolední část nukleaci. Úvodní přednášky se týkají chování aerosolů ve vnitřním prostředí, složení atmosférických aerosolů, přípravě kompozitních nanočástic a emisím aerosolů ze spalování zemního plynu. Druhá část programu konference je věnována tvorbě a chování aerosolů v kondenzačních procesech, a to zejména homogenní nukleaci v uzavřeném systému, tvorbě aerosolů v parních turbinách, růstu kapek ve vícesložkové plynné směsi a vlivu nosného plynu na nukleaci v parní fázi.

Bohužel se nepodařilo založit další tradici, a to sponzorování konference a činnosti společnosti sponzory aktivními v oblasti aerosolové techniky a výzkumu. Snad se to podaří příště.

Praha 1. 11. 2005

Jiří Smolík
předseda ČAS

KVANTIFIKÁCIA VÝSKYTU PM_{10} VO VNÚTORNOM PROSTREDÍ BUDOV

N. ŠTEVULOVÁ¹, I. ŠENITKOVÁ¹

¹Katedra environmentalistiky, Stavebná fakulta Technickej univerzity v Košiciach,
Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovenská republika

ÚVOD

Tuhé častice patria k najzávažnejším škodlivinám vo vnútornom prostredí budov. Ich úroveň koncentrácií v pobytových priestoroch budov je ovplyvňovaný celým radom faktorov. Miera výskytu tuhých častíc vo vnútornom prostredí budov závisí od celkového znečistenia vonkajšieho vzduchu a existencie vnútorných zdrojov znečistenia. Tuhé častice z vonkajšieho prostredia sa líšia rozmerom, povahou, zložením a ich výskyt závisí od charakteru vonkajšieho znečistenia. K dominantným vnútorným zdrojom tuhých častíc v budovách patria stavebné materiály, stavebné konštrukcie a proces užívania vnútorného priestoru. Stavebné materiály a činnosť človeka môžeme zaradiť k primárnym zdrojom, kedy dochádza k vzniku alebo priamemu uvoľňovaniu sa tuhých častíc do vzduchu. Sústavy techniky prostredia budov a užívateľský režim pobytových priestorov sú považované za sekundárne zdroje znečistenia. Drsnosť a poréznosť povrchov stavebných konštrukcií, zariadení a bytových textílií rôznou mierou prispievajú k sekundárnemu znečisteniu vzduchu tuhými časticami v pobytových priestoroch.

V našich predchádzajúcich prácach (Številová, 2000; Šenitková a Številová, 2001) sme ukázali, že koncentrácie tuhých častíc vo vnútornom prostredí budov dosahuje vyššie hodnoty ako vo vonkajšom prostredí. Koefficienty koncentrácií torakálnej frakcie tuhých častíc PM_{10} vo vnútornom (I-indoor) a vonkajšom prostredí (O-outdoor) (I/O) dosahujú hodnoty 1,25 až 2,5 (Eštoková a Številová, 2003). Fyzikálnochemickú charakterizáciu odobratých PM_{10} z pobytových priestorov sme publikovali v prácach (Številová a kol., 2003; Eštoková a Številová, 2003 a 2004).

Táto práca zhŕňa výsledky experimentálneho štúdia kvantifikácie výskytu tuhých častíc PM_{10} vo vybraných bytových a nebytových budovách za bežných prevádzkových podmienok podľa STN EN 12341. Výskyt PM_{10} sa hodnotil vo väzbe na znečistenie vonkajšieho prostredia tuhými časticami, posúdil sa sezónny vplyv a vplyv podlažia.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vplyv znečistenia vonkajšieho vzduchu PM_{10} bol sledovaný v bytových budovách (A) a v budovách pre školstvo (B1) v prechodnom období, aby sa v čo najväčšej miere vylúčil sezónny vplyv. Pre meranie bol uskutočnený cielený výber budov v mestskej a vidieckej oblasti. Výskyt PM_{10} v bytových budovách sa sledoval v miestnostiach s rovnakou dispozíciou, situovaných na rovnakom podlaží v čase bežného užívateľského režimu. Koncentrácie PM_{10} v budovách pre školstvo (základné a stredné školy) boli sledované v klasických triedach v čase bežnej prevádzky školského zariadenia. Koncentrácia PM_{10} vo vonkajšom vzduchu sa pohybovala v rozsahu 118,6 až 145,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ v mestskej oblasti a 68,4 až 89,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vo vidieckej oblasti. Z porovnania hodnôt koncentrácií PM_{10} v bytových budovách a budovách pre školstvo v tabuľke 1 vyplýva, že výraznejšie vplyvy znečistenia vnútorného vzduchu tuhými časticami PM_{10} sa prejavujú v budovách

situovaných v mestskej a priemyselnej oblasti. Zatiaľ čo priemerné hodnoty koncentrácií PM₁₀ v sledovaných budovách v menej znečistenom prostredí vidieka a okrajových obytných častiach miest boli v zmysle vyhlášky MZ SR č. 326/2002 Z.z. na hranici limitných hodnôt (50 µg/m³), v mestskej a priemyselnej oblasti prekračovali zistené priemerné koncentrácií limitnú hodnotu až dvojnásobne (budovy pre školstvo).

Tabuľka 1 Hmotnostná koncentrácia PM₁₀ v bytových budovách a v budovách pre školstvo v rôzne znečistenom vonkajšom prostredí

	Hmotnostná koncentrácia PM ₁₀ [µg/m ³]					
	Priemerná		Minimálna		Maximálna	
	Bytové budovy	Budovy pre školstvo	Bytové budovy	Budovy pre školstvo	Bytové budovy	Budovy pre školstvo
Mestská oblasť	68,6	106,8	28,9	78,6	97,2	133,5
Vidiecká oblasť	50,7	56,2	14,2	25,6	155,3	89,4

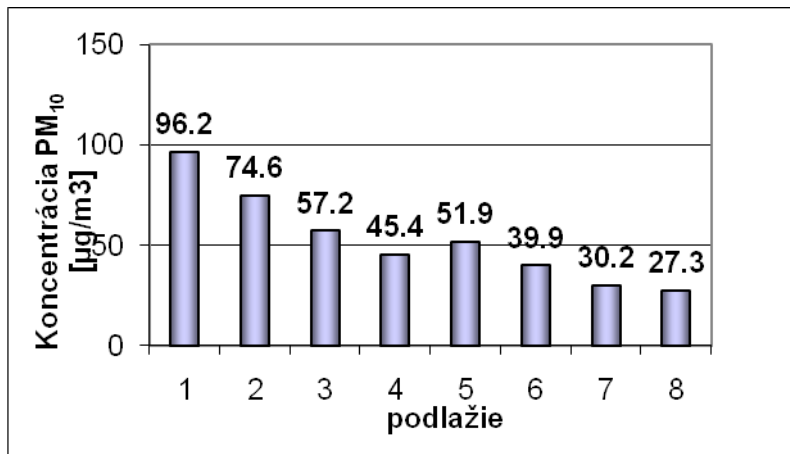
Sledovanie **sezónnych vplyvov** na koncentráciu PM₁₀ vo vybraných bytových budovách (A) v zimnom a letnom období (situované v približne porovnateľných podmienkach úrovne znečistenia vonkajšieho vzduchu tuhými časticami; sledované miesta situované na rovnakom podlaží budovy s rovnakou orientáciou k svetovým stranám) ukázalo (tabuľka 2), že vyššie zaťaženie vnútorných priestorov bytových budov časticami PM₁₀ bolo zistené v letnom období. Z posúdenia jednotlivých miestností vyplýva, že spálne, ktoré sú charakteristické menšou intenzitou prevádzkového režimu počas dňa, vykazujú najmenší výskyt tuhých častíc. Výrazné nadlimitné hodnoty boli zaznamenané v kuchyniach a obývacích izbách v letnom období. Kým priemerné 24-hodinové hmotnostné koncentrácie v zimnom období nadobúdali hodnoty blízke hranici limitu, v letnom období koncentrácie PM₁₀ v bytových budovách prekračovali vyhláškou stanovenú limitnú hodnotu (50 µg/m³).

Tabuľka 2 Kvantifikácia výskytu PM₁₀ v pobytových priestoroch bytových budov

Miestnosť	Hmotnostná koncentrácia PM ₁₀ [µg/m ³]			
	Priemerná		Minimálna	Maximálna
	Zima	Leto		
Kuchyňa	61,9	87,9	42,6	94,5
Izba bez fajčenia	58,5	-	40,3	73,2
Izba s fajčením	-	96,7	53,5	132,6
Spálňa	43,2	54,2	38,7	65,6
Priemerný výskyt tuhých častíc	54,5	79,6	43,7	91,4

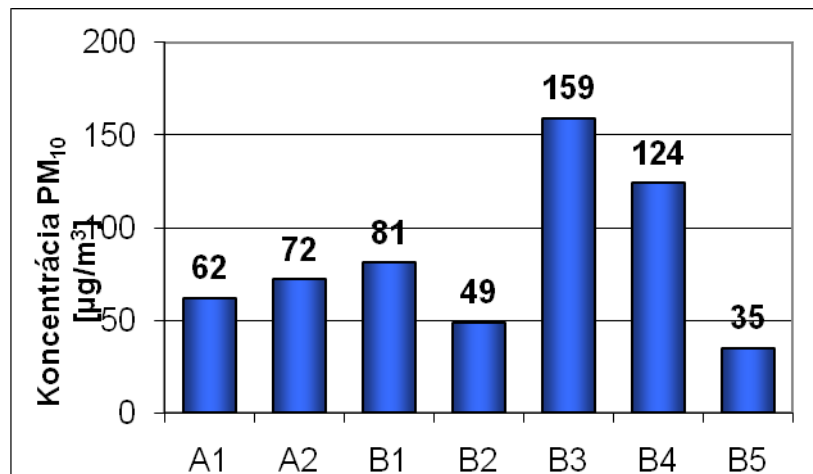
Vplyv podlažia na kvantifikáciu výskytu tuhých častíc PM₁₀ sme sledovali v pobytových priestoroch 8-podlažných bytových domov situovaných v mestskej oblasti. Namerané hodnoty

koncentrácií sa pohybovali od 19,3 do 122,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Hodnoty priemerných hmotnostných koncentrácií v závislosti od podlažia sú znázornené na obrázku 1. Z porovnania priemerných hodnôt na obrázku 1 vyplýva, že koncentrácie tuhých častíc PM_{10} v sledovaných pobytových priestoroch klesajú so stúpajúcim podlažím. Najvyššia priemerná hodnota PM_{10} (96,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) bola dosiahnutá na 1.podlaží, najnižšia hodnota koncentrácie (27,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) bola na 8.podlaží bytových domov. Najvyššia prípustná hodnota (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) bola prekročená na prvých dvoch podlažiach bytových budov.



Obrázok 1 Priemerné koncentrácie PM_{10} v bytových domoch v závislosti na podlaží

Meranie koncentrácií PM_{10} vo vnútornom prostredí bytových (A1-rodinné domy, A2-bytové domy) nebytových budov (B1-budovy pre školstvo; B2-budovy pre administratívu; B3-budovy pre obchod a služby; B4-budovy pre kultúru a verejnú zábavu; B5-nemocnice, zdravotnícke a sociálne zariadenia) sa uskutočnilo v náhodne vybraných miestnostiach bez sledovania iných vplyvov. V kategórií budov pre kultúru a verejnú zábavu sa merania uskutočnili v priestoroch s povoleným fajčením (reštaurácie, kaviarne, bary). Všetky sledované budovy boli situované v mestskej oblasti. Priemerné koncentrácie PM_{10} v rôznych typoch pobytových priestorov bytových a nebytových, nevýrobných budov sú znázornené na obrázku 2.



Obrázok 2 Priemerné koncentrácie PM_{10} v pobytových priestoroch bytových a nebytových budov

Najvyššia priemerná 24-hodinová hmotnostná koncentrácia PM₁₀ (159 µg/m³) bola dosiahnutá v budovách pre obchod a služby. Podobne vysoké koncentrácie (124 µg/m³) boli zaznamenané aj v budovách pre kultúru a verejnú zábavu, kde záťaž vnútorných priestorov tuhými časticami je vyššia z dôvodu značného vplyvu tabakového smogu. Priemerné koncentrácie tuhých častíc vyššie ako stanovený limit boli dosiahnuté aj v budovách pre školstvo (81 µg/m³), v bytových domoch (72 µg/m³) a rodinných domoch (62 µg/m³). Na hranici limitu boli zaznamenané len koncentrácie PM₁₀ v budovách administratívy (49 µg/m³), v nemocniciach a zdravotníckych zariadeniach (35 µg/m³) nebola prekročená najvyššie prípustná koncentrácia PM₁₀.

Hodnoty výsledných priemerných koncentrácií tuhých častíc v kategórii bytových budov (67 µg/m³) a nebytových budov (90 µg/m³) poukazujú, že kvalita vnútorného vzduchu z hľadiska výskytu tuhých častíc je neprijateľná. Zistené koncentrácie vo všeobecnosti preyšujú najvyššie prípustnú hodnotu zdraviu škodlivého faktora vo vnútornom prostredí budov ustanovenú Vyhláškou MZ SR č. 326/2002 Z.z.

ZÁVER

Z výsledkov kvantifikácie frakcie tuhých častíc PM₁₀ vyplýva potreba kontroly environmentálnej bezpečnosti budov vo vzťahu k ich výskytu v priestoroch s vyššou mierou obsadenosti a v priestoroch s povoleným fajčením. Je evidentné, že okrem veľkosti, typu a účelu budovy je miera výskytu tuhých častíc závislá aj od znečistenia vonkajšieho vzduchu tuhými časticami, sezónnych vplyvov či samotného charakteru užívateľského režimu. Kvantifikácia výskytu tuhých častíc nepreukázala výrazný rozdiel v zaťažení bytových a nebytových budov.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla pri riešení projektu VEGA č. 1/352/03 a úlohy výskumu a vývoja štátneho programu PPŠP –2/2003.

LITERATÚRA

- Eštoková A., Številová N. (2003) Meteorologický časopis **6**, 41.
Eštoková A., Številová N. (2003) Chem. Listy **97**, 806.
Eštoková A., Številová N. (2004) Ochrana ovzduší **16**, 11.
Šenitková I., Številová N. (2001) in Aktuálne problémy kontaminácie životného prostredia z hľadiska toxikológie a ekotoxikológie. Beseda I. a kol. (eds.), (II. časť). Zvolen: EM Design, s.61-99. (ISBN 80-228-1091-6).
Številová N. (2000) in Aktuálne problémy kontaminácie životného prostredia z hľadiska toxikológie a ekotoxikológie. Beseda I. a kol.(eds.), (I.časť), Zvolen: TU, FEE so sídlom v Banskej Bystrici, s. 19-27. (ISBN 80-228-0980-2).
Številová N., Eštoková A., Šenitková I. (2003) in Proc. of 14th International Conference „Air Quality – Assessment and Policy at Local, Regional and Global Scales“. Šega K. (ed.), Zagreb: Croatian Air Pollution Prevention Association, p. 331-337. (ISBN 953-6609-03-7).

CHARAKTERIZACE AEROSOLŮ VE VNITŘNÍM PROSTŘEDÍ

J. SMOLÍK, J. SCHWARZ, V. ŽDÍMAL, P. DOHÁNYOSOVÁ

Laboratoř chemie a fyziky aerosolů, Ústav chemických procesů
Akademie věd České republiky, Rozvojová 135, 16502 Praha 6

ÚVOD

Z výsledků epidemiologických studií (EPA 1996a,b) vyplývá, že zvýšená koncentrace aerosolových částic obsažených ve vzduchu má negativní dopad na lidské zdraví. Ačkoliv je většina obyvatelstva vystavena působení aerosolových částic zejména ve vnitřním prostředí (domov, zaměstnání, dopravní prostředky, atd.), dosavadní výzkum, stejně jako předpisy zabývající se omezováním škodlivin v ovzduší, jsou zaměřeny především na venkovní aerosol. Předpoklad, že vzduch v budovách je pouze jakýmsi pokračováním venkovního vzduchu, není příliš oprávněný. Okolní vzduch sice skutečně snadno proniká do budov okny, dveřmi nebo ventilačními systémy, přesto se koncentrace a složení aerosolových částic uvnitř budov a venku většinou podstatně liší. Mezi příčiny patří rozdíl ve venkovní a vnitřní teplotě a vlhkosti, dále přítomnost různých zdrojů aerosolových částic uvnitř budov, jako jsou např. topení, kouření, úklid, ale i pouhá přítomnost lidí. Pro vyhodnocení skutečného vlivu aerosolových částic na zdraví osob je nezbytné prohloubit současné znalosti o faktorech ovlivňující vztah mezi venkovním a vnitřním aerosolem. V této práci jsou prezentovány výsledky početní koncentrace a chemického složení velikostně tříděného aerosolu odebíraného z venkovního i vnitřního prostředí v rámci intenzivní kampaně 16. - 28. listopadu 2002.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Měření probíhala v „návštěvním“ bytě Ústavu chemických procesů na severozápadním okraji Prahy. Součástí bytu, který během kampaně obývaly dvě osoby, byla kuchyně, ložnice, obývací pokoj a sociální zařízení. Všechny prováděné činnosti (přítomnost osob, vaření, vysávání, kouření, otevírání či zavírání oken a dveří) byly zapisovány po patnácti minutách. Činnosti, při kterých vznikaly v bytě aerosolové částice, byly provozovány v kuchyni při otevřených dveřích nebo v obývacím pokoji se zavřenými dveřmi. Po celou dobu kampaně byla měřena velikostní distribuce početní koncentrace pomocí tří on-line přístrojů firmy TSI (SMPS modely 3934C a 3936N25; APS model 3321) venku, v obývacím pokoji i v kuchyni. Tato sestava umožňovala měřit koncentrace částic o velikosti 3 nm – 20 μm v rozsahu cca $10\text{-}10^8$ částic/ cm^3 . Venkovní a vnitřní koncentrace byly měřeny vždy stejnými přístroji, přičemž vzorky z jednotlivých stanovišť byly střídavě odebrány přes elektricky ovládané trojcestné ventily. Během kampaně bylo ve vybrané dny odebráno sedm párů (venku i uvnitř) dvacetičtyřhodinových vzorků dvěma nízkotlakými kaskádními impaktory BLPI 25/0,018/2 s hlavicí PM_{15} , které separují částice do deseti velikostních frakcí o aerodynamickém průměru částic 0,025 – 10 μm . Částice byly deponovány na polykarbonátové podložky Nuclepore napuštěné Apiezonem L. Vnitřní aerosol byl odebrán v obývacím pokoji z místa vzdáleného přibližně 15m od vařiče v kuchyni. Hmotnostní koncentrace jednotlivých velikostních frakcí byly stanoveny gravimetricky. Obsah prvků (Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, S, Cl, Ni, V, Cu, Cr, Zn, Pb a Br) každé velikostní frakce u

všech vzorků byl určen pomocí PIXE. Iontová chromatografie byla použita ke stanovení obsahu iontů SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} . Vzorky ze čtyř dnů, během nichž byly v bytě prováděny specifické činnosti, byly analyzovány také INAA. Teplota, atmosférický tlak, relativní vlhkost, koncentrace ozonu a oxidů dusíku venku i uvnitř spolu s rychlostí větru byly rovněž monitorovány. Ve zvolené dny byla měřena také ventilační rychlost radonovou metodou.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Na obrázcích 1-4 jsou prezentovány výsledky pro typický den (16.11.2002) v nekuřácké domácnosti s poměrně nízkou aktivitou ve vnitřním prostředí. V bytě se v průběhu dne postupně vyskytovalo několik osob (1-5), které v 13:30 po dobu 30 minut vařily a ve 20:00 po dobu 75 minut smažily. Na obrázku 1 je ukázána časová závislost objemové koncentrace částic pro tři velikostní frakce. Vidíme, že vaření i smažení se projevilo významným nárůstem koncentrace částic ve velikostní frakci do 100nm. Po ukončení činnosti vždy následuje rychlý pokles koncentrace způsobený depozicí částic na vnitřních površích a ventilaci. Přítomnosti osob odpovídá nárůst koncentrace hrubých částic způsobený zřejmě resuspenzí hrubých částic či vlastní produkcí osob (oděrky kůže a oblečení, dýchání, kýchání, aj.). Obrázek 2 představuje velikostní distribuci hmoty pro stejné časové období jako předchozí obrázek. Na obrázku je patrné snížení a posunutí akumulačního módu k menším velikostem uvnitř oproti venkovnímu prostředí, což lze vysvětlit vypařováním vody vlivem rozdílu v teplotě (26°C uvnitř a 8°C venku) a relativní vlhkosti (26–32 % uvnitř a 80–90 % venku) (Seinfeld a Pandis 1998). Na obrázku 2 dále vidíme nárůst koncentrace hrubých částic ve vnitřním prostředí, což koresponduje s obr.1. Na obrázku 3 jsou ukázány distribuce síranových, dusičnanových a amonných iontů, což jsou hlavní anorganické složky v akumulačním módu. Významný rozdíl mezi vnitřní a venkovní koncentrací u amonných a především dusičnanových iontů je pravděpodobně způsobený rozkladem dusičnanu amonného (Seinfeld a Pandis 1998, Lunden a kol. 2002). Obrázek 4 představuje závislost hmotnostní koncentrace na velikosti částic pro prvky zemské kůry. Vidíme, že tyto prvky obsahují zejména částice větší než $1\ \mu\text{m}$.

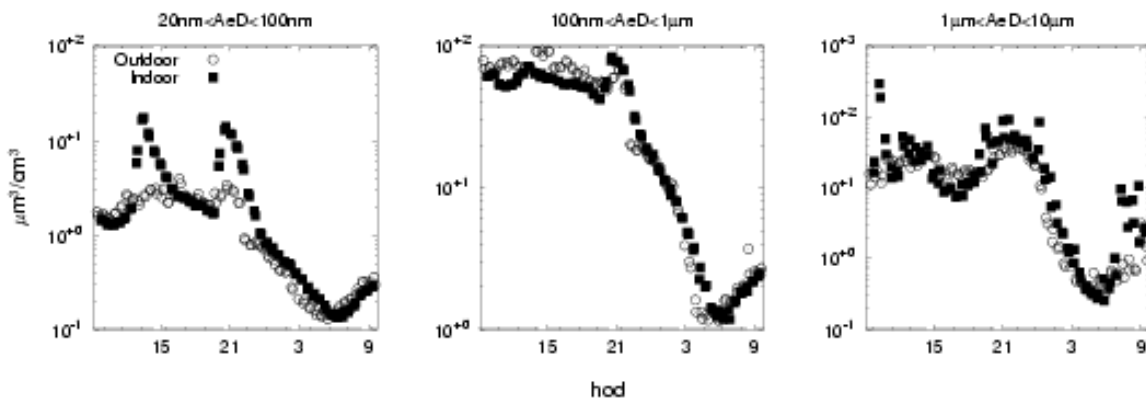
PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla provedena s podporou grantů GA ČR 101/04/1190 a 205/03/1560 a EVK4-CT-2002-00090.

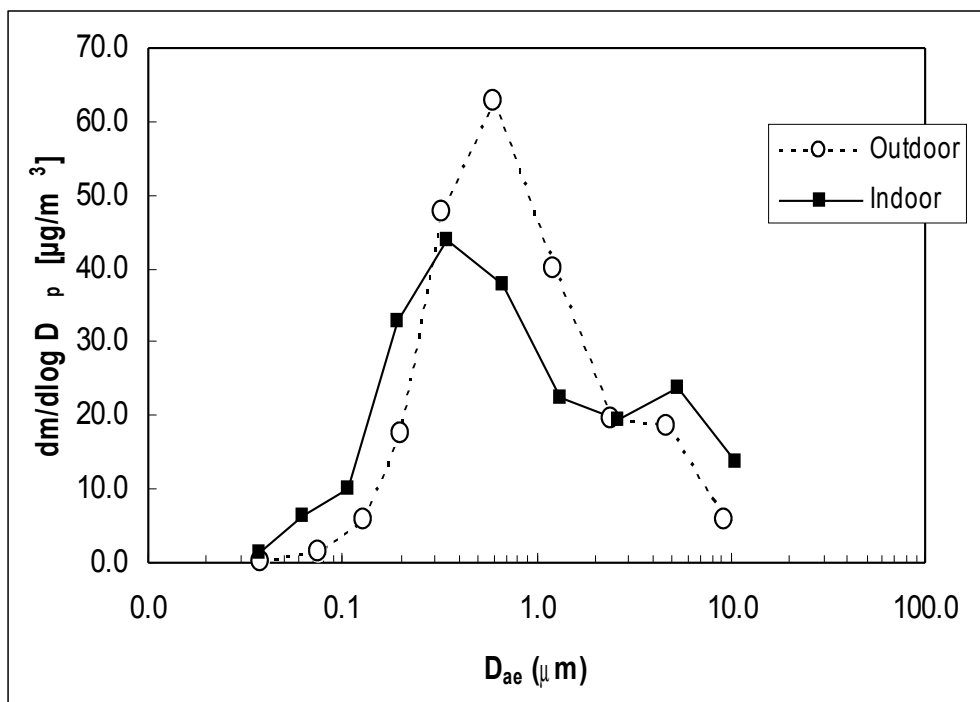
LITERATURA

- EPA (1996a): Air quality criteria for particulate matter. Technical Report, EPA/600/P-95/001aF.
EPA (1996b): Exposure factors handbook. Technical Report, EPA/600/P-95/002Ba.
Seinfeld, J.H. a Pandis, S.N. (1998): Atmospheric Chemistry and Physics, (Wiley, NY), kap. 9.
Lunden, M.M., Thatcher, T.L, Littlejohn, D., Fischer, M.L., Kirchstetter, T.W., Revzan, K.L., Sextro, R.G., Brown, N.J., Stolzenburg, M.R. a Hering, S.V. (2002): Abstr. Of the 6th IAC, Taipei, Taiwan 2002, Vol. 2, 1087-1088.

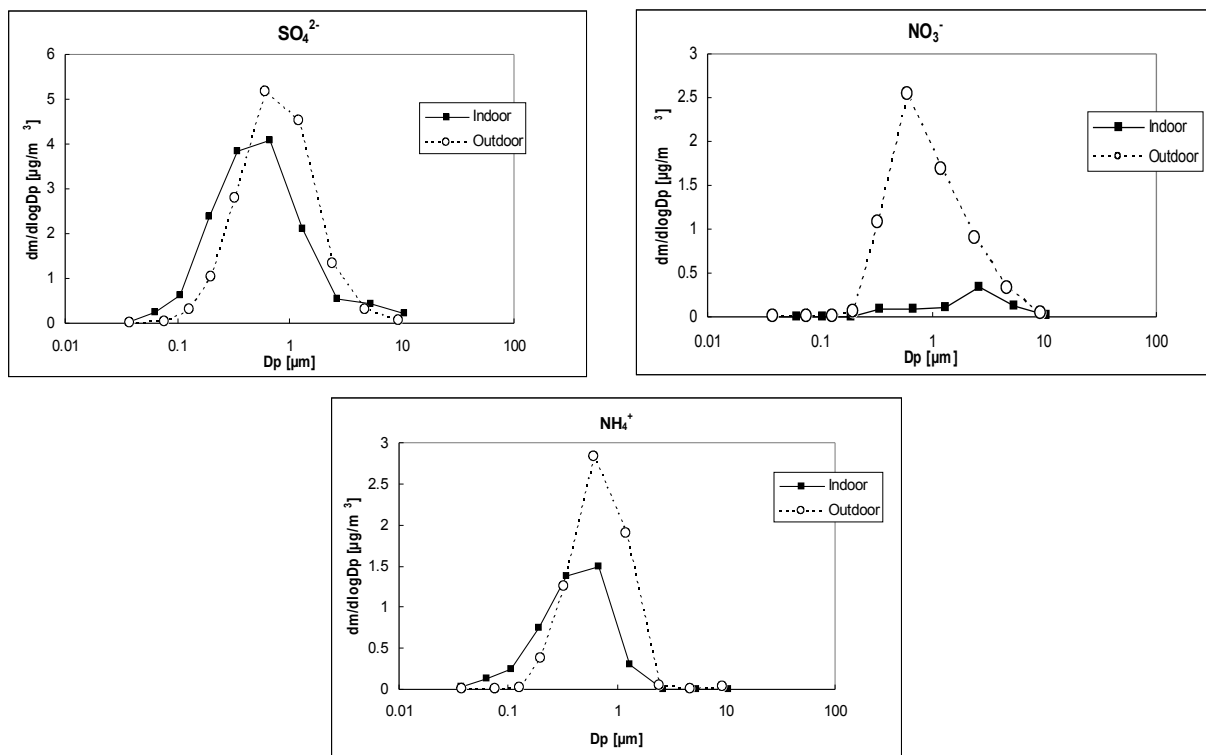
16. Listopad 2002



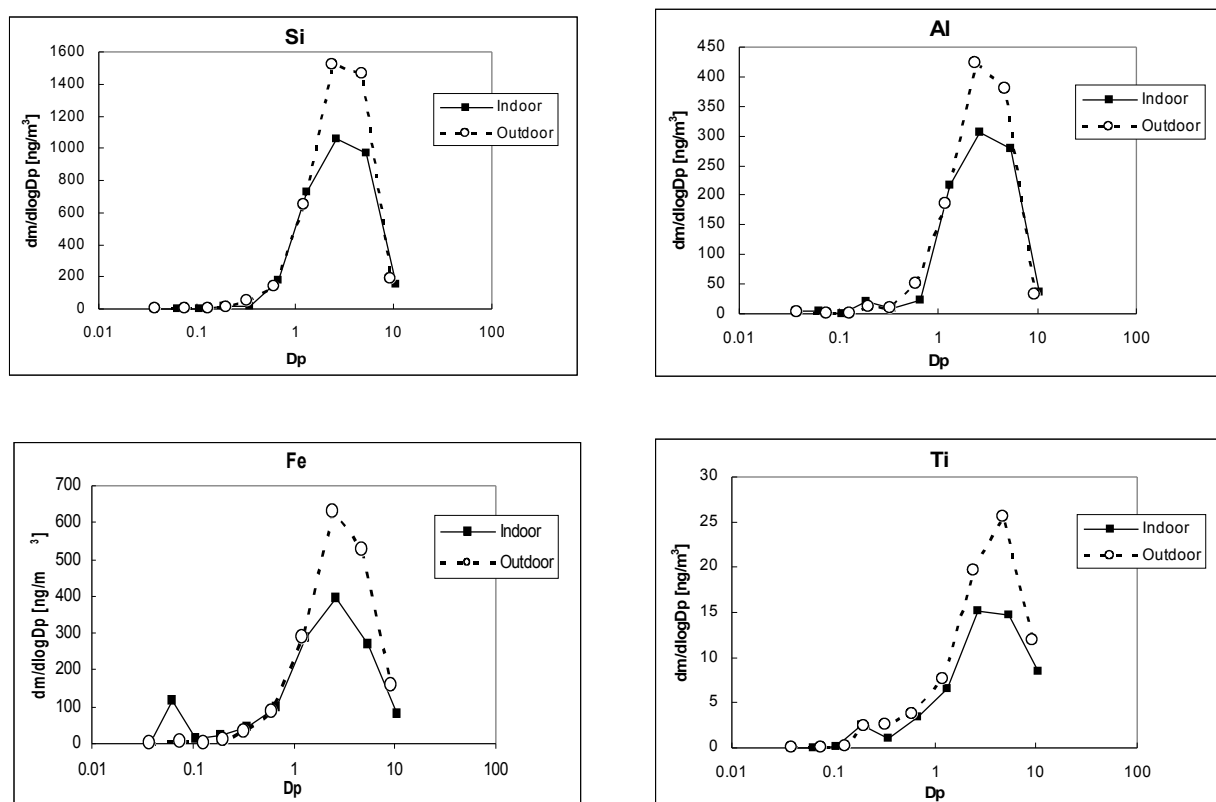
Obrázek 1. Početní koncentrace vyjádřená objemem částic tří velikostních frakcí vnitřního a venkovního aerosolu 16.11.2002



Obrázek 2. Hmotnostní koncentrace vnitřního a venkovního aerosolu 16.11.2002



Obrázek 3. Velikostní distribuce hmoty pro nejdůležitější ionty 16.11.2002



Obrázek 4. Velikostní distribuce hmoty pro prvky zemské kůry 16.11.2002

DEPOZICE AEROSOLŮ VE VNITŘNÍM PROSTŘEDÍ

A. HRUŠKA¹, P. DOHÁNYOSOVÁ², J. HEMERKA¹, J. SMOLÍK²

¹Fakulta strojní ČVUT v Praze, Ústav techniky prostředí

²Ústav chemických procesů AV ČR, Laboratoř chemie a fyziky aerosolů

ÚVOD

Znečištění vnitřního ovzduší je považováno za jednu z hlavních příčin zdravotních problémů obyvatelstva. Proto má prohlubování poznatků o chování aerosolů ve vnitřním prostředí stěžejní význam pro hodnocení vlivu aerosolů na lidské zdraví.

Jedním z nejvýznamnějších procesů ovlivňující koncentraci aerosolů ve vnitřním prostředí je depozice částic na stěnách a vnitřních površích, způsobená vlivem turbulentní a brownovské difúze a usazováním vlivem gravitace. Těmito jevy se experimentálně zabývala řada vědců, nejnověji např. Nazaroff a Cass (1989b), Byrne a kol. (1995) a Cheng (1997). První analytické vztahy pro depozice ve vnitřních prostorách odvodili Corner a Pendlebury (1951). Tyto byly dále rozšiřovány - Crump a Seinfeld (1981), Nazaroff a Cass (1989a), nejnověji Lai a Nazaroff (2000) jejichž model má jako jediné vstupní parametry geometrii prostoru a frikční rychlost. Tyto práce poukazují na další otázky v problematice aerosolů ve vnitřním prostředí, jako je např. vliv polydisperzity aerosolů, vlivy koagulace či drsnosti stěn.

Na tuto problematiku je zaměřena předkládaná práce, podpořená grantem GA ČR, řešeným ve spolupráci [Laboratoře chemie a fyziky aerosolů](#) ÚCHP AV ČR s Fakultou strojní ČVUT v Praze. Hlavním cílem projektu je experimentální studium depozice aerosolových částic a jejich porovnání s teoretickými modely (Lai a Nazaroff 2000).

EXPERIMENT

Experimenty jsou z důvodu zajištění jasně definovaných podmínek realizovány ve zkušební komoře krychlového tvaru s délkou hrany 1 m, která je složena z jednotlivě odnímatelných stěn tvořených 2mm silnými hliníkovými plechy, které jsou z důvodů minimalizace vibrací vyztuženy duralovými jekly. Homogenní koncentraci částic a požadované režimy proudění v komoře zajišťuje čtyřlístá mísící vrtule, poháněná elektromotorem s možností plynulé regulace otáček, umístěným na rámu nad komorou. Komora je vybavena porty pro dávkování a odběr aerosolů, měření tlaku a teploty a porty zajišťujícími větrání. Během experimentů jsou průběžně monitorovány teploty vzduchu vně a uvnitř komory a ve dvou bodech teploty stěn. Komora je elektricky uzemněna kvůli minimalizaci elektrického pole.

Pro přípravu aerosolových částic různých velikostí jsou používána dvě zařízení. Velké částice v rozsahu 0,5 – 8 μm jsou generovány systémem MAG 3000 (Palas), pracujícím na principu heterogenní kondenzace. Jako zdroj kondenzačních jader je používán roztok NaCl a jako vlastní hmota částic DEHS (Di-2-etylhexyl-sebakát). Malé částice v rozsahu 30 – 300 nm se generují v aerosolovém vyvíječi AGK (Palas), který taktéž používá vodní roztok NaCl s následným sušením v difúzní sušičce. Pro výrobu monodisperzních frakcí se aerosoly třídí přístrojem Differential Mobility Analyzer (TSI, USA). Vzduch používaný při experimentech se suší a filtruje (HEPA filtr). Koncentrace částic se průběžně monitorují přístroji Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, modely 3936N25 a 3934C, oba TSI, USA) a Aerodynamic Particle Sizer (APS, model 3321, TSI, USA). Kombinací těchto přístrojů je možné měřit koncentraci aerosolových částic v širokém rozsahu velikostí 3 nm až 20 μm.

Průběh experimentu – ke vstupu komory je připojen generátor částic a zapnuto míchací zařízení. Na výstupu komory je čítač částic (SMPS resp. APS), který monitoruje vnitřní koncentraci průběžně po dobu celého experimentu. Po dosažení požadované koncentrace je generátor částic odpojen a vstup přepnut na HEPA filtr, přes který prochází vzduch kompenzující vzduch odebraný čítačem částic. Výsledkem experimentů jsou naměřené poklesy koncentrací částic jednotlivých frakcí v závislosti na čase způsobené jednak výměnou vzduchu a jednak depozičními procesy. Z těchto dat se poté fitováním podle Marquardt-Levenbergova algoritmu získávají koeficienty depozičních toků β pro dané velikosti částic a podmínky experimentu podle modelu:

$$C_i(t) = C_0 \exp(-\lambda^* t)$$

$$\lambda^* = \lambda + \beta$$

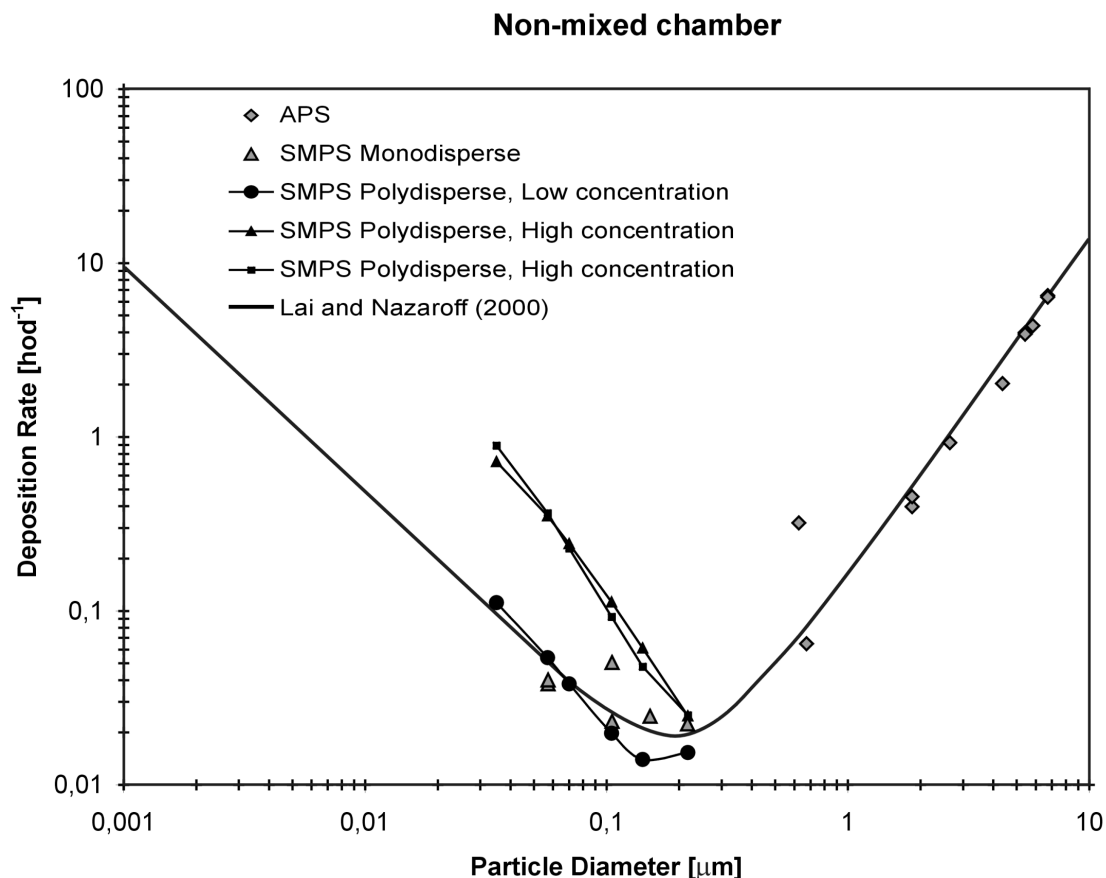
C_i	vnitřní koncentrace	# / cm ³
C_0	počáteční vnitřní koncentrace	# / cm ³
t	čas	hod
λ	intenzita větrání	hod ⁻¹
β	koeficient depozičního toku (deposition rate)	hod ⁻¹

VÝSLEDKY

Výzkum pokrývá velikou šíři experimentálních podmínek. Měření jsou prováděna jak s monodisperzním tak s polydisperzním aerosolem, při nízkých i vysokých koncentracích, při různých režimech proudění a stupni turbulence (otáčkách míchacího zařízení). Dosavadní naměřené výsledky ukazují dobrou shodu s nejnovějším teoretickým modelem Laie a Nazaroffa (2000). Zjištěné depoziční toky jsou významné pro malé a velké částice, které se odlučují vlivem turbulentní a brownovské difúze (malé částice 30 – 100 nm) a sedimentace (velké částice > 1

μm), zatímco částice střední velikosti ($0,1 - 1 \mu\text{m}$) podléhají depozičním procesům velice málo. Se zvyšující rychlostí proudění se zvyšuje depoziční tok zejména malých částic. Na Obrázku 1. je příklad výsledků získaných pro nemíchanou komoru.

V následujících fázích projektu budou experimenty ve zkušební komoře více přibližovány podmínkám ve skutečných vnitřních prostorech – bude sledován vliv infiltrace, drsnosti stěn, vlhkosti vzduchu a další.



Obrázek 1. Porovnání naměřených výsledků při různých podmínkách experimentu s modelem Laie a Nazaroffa (2000) pro nemíchanou komoru

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla provedena s podporou grantu č. 101/04/1190, uděleného Grantovou agenturou Akademie věd České Republiky v roce 2004.

LITERATURA

Byrne M. A., Goddard A. J. H., Lange C., Roed J. (1995) Stable tracer aerosol deposition measurements in a test chamber, *J. Aerosol Sci.*, **26**(4), pp. 645-653.

Cheng Y.S (1997) Wall deposition of radon progeny and particles in a spherical chamber, *Aerosol Science and Technology* **27**, pp. 131-146

Corner J., Pendlebury E.D. (1951) The coagulation and deposition of a stirred aerosol. *Proc. Phys. Soc.*, **B64**, pp. 645-654.

Crump J. G., Seinfeld J. H. (1981) Turbulent deposition and gravitational sedimentation of an aerosol in a vessel of arbitrary shape. *J. Aerosol Sci.*, **12**(5), pp. 405-451.

Lai A. C. K., Nazaroff W. W. (2000) Modelling indoor particle deposition from turbulent flow onto smooth surfaces. *J. Aerosol Sci.*, **31**(4), pp. 463-476.

Nazaroff W. W., Cass G. R. (1989b) Mass-transport aspects of pollutant removal at indoor surfaces. *Environment International*, **15**(1-6), pp. 567-584.

Nazaroff W.W., Cass G. R. (1989a) Mathematical modelling of indoor aerosol dynamics. *Environ. Science and Technology.*, **23**(2), pp. 157-166.

SROVNÁNÍ VELIKOSTNÍCH DISTRIBUCÍ ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLŮ NA POZAĎOVÝCH STANICÍCH V CENTRU A NA SEVEROZÁPADNÍM PŘEDMĚSTÍ PRAHY

J. SCHWARZ¹, J. SMOLÍK¹, J. HOVORKA², M. CIVIŠ²

¹Ústav chemických procesů AV ČR, Praha, Česká republika

²Ústav pro životní prostředí PŘF UK, Praha, Česká republika

ÚVOD

Atmosférické aerosoly jsou důležitou složkou atmosféry a to z mnoha úhlů pohledu. Zvýšený zájem, který v posledních letech vyvolávají, je způsoben zejména jejich dvěma aspekty. Prvním je vliv atmosférických aerosolů na zdraví lidí a druhým je role, kterou hrají v globální tepelné bilanci země a tedy v současnosti pozorovaném globálním oteplování. V obou těchto procesech hraje svou roli nejen jejich celková hmotnostní koncentrace v atmosféře, ale i koncentrace početní, celková velikostní distribuce a v neposlední řadě i jejich složení.

Všechny tyto aspekty byly studovány v rámci projektu "Zevrubná charakterizace atmosférického aerosolu v Praze". Projekt byl koncipován jako kombinace pravidelných současných odběrů na předměstí (Suchdol, areál ÚChP, střecha provozní haly) a v centru Prahy (střecha budovy PŘF UK, Benátská 2) s intenzivními dvou až čtyř týdenními měřicími kampaněmi. Pravidelná měření v celkové době trvání přesahující jeden rok byla tvořena paralelními 24 hodinovými odběry na filtry, které probíhaly každý třetí den. Současně byly stanovovány frakce PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁ a navíc probíhal odběr pomocí odběrového zařízení SFU, které pomocí selektivní filtrace dělí frakci PM₁₀ na hrubou a jemnou frakci. Odebrané vzorky jsou analyzovány gravimetricky a dále jsou analyzovány pomocí IC, PIXE, INAA, OC/EC, AAS, a ICP-MS.

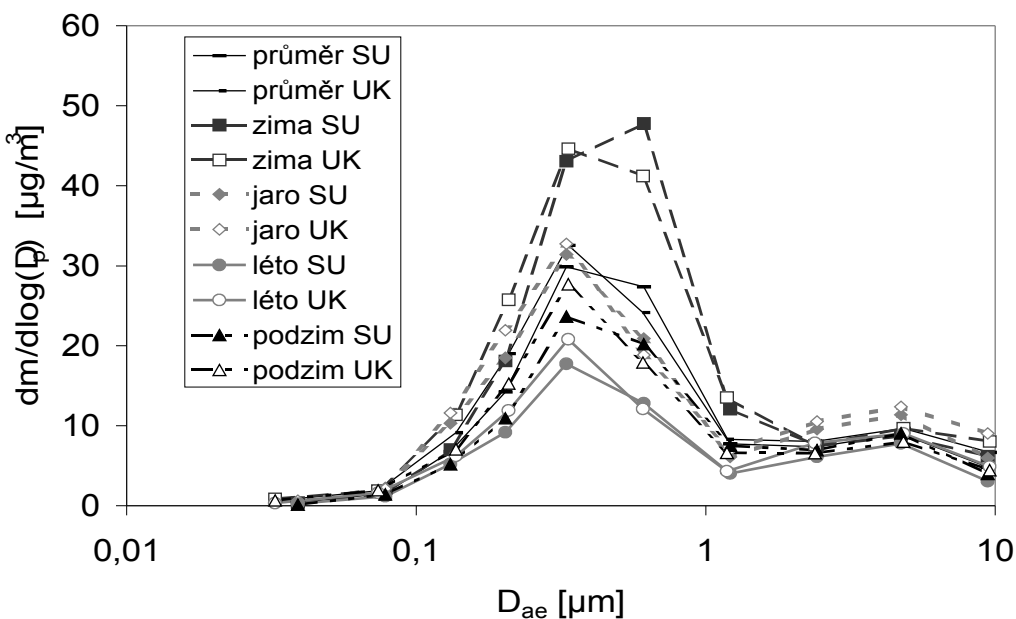
Během intenzivních kampaní probíhaly odběry každý den a přístrojové vybavení bylo doplněno na obou stanicích o Bernerův kaskádní nízkotlaký impaktor (BLPI) (Berner and Lürzer (1980)), který dělí zachycené částice do 10ti velikostních frakcí od 25 nm do 10 μm a dále o přístroje měřící on-line velikostní distribuce vážené počtem. Na obou stanicích byl umístěn elektrostatický klasifikátor SMPS (Scanning mobility particle sizer) pracující v rozsahu od 15 do 700 nm a v případě stanice v areálu ÚChP byl použit ještě druhý SMPS pro rozsah velikostí od 3 do 20 nm a dále přístroj APS (Aerodynamic particle sizer) měřící v rozsahu od 0,5 do 10 μm. Během všech měření byly získávány údaje o některých plynných polutantech (NO, NO₂, NO_x, O₃ a v případě PŘF UK také metanu a nemetanických uhlovodíků) a dále meteorologické údaje jako jsou teplota, vlhkost, tlak, celkové sluneční záření a rychlost a směr větru. Intenzivní kampaně proběhly v termínech únor 2004 (2 týdny), květen-červen 2004 (4 týdny), říjen 2004 (2 týdny), únor 2005 (2 týdny) a konec dubna 2005 (2 týdny). V tomto příspěvku budou prezentovány výsledky ze srovnání hmotnostních distribucí naměřených pomocí BLPI v ÚChP (SZ předměstí Prahy) a na střeše budovy PŘF UK v Benátské 2 v centru Prahy během všech intenzivních kampaní, které proběhly v průběhu řešení grantu.

VÝSLEDKY

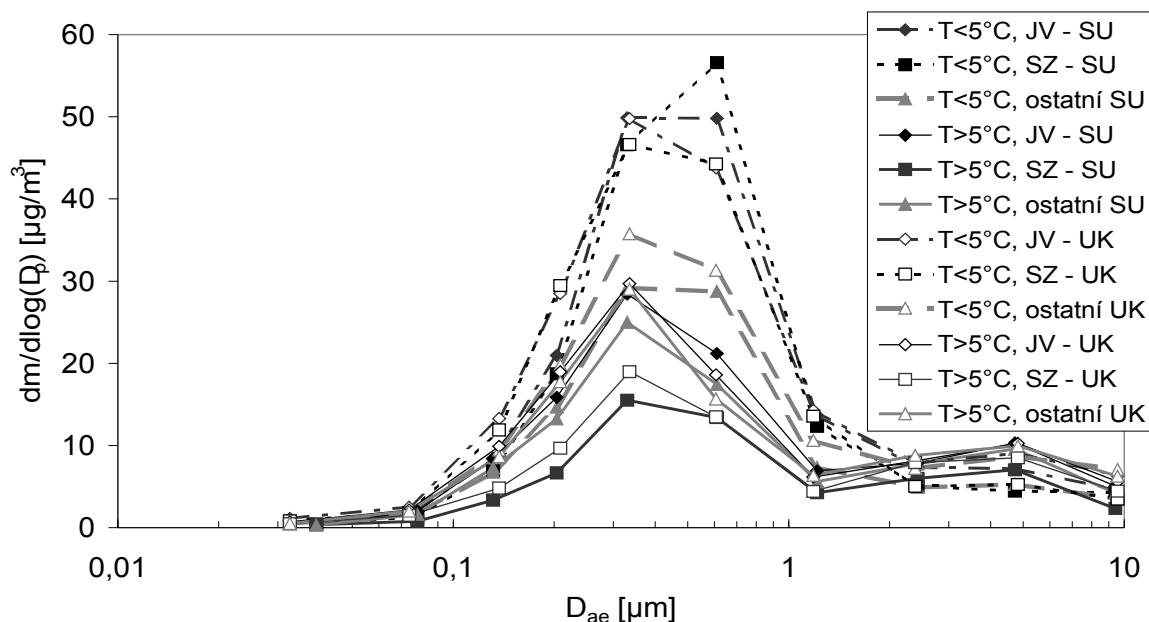
Termíny zde prezentovaných měření a průměrné teploty během jednotlivých měřicích kampaní jsou uvedeny v tabulce 1.

kampaň	začátek	konec	Počet odběrů	Průměrná teplota
Zima 2004	16.2.2004	1.3.2004	12	-0,2 °C
„Léto 2004“	21.5.2004	18.6.2004	28	15,9 °C
Podzim 2004	12.10.2004	27.10.2004	14	9,5 °C
Zima 2005	22.2.2005	7.3.2005	14	-4,8 °C
Jaro 2005	19.4.2005	2.5.2005	14	12,6 °C

Tabulka 1: Přehled měřicích kampaní.



růměrné velikostní distribuce naměřené pro jednotlivé kampaně jsou uvedeny na obrázku 1. Můžeme vidět, že celkově nejvyšší průměrné koncentrace byly naměřeny v zimě a nejnižší v létě. Dále je z obrázku vidět, že relativně největší podíl hrubé frakce na celkové koncentraci aerosolu zachyceného impaktorem byl naměřen v létě. Dále je jasně vidět, že v průměru jsou rozdíly mezi oběma stanicemi velmi malé. Obr.1: Přehled průměrných velikostních distribucí naměřených na obou stanicích pro jednotlivé sezóny



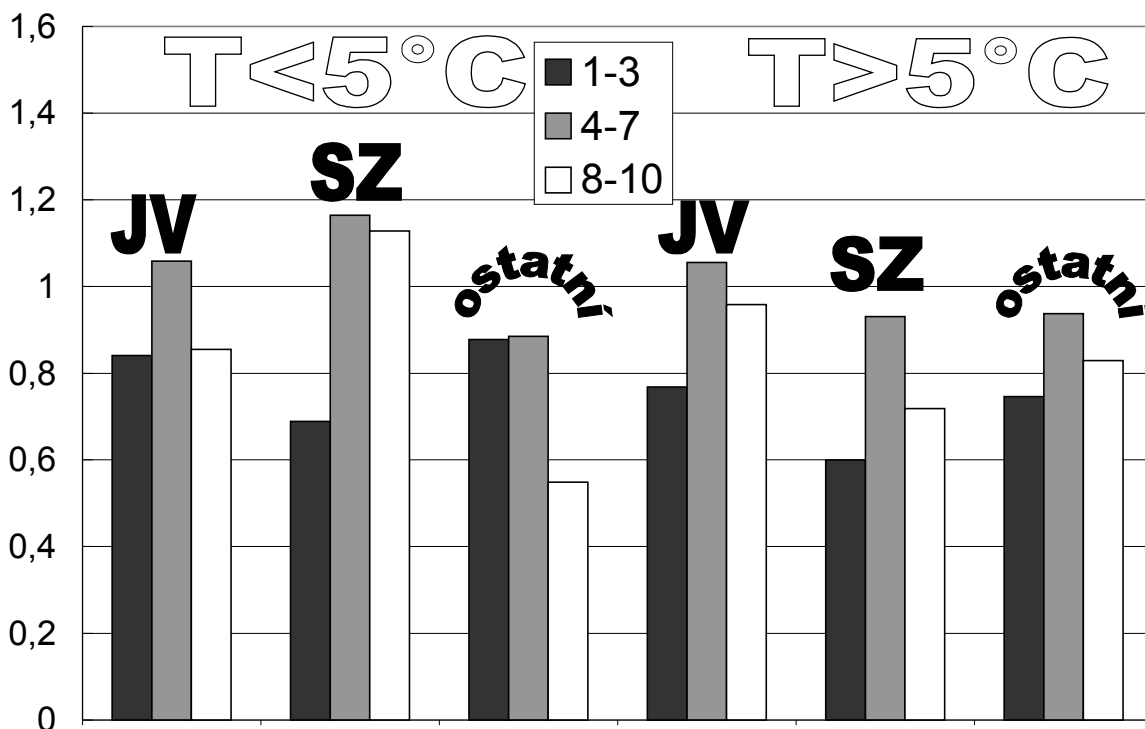
Obr. 2: Průměrné velikostní distribuce pro různé směry větru a dvě úrovně teploty.

Na obr. 2 jsou uvedeny průměrné velikostní distribuce pro dva protikladné směry větru (SZ a JV), pro které platí, že předměstská stanice v Suchdole leží z pohledu městského centra buď na návětrné (SZ) nebo závětrné (JV) straně a průměry pro sumu ostatních směrů větru. Všechny směry jsou uvedeny pro dvě úrovně teploty ($T < 5^\circ\text{C}$ a $T > 5^\circ\text{C}$). Z obrázku je vidět několik zajímavých výsledků. 1) Ačkoliv jsou směry větru hodnoceny pro stanici Suchdol a stanice PŘF UK je v centru Prahy, jsou pozorované závislosti na směru větru kvalitativně shodné pro obě stanice. 2) pro teploty vyšší než 5°C jsou pro obě stanice z pohledu obsahu aerosolů nejčistší SZ a nejzatíženější JV směry větru, zatímco 3) pro teploty nižší než 5°C je situace zcela jiná a pro Suchdol jsou SZ směry větru nejhorší a i pro PŘF UK srovnatelné se směry JV. Pro obě stanice vychází výrazně nejpříznivější ostatní směry větru, důvody budou vyžadovat podrobnější analýzu meteorologie a prostorového rozložení zdrojů. Příčina pro nejvyšší zatížení ze SZ směrů se zdá být zřejmá pro Suchdol – mohou jí být lokální topeniště, zachování stejného trendu v případě PŘF UK, ale svědčí o pravděpodobném zapojení dalších meteorologických vlivů a vzdálenějších zdrojích.

Kvantitativní srovnání aerosolů měřených na obou stanicích rozdělených podle stejných hledisek jako na obr.2 ukazuje graf na obr.3. Abychom potlačili vliv některých operačních parametrů, jako je např. teplota impaktoru při odběru, jsou zde data z impaktorů sružena do tří skupin a to patra 1-3 jako reprezentanti částic do $0,150\ \mu\text{m}$, které dále nazývám ultrajemné částice, dále patra 4-7 ($0,150- 1\ \mu\text{m}$) představující akumulární mód nebo také jemné částice a nakonec patra 8-10 ($1-10\ \mu\text{m}$) reprezentující hrubé částice.

Z obrázku je vidět, že nejmenší rozdíl mezi oběma stanicemi je pro částice akumulárního módu a to ve všech případech. Dále vidíme, že pro SZ směr větru je situace v chladném období horší na Suchole než na stanici PŘF UK. Dále je vidět, že pro hrubé částice je největší rozptyl zjištěných poměrů, což odpovídá obvykle kratší době setrvání hrubých částic v atmosféře a tedy většímu podílu lokálních zdrojů. Posledním významným poznatkem je ve všech případech nižší koncentrace ultrajemných částic v Suchdole. To odpovídá výrazně vyššímu dopravnímu zatížení

centrální Prahy a dopravě jako hlavnímu zdroji ultrajemných částic v městském ovzduší. Tomu odpovídá i jejich nejvyšší poměr pro SZ směry větrů a to jak pro chladné tak pro teplé období.



Obr.3: Poměry hlavních velikostních frakcí částic (1-3 ultrajemné, 4-7 jemné a 8-10 hrubé) mezi stanicemi v Suchdole a na střeše PřF UK, Benátská 2 pro různé směry větrů a dvě úrovně teploty

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem GA ČR č. 205/03/1560. Dále děkujeme panu doc. RNDr. Martinu Branišovi CSc. za bezplatné a ochotné zapůjčení meteorologické stanice a kolegům Ing. Josefu Kuglerovi a BSc. Ireně Ševčíkové za pečlivou práci při přípravě a provedení odběrů.

LITERATURA

Berner, A. and Lürzer, C. (1980). Mass Size Distributions of Traffic Aerosols at Vienna. *J. Phys Chem.* 84: 2079-2083

KONCENTRACE ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK VE VODĚ Z MLH V KOPISTECH (1999 – 2004)

J. FIŠÁK¹, P. CHALOUPECKÝ¹, D. FOTTOVÁ²

¹Ústav fyziky atmosféry Akademie věd České republiky, 1401 Boční II, 141 31 Praha 4

²Česká geologická služba, Klárov 3/131, 118 21 Praha 1

ÚVOD

Mokrá deponice hraje důležitou úlohu při odstraňování znečišťujících látek z atmosféry. Padající (vertikální) a usazené (nesprávně též horizontální) srážky vymývají znečišťující látky z atmosféry. Usazené srážky představují především srážky usazené z mlh, ve vyšších nadmořských výškách i nízké oblačnosti.

Usazeným srážkám je věnována významná pozornost od osmdesátých let minulého století. Vydělilo se několik oblastí výzkumu zaměřeného na mlhy: i) Výzkum zařízení pro odběr vody z mlh pro účely získání pitné (závlahové) vody nebo vzorků vody pro následnou chemickou analýzu (Daube et al., 1987; Fišák a Řezáčová, 1999; Straub et al., 2001), ii) dlouhodobý monitoring koncentrací znečišťujících látek v usazených srážkách a jejich vliv na životní prostředí (Acker et al., 2001; Elbert et al., 2000; Weathers et al., 1988), iii) studium vlivu závislostí mezi fyzikálními charakteristikami a koncentracemi chemických komponent v usazených srážkách (Arends et al., 1994; Pruppacher a Klett, 1997).

V ČR byly publikovány studie, zaměřené na dlouhodobý monitoring jako například Tesar et al., 1995, kde byla pozornost věnována koncentracím znečišťujících látek ve vzorcích vody z mlh (mlžné vody) odebrané na malém povodí Liz a na meteorologické stanici ČHMÚ Churáňov. V příspěvcích Fišák a Řezáčová (2000) a Fisak et al. (2001) byly porovnány koncentrace znečišťujících látek (ZL) ve vzorcích mlžné vody ve dvou regionech ČR s různou průmyslovou zátěží. V příspěvku Fišák a Řezáčová (2000) byl studován vliv meteorologických podmínek na koncentrace ZL ve vzorcích mlžné vody odebraných na meteorologické observatoři Milešovka.

Tento příspěvek je zaměřen na výzkum změn koncentrací ZL v mlžné vodě na meteorologické observatoři Kopisty u Mostu (dále jen Kopisty) v jedné z nejméně znečištěných oblastí ČR, severní Čechy. Odběry vzorků mlžné vody a jejich chemické analýzy zde byly zahájeny v roce 1999.

STANOVIŠTĚ A ODBĚR VZORKŮ

Meteorologická observatoř Kopisty (50°32'43" N, 13°37'21" E, 240 m n.m.) náleží Ústavu fyziky atmosféry Akademie věd České republiky (ÚFA AVČR) a je umístěna na okraji městské aglomerace Most ve středu Severočeské hnědouhelné pánve. Observatoř Kopisty tak zastupuje silně znečištěný průmyslový region, který náleží do tzv. "Černého trojúhelníku" příhraničních oblastí ČR, Německa a Polska (obr. 1).

Vzorky mlžné vody byly odbírány aktivním odběrovým zařízením (RAC - Rotary Arm Collector), které bylo vyrobeno v Ústavu pro hydrodynamiku AVČR a popsáno např. v Tesar et al. (1995). V roce 1999 se jedním RAC podařilo odebrat pouze 3 analyzovatelné vzorky, tedy vzorky o dostatečném objemu pro chemické analýzy (cca 100 ml). Pro zvětšení počtu analyzovatelných vzorků byly od roku 2000 k odběru nasazeny 2 RAC a vzorky z nich byly slévány. Vzdálenost mezi oběma RAC je cca 10 m. RAC jsou spínány (vypínány) automaticky prostřednictvím zařízení PWD21 při poklesu (vzestupu) dohlednosti pod (nad) 1 km. Všechny vzorky mlžné vody byly chemicky analyzovány v akreditované laboratoři České geologické služby (CGS). Vodivost (cond.) a pH byly stanovovány přímo na observatoři po odběru vzorku.



Obr. 1. Umístění meteorologické observatoře Kopisty.

DATOVÝ SOUBOR A JEHO ZPRACOVÁNÍ

Analyzované vzorky mlžné vody jsou pro observatoř Kopisty k dispozici od roku 1999 s přerušením v roce 2002, ke kterému došlo z finančních důvodů (nedostatek finančních prostředků na chemické analýzy). Jak již bylo uvedeno výše, jsou od roku 2000 používány k odběru vzorků mlžné vody 2 RAC a vzorky z obou jsou slévány. RAC jsou od sebe vzdáleny cca 10 m. Nasazení 2 RAC se projevilo zvýšením počtu odebraných analyzovatelných vzorků viz poslední sloupec v tab. 1.

Tab. 1. Statistické charakteristiky pro vybrané komponenty obsažené v mlžné vodě na observatoři Kopisty (a – průměr, b – medián, c – standardní odchylka, d – maximum, e – minimum).

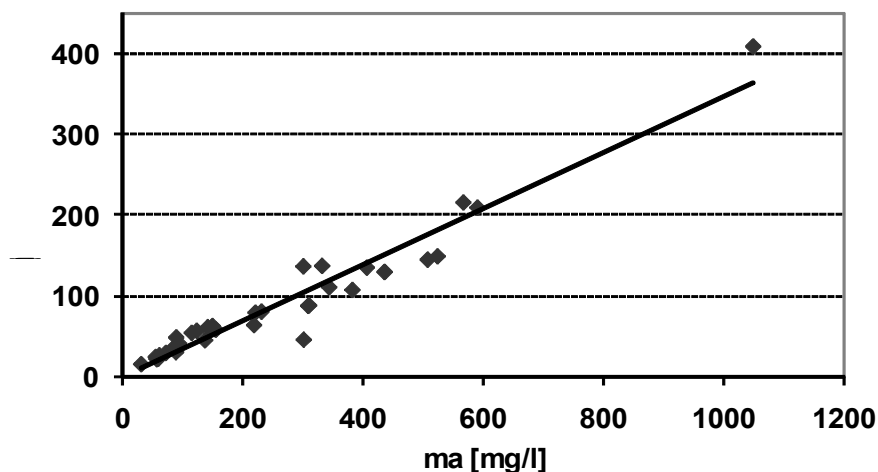
Rok	cond. □ S.cm ⁻¹	pH	NH ₄ ⁺ mg.l ⁻¹	Na ⁺ mg.l ⁻¹	Mg ²⁺ mg.l ⁻¹	K ⁺ mg.l ⁻¹	Ca ²⁺ mg.l ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg.l ⁻¹	F ⁻ mg.l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg.l ⁻¹	Cl ⁻ mg.l ⁻¹	počet vzorků	
1999	a	396,60	5,28	20,82	2,91	1,09	1,05	11,87	41,94	0,89	98,61	7,06	3
	b	263,40	5,17	20,59	3,30	0,94	0,51	11,75	22,38	0,58	57,77	7,86	
2000	a	708,33	4,57	72,29	7,13	2,82	4,21	22,70	120,47	7,28	221,27	16,17	7
	b	735,00	4,58	61,51	7,00	2,84	3,72	29,52	127,82	4,64	187,69	16,71	
2001	a	568,63	5,65	45,08	10,75	3,80	3,79	30,05	90,29	1,26	159,53	12,73	12
	b	333,45	5,62	21,84	5,10	1,87	1,95	8,62	36,55	0,34	79,97	3,67	
2003	a	714,50	4,47	80,39	7,95	1,86	2,05	8,99	73,07	1,97	180,81	14,29	8
	b	656,00	4,18	75,63	2,23	1,22	1,35	7,98	55,82	1,92	184,29	7,95	
2004	a	335,67	6,03	23,14	3,22	1,56	2,52	17,29	28,22	0,88	76,25	4,42	6
	b	275,50	6,21	21,75	2,45	1,46	2,19	17,02	29,23	0,96	68,61	4,51	
1999 - 2004	a	571,24	5,21	53,38	7,50	2,60	3,08	20,62	77,61	2,53	157,24	11,86	36
	b	420,00	5,03	45,71	4,02	1,68	2,27	10,20	44,50	1,52	104,24	6,36	
	c	406,05	0,87	39,27	12,77	4,30	3,93	33,88	78,29	3,40	128,21	13,98	
	d	1871,00	6,90	158,06	71,74	26,04	23,20	205,32	364,42	14,81	616,70	64,98	
	e	118,60	3,74	6,93	0,55	0,22	0,37	1,73	8,74	0,19	19,68	1,23	

Poznámka: Údaje z roku 2002 chybí z důvodu přerušení odběru.

Z uvedeného souboru (1999 až 2004) byly stanoveny roční průměry, mediány, minimální a maximální hodnoty a standardní odchylky pro vybrané ionty, cond. a pH (viz tab. 1).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Z tab. 1 je zřejmé, že nejnižší hodnoty a koncentrace (s výjimkou pH) byly zaznamenány v roce 1999, tedy v období, kdy byl pro odběr vzorků využíván pouze jeden RAC. V tomto období se podařilo odebrat na observatoři Kopisty pouze 3 analyzovatelné vzorky. Lze předpokládat, že se jednalo o epizody s vysokým obsahem vody v mlze a tím i nízkými koncentracemi ZL jako důsledek jejich velkého zředění. Maximální hodnoty sledovaných komponent (s výjimkou pH) byly zaznamenány v roce 2000, tedy v roce, kdy byly nasazeny 2 RAC a zvýšil se tím počet odebraných analyzovatelných vzorků. Z tab. 1 je i přes značnou variabilitu průměrných ročních koncentrací (podružné maximum pro většinu sledovaných komponent je v roce 2003) zřejmý pokles koncentrací vybraných komponent od roku 2000. Pro kontrolu a možnost vyloučení ze zpracování dodatečně kontaminovaných vzorků byla zpracována vzájemná závislost celkové koncentrace vybraných kationtů (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , a NH_4^+) a aniontů (F^- , Cl^- , NO_3^- , a SO_4^{2-}). Obr. 2 ukazuje jejich silnou lineární závislost. Zároveň je zřejmé, že je vyloučena dodatečná kontaminace některého ze zpracovaných vzorků.



Obr. 2. Závislost celkové koncentrace hlavních kationtů na celkové koncentraci hlavních aniontů ve vodě z mlh na observatoři Kopisty (1999 – 2004). (**ma** – celková koncentrace aniontů, **mc** – celková koncentrace kationtů)

ZÁVĚR

Pokud vezmeme pro porovnání koncentrací ZL rok 2000, od kterého jsou využívány 2 RAC, jako výchozí, lze i přes jejich značnou variabilitu, konstatovat pokles celkové koncentrace ZL ze 474,3 mg/l v roce 2000 na hodnotu 157,5 mg/l v roce 2004. To představuje pokles koncentrace ZL na observatoři Kopisty cca na 1/3. Podobný pokles je vidět i u jednotlivých vybraných iontů viz tab. 1. Po celé sledované období vykazovaly celkové koncentrace vybraných kationtů těsnou lineární závislost na celkové koncentraci aniontů viz obr. 2.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury AVČR, projekty A3042301 a 1QS200420562.

LITERATURA

- Acker, K., Moeller, D., Weiprecht, W., Auel, R., Kalas, D., 2001: Results of cloud physical and chemical measurements in low clouds observed at Mt. Brocken, Germany. *Proceedings of the 2nd International Conference on Fog and Fog Collection*, St. John's, New Foundland, Canada, 117-120.
- Arends, B.G., Kos, G.P.A., Maser, R., Schell, D., Wobrock, W., Winkler, P., Ogren, J.A., Noone, K.J., Hallberg, A., Svenningsson, I.B., Wiedensohler, A., Hansson, H.-C., Berner, A., Solly, I., Krusiz, C., 1994: Microphysics of clouds at Kleiner Feldberg. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **19**, 59-85.
- Daube, B., Kimball, K. D., Lamar, P. A., Weathers, K. C., 1987: Two new ground-level cloud water sampler designs which reduce rain contamination, *Atmospheric Environment*, **21**, 893-900.
- Elbert, W., Hoffmann, M.R., Krämer, M., Schmitt, G., Andreae, M.O., 2000: Control of solute concentrations in cloud and fog water by liquid water content. *Atmospheric Environment*, **34**, 1109-1122.
- Fišák, J., Řezáčová, D., 1999: Odběr vzorků vody z mlhy a nízké oblačnosti na meteorologických observatořích Milešovka a Kopisty. *Meteorologické zprávy*, **52**, 144-148. ISSN 0026-1173.
- Fišák, J., Řezáčová, D., 2000: Koncentrace polutantů v mlžné (oblačné) vodě na Milešovce při vybraných epizodách. *Meteorologické zprávy*, **53**, 169-178. ISSN 0026-1173.
- Fisak, J., Rezacova, D., Elias, V., Tesar, M., 2001: Comparison of pollutant concentrations in fog (low cloud) water in the north and south Bohemia. *Proceedings of the 2nd International Conference on Fog and Fog Collection*, St. John's, Newfoundland, Canada, 57-60.
- Pruppacher, H.R., Klett, J.D., 1997: *Microphysics of clouds and precipitation*. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 714 str.
- Straub, D.J., Collett Jr., J.L., Friesen, R., Baumgardner, D., 2001: Design and characterization of airborne cloudwater sampler. *Proceeding of the 2nd International Conference on Fog and Fog Collection*, St. John's, New Foundland, Canada, 209-212.
- Tesar, M., Elias, V., Sir, M., 1995: Preliminary Results of Characterisation of Cloud and Fog Water in the Mountains of Southern and Northern Bohemia. *Journal of Hydrology and Hydrodynamics*, **43**, 412-426.
- Weathers, K. C., Likens, G. E., Bormann, F. H., Bicknell, S. H., Bormann, B. T., Daube, B. C., Eaton, J. S., Keene, W. C., Kimball, K. D., McDowell, W. M., Siccama, T. G., Shiley, D., Tarrant, R. A., 1988: Cloud water chemistry from ten sites in North America. *Environmental Science and Technology*, **22**, 1018-1026.

PRODUCTION OF COMPOSITE ZrO_2 - SiO_2 FINE PARTICLES BY THERMAL DECOMPOSITION OF ZIRCONIUM TETRA-TERT-BUTOXIDE AND TETRAETHYL ORTHOSILICATE IN AN EXTERNALLY HEATED TUBE REACTOR

P. MORAVEC¹, J. SMOLÍK¹, V. V. LEVDANSKY², H. KESKINEN³, J. M. MÄKELÄ³

¹Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Chemical Process Fundamentals AS
CR, 165 02 Prague, Czech Republic

²Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, 220072, Belarus

³Institute of Physics, Aerosol Laboratory, Tampere University of Technology, FIN-33101,
Tampere, Finland

Keywords: composite nanoparticle generation, CVD, hot wall reactor.

INTRODUCTION

The synthesis of coated particles is an area of great interest because of the numerous technological applications they have (Fotou *et al.*, 2000). Coating of metal oxide particles can increase their stability, improve their dispersion characteristics, and enhance their mechanical, catalytic, optical, magnetic, and electronic properties (Srđić *et al.*, 2001). SiO_2 thin films on metal and metal oxides form useful materials such as anti-reflection coatings and coating which protect pigments against photo-degradation and metals against corrosion (Jin *et al.*, 1987). In this work preparation of ZrO_2 - SiO_2 fine particles by thermal decomposition of zirconium tetra-*tert*-butoxide (ZTBO) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) in an oxidizing atmosphere are reported.

EXPERIMENTAL

The particles were prepared in an externally heated glass reactor 55 cm long and of inside diameter 27 mm. The stream of dry and clean nitrogen, used as a carrier gas, was saturated by ZTBO vapours in an externally heated saturator (45-50°C), mixed with the stream of dry and clean air and fed into the centre of the reactor (Q_{CF}) through the nozzle 25 cm long and 20 mm in diameter. Another stream of nitrogen was saturated by TEOS vapours in the saturator tempered to 20°C, diluted by further stream of nitrogen to desired TEOS concentration, and fed coaxially as a sheath flow along the wall of the reactor. Reaction mixture, leaving the reactor, was cooled in a diluter by mixing it with additional stream of nitrogen. Particle size distribution of the outgoing aerosol was monitored by Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, TSI model 3936L). Samples for SEM/TEM, Selected Area Electron Diffraction (SAED; JEOL 2000 or JEOL 2100) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS; Noran Vantage) analyses were collected onto carbon coated Cu grids by point-to-plate electrostatic precipitator.

RESULTS

At an inlet section arrangement described above TEOS enters into the contact with oxygen, necessary for TEOS decomposition (oxidation) at given reactor temperature, no sooner than in the middle of the reactor when ZrO_2 particles are already created, so that one can expect formation of composite particles. Particle production and characteristics were

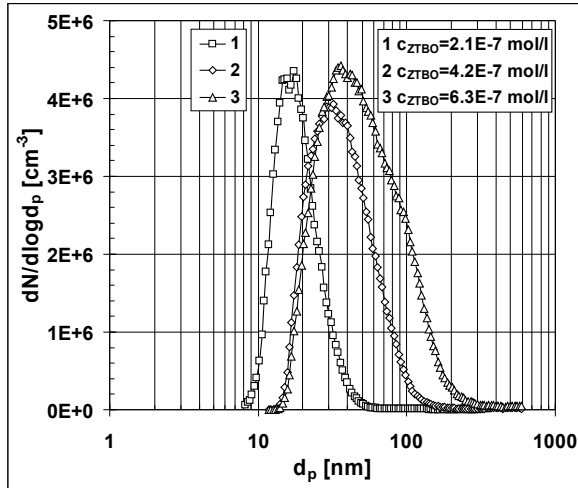


Fig. 1 Influence of c_{ZTBO} on PSD's at $T_R=500^\circ\text{C}$, $c_{TEOS}=2.5 \cdot 10^{-6}$ mol/l, $Q_R=600$ cm^3/min , $Q_{CF}=60\%$ Q_R .

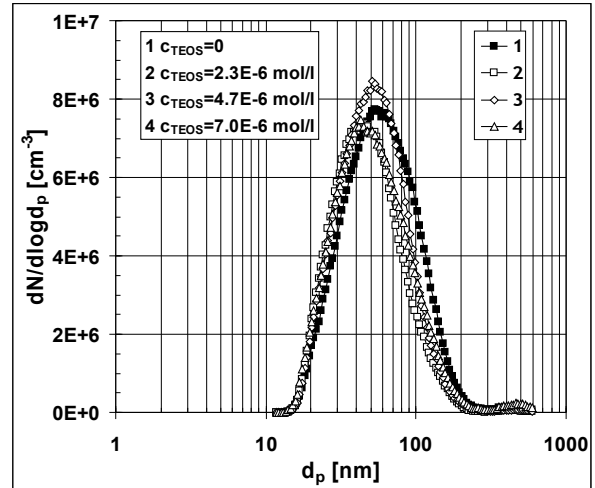


Fig. 2 Influence of c_{TEOS} on PSD's at $T_R=500^\circ\text{C}$, $c_{ZTBO}=3.0 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $Q_R=600$ cm^3/min , $Q_{CF}=60\%$ Q_R .

investigated for reactor temperature $T_R=500^\circ\text{C}$ and reactor flow rate $Q_R=600$ cm^3/min in dependence on ZTBO and TEOS concentrations and flow rate in the nozzle Q_{CF} (vol. % of Q_R). The influence of c_{ZTBO} (see Fig. 1) and Q_{CF} on particle production was very similar to that reported earlier for single component ZrO_2 particle formation (Keskinen *et al.*, 2004). No additional fraction of particles due to TEOS decomposition was observed, see Fig. 2, and the influence of TEOS decomposition does not exceed the level of the experimental reproducibility.

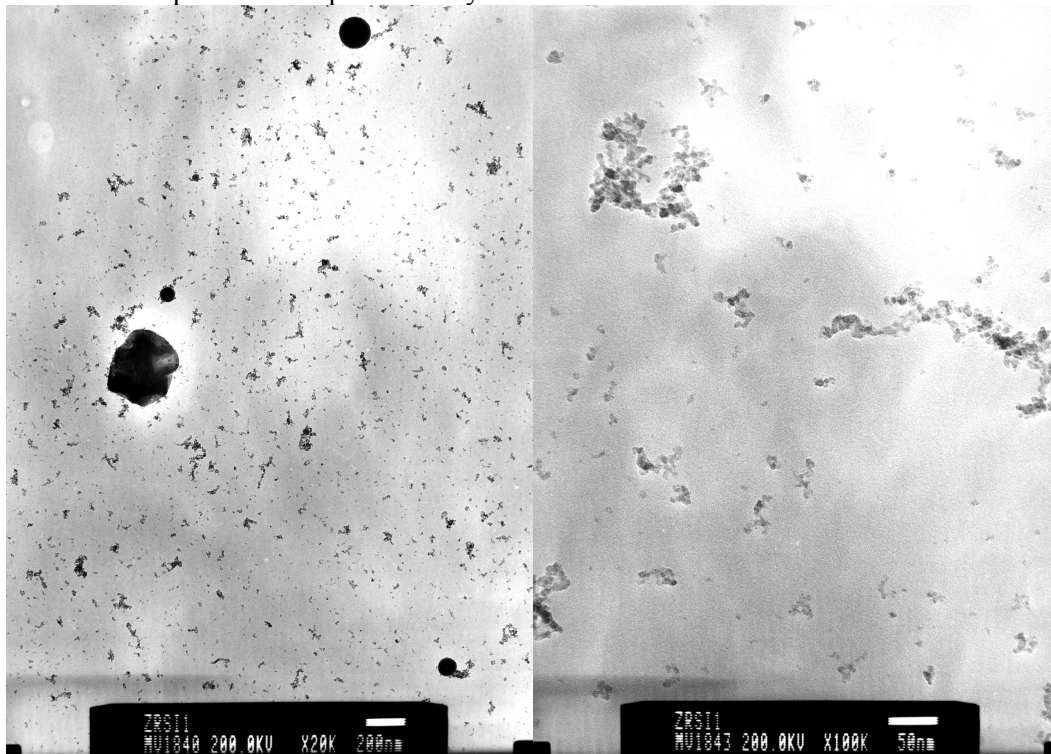


Fig. 3. TEM micrograph of the sample of particles prepared at $T_R=500^\circ\text{C}$, $c_{ZTBO}=2.1 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $c_{TEOS}=2.5 \cdot 10^{-6}$ mol/l, $Q_{CF}=60\%$ Q_R .

Also particle morphology was very similar to single component ZTBO decomposition and can be seen on TEM micrograph in Fig. 3. Aggregates of spherical nanoparticles combined with some amount of submicron-sized particles were produced. The size of nanoparticles and a number of submicron-sized particles increased with increasing c_{ZTBO} . Formation of some amount of large submicron sized particles was attributed to the catalytic effect of the glass surface on ZTBO decomposition (Bradley, 1989). A comparison of the results from SMPS (Fig's 1 and 2) with TEM photos (Fig's 3 and 4) shows that SMPS detected already aggregates of primary particles.

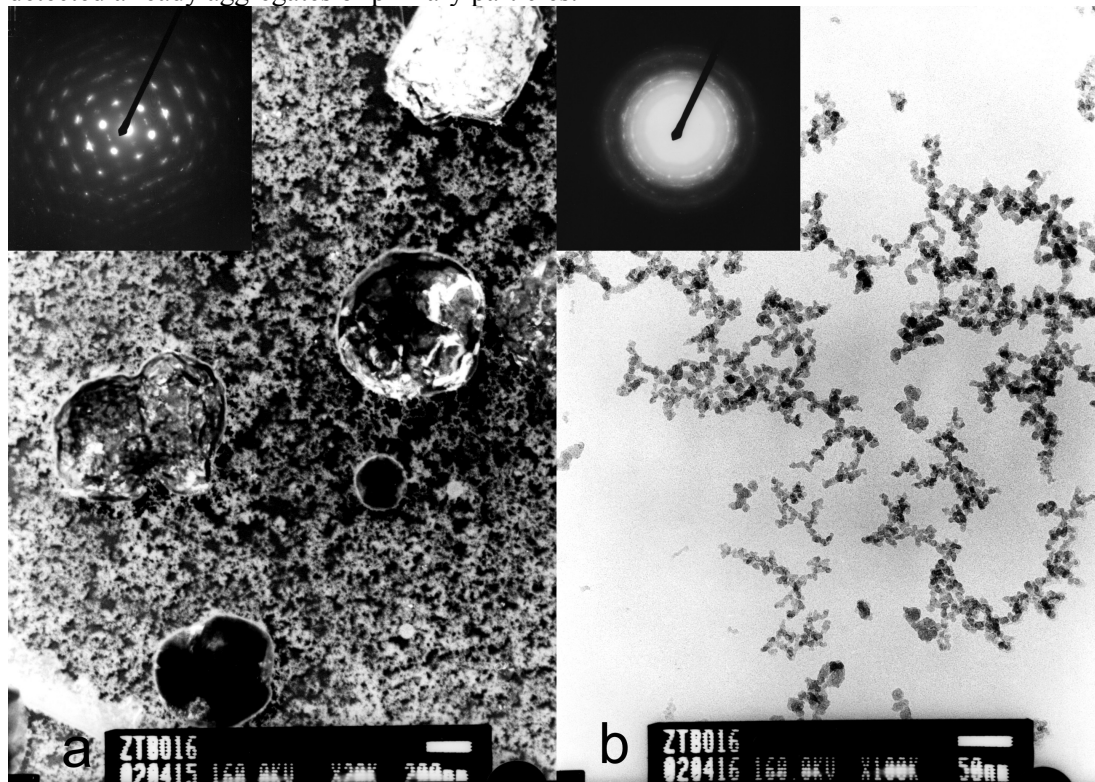


Fig. 4. TEM micrograph and SAED of the sample of particles prepared at $T_R=500^\circ\text{C}$, $c_{ZTBO}=3.0 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $c_{TEOS}=4.7 \cdot 10^{-6}$ mol/l, $Q_{CF}=60\%$ Q_R .

Dark-field image (Fig. 4a) shows presence of crystalline phase both in submicron-sized and nanoparticles (white spots). Face Centred Cubic (FCC) ZrO_2 electron diffraction patterns were obtained from both single crystal (Fig. 4a – taken from white particle in the upper right corner) and from the area with nanoparticles (Fig. 4b).

Table 1 EDS analysis of the sample ZrSi1 – submicron sized particle (~400 nm)

Element	Counts x, Si	Wt %	Atom %
O – K	1588	17.61	54.58
Zr - L	10755	81.89	44.54
Si – K	117	0.49	0.87
Total		100.00	100.00

O – K	1643	27.94	60.31
Zr - L	4920	57.47	21.76
Si – K	2254	14.59	17.93
Total		100.00	100.00

Rem. Acceleration Voltage 200 kV, Take-off Angle 14.62 deg

Table 2 EDS analysis of the sample ZrSi1 – nanoparticles (~ 15 nm)

Element	Counts x, Si	Wt %	Atom %
---------	-----------------	------	--------

Rem. Acceleration Voltage 200 kV, Take-off Angle 14.62 deg

EDS analyse showed repeatedly notably different zirconium to silicon ratio in submicron-sized (~400 nm) and small particles (~10-20 nm). While in large particles the content of Si was almost negligible (Table 1), in nanosized particles the content of Si was comparable with Zr (Table 2). This fact suggests formation of zirconia particles coated with silica.

CONCLUSIONS

Tube flow reactor with partially separated reaction zones by long inlet nozzle is suited for preparation of composite ZrO₂-SiO₂ nanoparticles. ZTBO introduced together with air decomposes in the nozzle, TEOS decomposes after the mixing with oxygen outgoing from the nozzle and SiO₂ deposition predominantly occurs on the surface of zirconia particles formed in the nozzle.

Particle production, size and morphology were dependent mainly on c_{ZTBO} and partially on Q_{CF} , almost negligible was the influence of c_{TEOS} . Particles had bimodal size distributions consisting of small particle mode (<50 nm) and submicron sized mode. Crystalline phase in the particles showed FCC ZrO₂ diffraction pattern.

Different content of silica in nanoparticles and submicron sized particles as well as almost the same particle size distributions from single component ZTBO and two component ZTBO/TEOS decomposition suggest formation of composite silica coated zirconia particles.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Grant Agency of the Czech Republic (grant No. 104/02/1079), and by Finnish Academy of Sciences and Letters (project No. 201808). EDS analyses were performed by Doc. Minnamari Vippola, Institute of Materials Science, Tampere University of Technology, TEM and SAED analyses were performed by Doc. M. Vippola and Doc. Bohumil Smola, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University.

REFERENCES

- Fotou G. P., Kudas T. T., Anderson B. (2000) *Aerosol Sci. Technol.* **33**, 557.
Srdić V. V., Winterer M., Möller A., Miehe C., Hahn H. (2001) *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 2771.
Jin T., Okuhara T., White J. M. (1987) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **16**, 1248.
Keskinen H., Moravec P., Smolík J., Levčanský V. V., Mäkelä. J. M., Keskinen J. (2004) *J. Mater. Sci.*, **39**, 4923.
Bradley, D. C. (1989). *Chem. Rev.*, **89**, 1317.

VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE SUBMIKRONOVÝCH ČÁSTIC AEROSOLU VE SPALINÁCH KOTLE NA ZEMNÍ PLYN

J. HOVORKA, D. THIMMAIAH, M. CIVIŠ

Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Benátská 2, 128 01 Praha 2

ÚVOD

Koncentrace a velikostní distribuce atmosférického aerosolu v městského ovzduší je druhým rokem předmětem sledování na stanici Laboratoře pro sledování kvality ovzduší na Univerzitě Karlově v Praze. Znalost velikostních distribucí atmosférického aerosolu s krátkou integrační dobou umožňuje odhalit mechanismus formování aerosolu a jeho zdroje v městském ovzduší. Zdroji submikronových částic atmosférického aerosolu jsou zejména spalovací procesy. Ty lze zhruba rozdělit na mobilní a stacionární zdroje, přičemž emisní charakteristika mobilních zdrojů je důkladně popsána v literatuře (Bukowiecki, 2002), zatímco stanovením charakteristik velikostních distribucí částic emitovaných stacionárními zdroji spalování je věnována daleko menší pozornost (J. Maguhn, 2003). V Praze jsou převažujícími stacionárními zdroji spalování kotle na zemní plyn.

Cílem předložené práce bylo změřit velikostní distribuci četnosti částic aerosolu v rozsahu 14-710 nm ve spalinách kotle spalujícím tlakovým spalováním zemní plyn.

EXPERIMENT

Měření probíhala na střeše budovy Přírodovědecké fakulty UK umístěné v areálu Univerzitní botanické zahrady v centru Prahy. Kotelna v této budově provozuje celkem tři plynové kotle o celkovém výkonu 1.4 MW a vytápí přilehlé budovy fakulty a skleníky botanické zahrady. Pro měření byl využit jeden kotel o výkonu 450 kW spalující tlakovým spalováním zemní plyn v hořácích Dedrich. Vlastní měření byla prováděna na výstupu kouřovodu z komína. Délka kouřovodu od kotle ke hraně komína byla přibližně 25 metrů. Rychlost proudění spalin kouřovodem o průměru 240 mm se pohybovala v rozmezí 1-5 ms⁻¹ a jejich teplota v rozmezí obvykle 40-70°C. Maximální dosažená teplota byla 110°C.

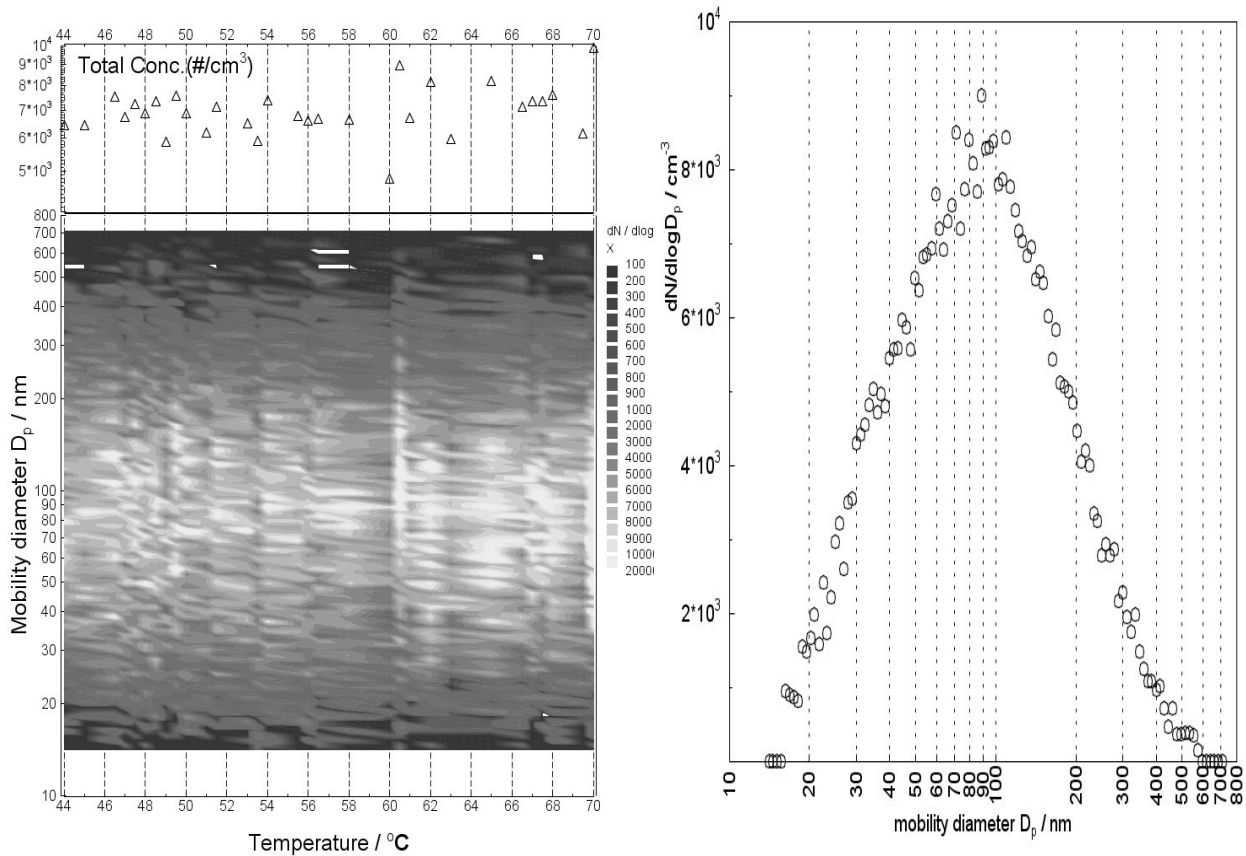
Vzorek spalin byl odebírán v ose kouřovodu pasivně vyhřívanou sondou umístěnou kolmo na směr proudění spalin. Sonda sestávala z nerezové trubičky o vnitřním průměru 4 mm a délce 80 mm, opatřené na vstupu tryskou o průměru 1.2 mm, a ústící do T rozbočky pro připojení ředícího suchého vzduchu. Ve větvi ředícího suchého vzduchu byl průtok regulován jehlovým ventilem a měřen hmotnostním průtokoměrem (3096, TSI). Nařazený roztok spalin o celkovém průtoku 0.3 l min⁻¹ poté procházel, již mimo kouřovod, tepelně izolovanou měděnou trubičkou (délka 80 mm, vnitřním průměru 4 mm) do skleněné komory o (délka 150 mm, průměru 50 mm) a dále proudil vodivostní hadičkou o vnitřním průměru 4 mm do vstupního impaktoru SMPS (3936L25, TSI). Celková délka odběrového potrubí byla 1.9 m. Doba zdržení vzorku v odběrovém potrubí byla 60 vteřin. Naměřené velikostní distribuce četnosti aerosolu v rozsahu 14-710 nm byly korigovány na ztráty v odběrovém potrubí modifikací „efficiency“ souboru kalkulovaném software dle Ždímal (Ždímal, 2002).

Měření byla prováděna v období 7.-14.10.2005.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Celkový počet částic aerosolu o velikosti 14-710 nm se příliš nemění v rozsahu teplot spalin 44-70°C. Totéž platí o velikostní distribuci četnosti částic aerosolu (obr. 1.). Ty se vyznačují zřetelným maximem v oblasti kolem 100 nm. Reprezentativní distribuce četnosti ze 32 měření, získaná vynesením mediánů hodnot jednotlivých normalizovaných četností, je zobrazena na obr.2. Jedná se o monomodální distribuční křivku s výrazným maximem v oblasti kolem 90 nm. Podobnou distribuční křivku naměřil Maguhn

(2003), ale naše měření jsou v rozporu s výsledky M.C. Chang (2002), který používal pro měření větší ředící poměr. Rozpor lze vysvětlit tím, že snižováním hodnoty ředícího poměru vede k potlačení nukleace ve prospěch kondenzačního a koagulačního růstu a tím k ke zvyšování GMD výsledné distribuce.



Obr. 1.

Velikostní distribuce četnosti a celkové koncentrace aeroslu ve spalínách teplota spalin

Obr.2. Průměrná velikostní distribuce aeroslu ve spalínách plynového kotle versus

LITERATURA

- V. Ždímal, Software na výpočet korekčních souborů pro zpracování měření v programu AIM (TSI), 2002, *nepublikované výsledky*
- N. Bukowiecki, D. B. Kittelson, W. F. Watts, H. Burtscher, E. Weingartner and U. Baltensperger, Real-time characterization of ultrafine and accumulation mode particles in ambient combustion aerosols, *J. Aeros. Sci.*, 2002, **3**, 1139
- J. Maguhn, E. Karg, A. Kettrup, and R. Alfzimmernann, On-line Analysis of the Size Distribution of Fine and Ultrafine Aerosol Particles in Flue and Stack Gas of a Municipal Waste Incineration Plant: Effects of Dynamic Process Control Measures and Emission Reduction Devices, *Environ. Sci. Technol.* 2003, **37**, 4761
- M.C. Chang, and G.C England, Development of Fine Particulate Emission Factors and Speciation Profiles for Oil and Gas-fired Combustion Systems, Other Report: Pilot-Scale Dilution Sampler Design And Validation Tests (Laboratory Study), GE Energy and Environmental Research Corporation, 18 Mason, Irvine, CA 92618, 2004

HOMOGENEOUS NUCLEATION RATE IN A CLOSED SYSTEM AT VARIOUS INITIAL CONDITIONS

Z. KOŽÍŠEK, P. DEMO, A.M. SVESHNIKOV

Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Cukrovarnická 10,
162 53 Praha 6, Czech Republic

Keywords: nucleation, closed systems

INTRODUCTION

Nuclei of a new phase are formed homogeneously at any place of the supersaturated mother phase or heterogeneously on some preferential sites. This work is devoted to the homogeneous nucleation from supersaturated vapor. Time delay of nucleation process for vapor-liquid transition is very small in most cases and that is why the stationary nucleation rate approach is used to describe rate of formation of supercritical nuclei. Analytical formula for stationary nucleation rate was derived from the kinetic equations describing the time dependence of the number density of nuclei. It is supposed that the supersaturation does not change during the phase transition process. It means that the fraction of molecules transferred to a new phase is negligible or the supersaturation of the system is kept constant from the outside, i. e. the system is open. In the closed system supersaturation decreases due to decrease of the number of molecules in the supersaturated vapor. It is clear that at higher supersaturations, when nucleation rate is higher, the effect of depletion of the supersaturated vapor changes the rate of formation of nuclei in the closed system. This work shows that at lower supersaturations the behaviour of the system is similar to open system, but at higher supersaturations nucleation rate differs from the standard approach.

MODEL

Previous works (Vogelsberger W., 1994; Vogelsberger W., 2001) on nucleation in a closed system are devoted predominantly to the thermodynamic aspects. In our previous works (Kožíšek Z., Demo P., 2004; Kožíšek Z., Demo P., 2005) it was shown that the work of formation of nuclei is closely connected with the kinetic process itself. The work of formation of nuclei W is determined within the capillarity approximation by:

$$W = -i\Delta\mu + A_i\sigma, \quad (1)$$

where

$$\Delta\mu = k_B T \ln S = \mu_V - \mu_L \quad (2)$$

is the difference of chemical potentials of vapor μ_V and liquid μ_L phase,

$$S = k_B T \ln \frac{P}{P^0} = k_B T \ln \frac{N}{N^0} \quad (3)$$

denotes the supersaturation, i is the number of molecules forming the nucleus, σ is the interfacial energy, k_B denotes the Boltzmann constant, T is temperature, P (P^0) is the supersaturated (saturated) vapor pressure, N (N^0) is the number of molecules in the supersaturated (saturated) vapor and

$$A_i = \gamma i^{2/3} \quad (4)$$

denotes the surface area of the nucleus, γ is the form factor. Basic kinetic equations describing nucleation process are given by (for details see Kožíšek Z., Demo P., 2005)

$$\frac{dF_i}{dt} = J_{i-1}(t) - J_i(t), \quad (5)$$

where

$$J_i(t) = k_i^+ F_i - k_{i+1}^- F_{i+1} \quad (6)$$

and the attachment frequency

$$k_i^+ = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} A_i. \quad (7)$$

Above, F_i is the number density of nuclei formed by i molecules, J_i denotes the rate of formation of i -sized nuclei in unit volume, m is the molecular mass. Detachment frequency is determined from the principle of local equilibrium to be

$$k_i^+ F_i^0 = k_{i+1}^- F_{i+1}^0, \quad (8)$$

where the equilibrium density of nuclei is given by:

$$F_i^0 = N \exp\left(\frac{-\Delta\mu + \gamma\sigma}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{W_i}{k_B T}\right). \quad (9)$$

In the standard nucleation model (when $\Delta\mu = \text{const.}$) the stationary nucleation rate is reached at sufficiently long time to be:

$$J^S = z F_{i^*}^0 k_{i^*}^+, \quad (10)$$

where

$$z = \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B T} \left(-\frac{\partial^2 W_i}{\partial i^2}\right)_{i^*}} \quad (11)$$

denotes the Zeldovich factor,

$$i^* = \left(\frac{2\gamma\sigma}{3\Delta\mu}\right)^3 \quad (12)$$

is the critical size of nucleus.

The initial and boundary conditions were chosen as follows:

$$F_i(t=0) = F_i^0 \quad \text{for } i \leq i_0, \quad (13)$$

$$F_i(t=0) = 0 \quad \text{for } i > i_0, \quad (14)$$

$$F_M(t) = 0, \quad (15)$$

$$F_1(t) = N_T - \sum_{i>1} i F_i(t), \quad (16)$$

$$N_T = \sum_{i=1}^{i_0} i F_i^0, \quad (17)$$

where M is the maximal size of nucleus used in numerical computations. In numerical computations the dimensionless time $\vartheta = k_1^+ t$ was used.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In our computations we have considered the nucleation of ethanol vapor — for details see (Kožfšek Z., Demo P., 2005) at $T = 260$ K, $S = 3$ and 5 (initial supersaturations) and at various initial size distributions of clusters [see Eq. (??)], which exist in the system due to fluctuations. Measured data on the rate of nucleation at $S = 3$ (Peters F., Paikert B., 1989) show that the nonstationary nucleation rate goes to some stationary limit, which is in good coincidence with analytical formula for J^S — see Eq. (??). We have considered closed system, when $\Delta\mu$ decreases in consequence of the formation of nuclei with various initial size distributions for $i_0 = 2, 3, 5$ and 35 — see Fig. 1.

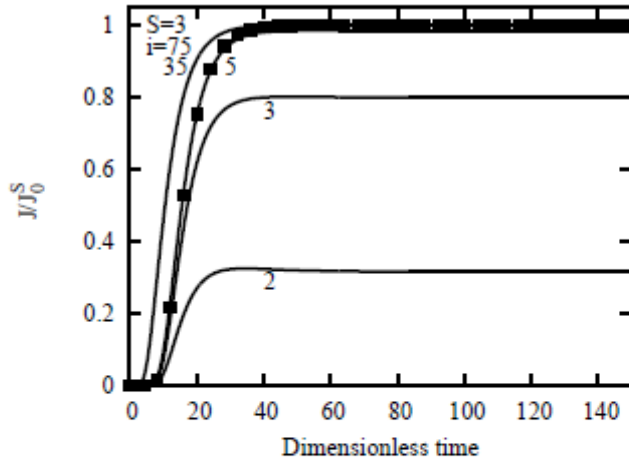


Fig. 1. Dimensionless nucleation rate as a function of dimensionless time for $i = i^* = 75$, $i_0 = 2, 3, 5$ and 35 at $S = 3$ in closed system (full lines). Squares correspond to the nucleation rate in open system with $\Delta\mu = const.$

It is seen that for $i_0 \geq 5$ one gets approximately the same behaviour of nucleation rate in the closed system (full lines) as in the open system (squares, $\Delta\mu = const.$) for $i = 75$ ($= i^*$ at $S = 3$). Influence of depletion of the vapor phase on nucleation kinetics decreases with increasing i_0 [see Eq. (??)]. J_0^S denotes the stationary nucleation rate at initial supersaturation.

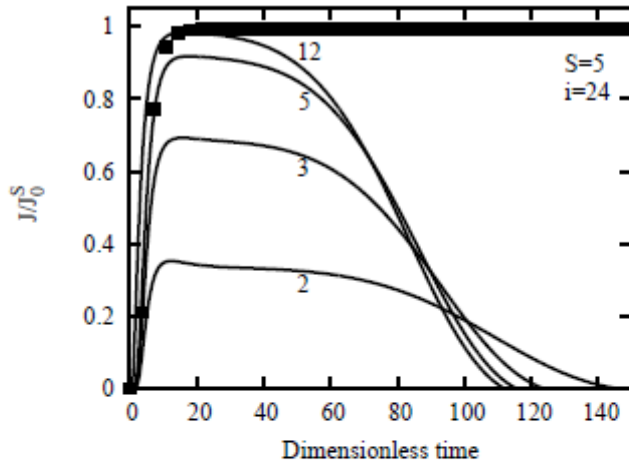


Fig. 2. Dimensionless nucleation rate as a function of dimensionless time for $i = i^* = 24$, $i_0 = 2, 3, 5$ and 12 at $S = 5$ in closed system (full lines). Squares correspond to the nucleation rate in open system with $\Delta\mu = const.$

At higher supersaturation $S = 5$ ($i^* = 24$) the nucleation rate in the closed system (full lines) increases approximately at the same time for various values of $i_0 = 2, 3, 5$ and 12 — see Fig. 2. Extremum of the nucleation rate in closed system for $i_0 \geq 5$ is near to the stationary nucleation rate, but with increasing time the nucleation rate decreases. It is consequence of the depletion of the supersaturated vapor. As in previous case ($S = 3$), the effect of depletion of the vapor decreases with increasing i_0 — see Eq. (??). Nevertheless at $S = 5$ the effect of depletion plays important role even at higher i_0 ($i_0 = 5, 12$).

CONCLUSIONS

Rate of formation of nuclei in a closed system at lower supersaturations has very similar behaviour as in open system with constant supersaturation. At higher supersaturations the number of nuclei formed in unit volume increases and the depletion of the mother phase is higher. As consequence the nucleation rate reaches some extremal value and then decreases with time.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Project AV0Z10100521. Z. Kožíšek gratefully acknowledges the support of the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic, Project no. A1010311 and partially by Project no. 101/05/2214 of the Grant Agency of the Czech Republic.

REFERENCES

- Vogelsberger W. (1994): A proposal for the thermodynamic and kinetic modeling of chemical reactions in cluster formation: Illustrated by soot formation in low pressure flames. *J. Chem. Phys.* **101**, 7990.
- Vogelsberger W. (2001): Thermodynamic and kinetic considerations of the formation and the dissolution of nanoparticles of substances having low solubility. *J. Phys. Chem. B* **105**, 11559.
- Kožíšek Z., Sato K., Demo P., Sveshnikov A.M. (2004): Homogeneous nucleation of droplets from supersaturated vapor in a closed system. *J. Chem. Phys.* **120**, 6660.
- Kožíšek Z., Demo P. (2005): Influence of initial conditions on homogeneous nucleation kinetics in a closed system. *J. Chem. Phys.* **123**, 144502.
- Peters F., Paikert B. (1989): Experimental results on the rate of nucleation in supersaturated *n*-propanol, ethanol, and methanol vapors. *J. Chem. Phys.* **91**, 5672.

AEROSOLY V PARNÍCH TURBÍNÁCH?

M. KOLOVRATNÍK¹, J. HRUBÝ², V. ŽDÍMAL³

¹ČVUT v Praze, FSI Ú12107, Technická 4, 166 07 Praha 6, CZ, tel.: 224352540,
kolovrat@fsid.cvut.cz

²Ústav termomechaniky AV ČR, Dolejškova 5, 182 00 Praha 8, hruby@it.cas.cz

³Laboratoř chemie a fyziky aerosolů, Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135,
16502 Praha 6, zdimalv@icpf.cas.cz

ABSTRAKT

Ačkoli parní oběhy klasických a jaderných elektráren pracují s velmi čistou vodou, existující malé množství příměsí má důležitý vliv na jejich životnost a energetickou účinnost. Je pravděpodobné, že netěkavé příměsi jsou v prostředí suché (přehřáté) páry transportovány ve formě aerosolů, ať už pevných částic či koncentrovaných nanometrických kapiček. Pro detekci těchto částic je navržena nová vzorkovací trať, využívající aerosolovou technologii. Trať bude možno připojit na odběrová místa parní turbíny, kde je pára ve stavu suché páry (nad mezní křivkou). Výsledek bude konfrontován s počtem kondenzovaných kapek, měřených v oblasti mokré páry a s měřeným celkovým chemickým složením. Výsledky tohoto výzkumu umožní realističtější modelování procesů v parní turbíně pro potřeby optimalizace provozních parametrů a pro vývoj účinnějších jednotek.

ÚVOD

Většina elektrické energie se dnes vyrábí prostřednictvím parních oběhů, které umožňují proměnit tepelnou energii, uvolněnou spalováním fosilních paliv nebo jadernou reakcí, na mechanickou energii, která je potom s vysokou účinností transformována na energii elektrickou. Z hlediska ekonomického a s ohledem na snížení ekologické zátěže je potřebné zvyšovat účinnost transformace tepelné energie na mechanickou. Dalším ekonomickým aspektem je životnost parních oběhů, zejména lopatkování parních turbín. Předpokladem optimalizace účinnosti a životnosti je dobrá znalost fyzikálně-chemických procesů, které v parních obězích probíhají.

Pracovním médiem parních oběhů není nikdy chemicky čistá látka. Přestože moderní elektrárenské bloky mají vysoce kvalitní systém úpravy doplňované vody a často i 100% úpravu kondenzátu, obsahuje oběhová voda i pára stále velký počet různých příměsí. Jejich zdroje lze rozdělit do pěti skupin:

- použitý chemický režim úpravy vody,
- průniky nečistot,
- produkty koroze materiálů v oběhu,
- produkty eroze materiálů, nánosů, nátěrů,
- produkty chemických reakcí.

V okruhu provozovaného zařízení je část příměsí v pracovním mediu přítomna v důsledku trvalých zdrojů. Zbytek příměsí do okruhu vniká nebo v něm vzniká při poruše zařízení nebo chybou obsluhy.

Množství těchto příměsí lze stručně dokumentovat následující tabulkou 1, kde jsou jako příklad shrnuty výsledky rozborů kondenzátu páry odebírané z výstupů NT dílů parních turbín v uhelné elektrárně Prunéřov II 210 MW a v jaderné elektrárně Temelín 1000 MW.

Tabulka 1

Turbína	F ⁻ [ppb]	Cl ⁻ [ppb]	NO ₂ ⁻ [ppb]	NO ₃ ⁻ [ppb]	SO ₄ ²⁻ [ppb]	katex. vodivost [μS/cm]	Na [ppb]	K [ppb]	SiO ₂ [ppb]
210 MW	0.86	0.41	<0.18	0.18	1.02	0.0865	-	-	7
1000 MW	0.19	1.38	<0.18	0.37	1.58	0.0872	6.0	6.0	3.7

Příměsí jsou parou nesený jako heterogenní částice v nejrůznějších formách. Mohou to být samostatné molekuly, hydratované komplexy, ionty, nebo aerosoly - kapky koncentrovaných roztoků nebo pevné částice. Neexistují žádá přímá pozorování fyzikálního stavu příměsí v oblasti suché páry. Cílem projektu, jehož úvodní část je zpracována v této publikaci, je přinést experimentální poznatky o tom, zda v oblasti přehřáté páry tyto příměsí existují ve formě aerosolových částic.

CHARAKTER KONDENZACE V PARNÍ TURBÍNĚ

V posledních stupních parních turbin pára kondenzuje. Otázkou zůstává zda, či v jaké míře, se na kondenzaci podílejí mechanismy

- unární homogenní nukleace
- binární homogenní nukleace
- heterogenní nukleace.

S využitím údajů z tabulky 1 je možno pouze naznačit horní limit počtu heterogenních jader tvořených solemi. Za předpokladu, že jádra jsou tvořena m molekulami soli a n molekulami vody, kde počty m a n odpovídají nasycenému roztoku, lze stanovit počty a přibližné rozměry takových jader v 1 kg páry. V tabulce 2 jsou uvedeny tyto koncentrace N_{HET} a orientační poloměry r_{HET} pro dva vybrané typy roztoků ($m \cdot \text{NaCl} + n \cdot \text{H}_2\text{O}$) a ($m \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + n \cdot \text{H}_2\text{O}$) a měřená množství iontů Cl⁻ a SO₄²⁻ v páře na výstupu z NT dílu parních turbin 210 a 1000 MW.

Tabulka 2

		NaCl			Na ₂ SO ₄				
		SLOŽENÍ JÁDRA		KONCENTRACE		SLOŽENÍ JÁDRA		KONCENTRACE	
		$m \cdot \text{NaCl} + n \cdot \text{H}_2\text{O}$		210 MW	1000 MW	$m \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + n \cdot \text{H}_2\text{O}$		210 MW	1000 MW
				0.674 ppb	2.27 ppb			1.57 ppb	2.34 ppb
m	n	r_{HET} [nm]	N_{HET} [kg ⁻¹]		n	r_{HET} [nm]	N_{HET} [kg ⁻¹]		
1	8	0.408	$6.95 \cdot 10^{15}$	$2.34 \cdot 10^{16}$	11	0.462	$6.64 \cdot 10^{15}$	$9.90 \cdot 10^{15}$	
10	80	0.88	$6.95 \cdot 10^{14}$	$2.34 \cdot 10^{15}$	110	0.997	$6.64 \cdot 10^{14}$	$9.90 \cdot 10^{14}$	
100	800	1.9	$6.95 \cdot 10^{13}$	$2.34 \cdot 10^{14}$	1100	2.148	$6.64 \cdot 10^{13}$	$9.90 \cdot 10^{13}$	

Zajímavá je konfrontace takto stanoveného horního limitu koncentrace heterogenních jader s koncentrací kapek vody N , měřenou extinkčními sondami ČVUT FSI na stejných turbínách za posledním stupněm NT dílů [2, 3] (viz tabulka 3):

Tabulka 3

Turbína	210 MW	1000 MW
N [kg ⁻¹]	8.99·10 ¹⁶	2.35·10 ¹⁵

Obecně lze z porovnání údajů v tabulkách 2 a 3 usuzovat na nezanedbatelný vliv příměsí v páře na kondenzační děj. Dílčím potvrzením těchto úvah jsou výsledky získané při výzkumu na experimentálních i provozovaných parních turbínách [4]. Ty prokázaly existenci kapalně fáze před Wilsonovou oblastí, resp. nad mezní křivkou. Zároveň byl v tomto "prvním" kondenzátu naměřen vysoký obsah solí. To kvantitativně potvrzují i pozdější práce [5]. Tyto experimenty a pozorování stále nedávají odpověď na otázku, jaký charakter (homogenní unární, binární, nebo heterogenní) má kondenzace v parní turbíně.

Proto byly na ČVUT v Praze vyvinuty experimentální trati pro výzkum aktivních heterogenních jader. Jde o tato zařízení:

- laboratorní parní trať s dýzou s nízkou rychlostí expanze [6],
- mobilní expanzní komoru [7],

Tato zařízení využívají princip řízení podmínek nukleace. Struktura heterogenních jader se zpětně odvozuje z fotometrických měření struktury kapalně fáze v pokročilém stádiu kondenzace. Sumárně lze dosud získané údaje o struktuře aktivních heterogenních jader v testované páře charakterizovat orientačními rozsahy středního rozměru $r_{\text{HET-exp}}$ a koncentrace $N_{\text{HET-exp}}$ jader:

$$r_{\text{HET-exp}} = 1.5 \div 3 \text{ nm}, N_{\text{HET-exp}} = (5 \div 15) \cdot 10^{10} \text{ kg}^{-1}$$

MOŽNOST VZNIKU HETEROGENNÍCH JADER

Var v kotli je složitý hydrodynamický a termodynamický proces. S určitostí lze říci, že fázová změna neprobíhá odpařováním z klidné hladiny. Lze předpokládat, že dochází ke strhávání kapiček parou. Tyto kapičky se při přehřívání vypaří, tj. vypaří se voda a eventuální další těkavé složky. Zbytek je částice, aerosol. Pokusíme se odhadnout typickou velikost takové částice.

Uvažujme pro jednoduchost že sytá pára se pohybuje vertikálně vzhůru rychlostí v_p a kapka vzniklá při varu rychlostí v_k . Na kapku působí gravitační síla

$$F_G = -m_k g .$$

Okolní pára působí na kapku silou aerodynamického odporu (drag)

$$F_D = C_D \pi \rho_p d_K^2 (v_p - v_k)^2 / 8 ,$$

kde součinitel aerodynamického odporu může být vypočten z korelace [9]

$$C_D = \frac{24}{\text{Re}} \left(1 + 0.15 \text{Re}^{0.687} \right) ,$$

platné pro oblast Reynoldsových čísel $\text{Re} < 1000$. Pro malá Reynoldsova čísla ($\text{Re} < 1$, creeping flow) rovnice přechází ve Stokesův vzorec $24/\text{Re}$. Pro dané podmínky není třeba uvažovat Cunninghamovu korekci, protože uvažované kapky jsou poměrně velké. V rovnoměrném pohybu bude gravitační a aerodynamická síla jsou v rovnováze,

$$F_G + F_D = 0.$$

Z této podmínky lze vypočítat rychlost v_K , kterou se bude kapka o dané velikosti pohybovat. Pokud bude tato rychlost kladná, bude kapka unášena plynným prostředím vzhůru. Pokud bude záporná, bude kapka klesat a znovu projde procesem varu. Výpočty ukazují, že za typických podmínek mohou být unášeny kapky o průměru $d_K < 0.1$ mm.

Budeme dále uvažovat případ kapky o průměru $d_K = 0.1$ mm. Hmotnost této kapky je přibližně $m_K = 5.2 \cdot 10^{-10}$ kg. Pokud tato obsahuje hmotnostní zlomek $w = 1$ ppb netěkavých látek, je hmotnost zbylé suché částice $m_S = 5.2 \cdot 10^{-19}$ kg.

Hmotnost jedné molekuly m_1 je

$$\text{NaCl:} \quad (23.0 + 35.5) \cdot u = 9.7 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4: \quad (2 \cdot 23.0 + 32.1 + 4 \cdot 16) \cdot u = 2.36 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$$

kde $u = 1.66 \cdot 10^{-27}$ kg je jednotka atomové hmotnosti. Odpovídající počet molekul suché částice je $n_S = m_S / m_1$

$$\text{NaCl:} \quad 5.4 \cdot 10^6$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4: \quad 2.2 \cdot 10^6$$

Jde tedy o poměrně vysoké číslo. Uvažujme dále hypotetický případ, že veškerá pára vzniká vypařením kapiček o $d = 0.1$ mm. Potom počet těchto kapek (a po přehřátí suchých částic) na 1 kg je $N_S = 1/m_K = 1.9 \cdot 10^9 \text{ kg}^{-1}$. Tento počet by byl zcela zanedbatelný ve srovnání s počtem kapek pozorovaným v NT dílech parních turbín 10^{15} až 10^{17} kg^{-1} (tabulka 3). To by znamenalo, že zcela převládající část vlhkosti by vznikala homogenní cestou. Každá z takto velkých částic by se v průběhu expanse zcela jistě proměnila v kapičku, a to dříve, než dojde k homogenní nukleaci. Taková kapička by byla velmi koncentrovaným roztokem, a v případě, že by docházelo k dopadům těchto kapek na lopatku, mohlo by dojít ke koroznímu poškození.

Skutečnost bude složitější:

1. Strhávané kapičky budou mít spojité spektrum velikostí. Je málo pravděpodobné, že se netěkavé látky dostávají do páry v molekulární formě přímo z povrchu vypařované kapaliny.
2. Část suché částice bude sublimovat do plynné fáze při přehřátí. Uvolněné molekuly se mohou uplatnit v binární nukleaci, zbytek jako heterogenní jádra.
3. Strhávání kapiček nemusí být jediným mechanismem mezifázového transportu etěkavých příměsí v procesu varu.

PŘIPRAVOVANÉ EXPERIMENTY

Jak bylo již řečeno, pro výzkum heterogenních jader byla již na ČVUT v Praze vybudována dvě experimentální zařízení (laboratorní parní trať s dýzou, mobilní expanzní komora). V současnosti je ve spolupráci ČVUT v Praze, Ústavu termomechaniky AV ČR a Ústavu chemických procesů AV ČR budováno další zařízení – mobilní trať pro odběr vzorku přehřáté páry, jeho úpravu a následnou analýzu moderními metodami pro měření atmosférických aerosolů [8].

Odběr vzorku páry je prováděn kontinuálně. Ze stavových podmínek v místě odběru, které budou odpovídat suché páře, je třeba vzorky převést na atmosférický tlak p_{lab} a teplotu okolí T_{lab} , kdy je možné použít aerosolovou měřicí techniku. Abychom zamezili kondenzaci páry, bude pára za tlaku a teploty v místě odběru smíchána s inertním plynem. Tlak a teplota směsi budou potom redukovány na atmosférické podmínky. Minimální zředění páry může být charakterizováno maximálním molárním zlomkem x_{max} vody ve směsi s plynem:

$$x_{\text{max}} = p_s(T_{\text{lab}}) / p_{\text{lab}},$$

kde p_s je tlak syté páry pro danou teplotu. Pro teplotu $T_{\text{lab}}=15^\circ\text{C}$ (288 K) je $p_s=1.69$ kPa. Pro $p_{\text{lab}}=100$ kPa je $x_{\text{max}}=0.017$.

Pro indikaci částic je uvažován kondenzační čítač. Detekční limit kondenzačního čítače částic je $D_{\text{CPCmin}}=1$ částice $\text{cm}^{-3} = 1 \cdot 10^6$ částic m^{-3} . Stanovíme minimální detekovatelný počet kapek N_{min} na 1 kg páry: $N_{\text{min}} = D_{\text{CPCmin}} R_w T_{\text{lab}} / (x_{\text{max}} p_{\text{lab}}) = 7.8 \cdot 10^7$ částic kg^{-1} , zaokrouhleně 10^8 částic kg^{-1} . (Specifická plynová konstanta vody: $R_w = 462$ J kg^{-1} K $^{-1}$.) Tento detekční limit je zcela dostačující vzhledem k pozorovaným počtům nukleovaných kapek (tabulka 3) a bude postačovat i v případě, že se bude jednat o poměrně malý počet (řádově 10^9 kg^{-1}) velkých částic, vzniklých vysušením kapek unášených parou.

Potřeba dosažení věrohodných výsledků klade vysoké nároky na vzorkovací trať. Je zapotřebí dosáhnout toho, že se aerosolové částice dostanou z místa odběru až do měřicího přístroje pokud možno v témže fyzikálním stavu. Je třeba zabránit lokální kondenzaci, sedimentaci, koagulaci, a falešným zdrojům částic.

Hlavním předpokládaným přínosem navrženého experimentu je zjištění významu velkých částic ($d > 3$ nm v hydratovaném stavu). Pokud se ukáže, že rozhodující část hmotnosti příměsí je akumulována ve velkých částicích, bude zřejmě většina vodní páry kondenzovat homogenní cestou, protože zárodků nebude dostatečný počet. Velká heterogenní jádra by ale zcela jistě byla aktivována s velkým předstihem před nástupem homogenní nukleace a dala by vzniknout pozorovanému předčasnému kondenzátu (early condensate).

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory grantového projektu GA ČR 101/05/2524.

LITERATURA

- [1] Moore, M.J., Sieverding, C.H., (1976). Two-Phase Steam Flow in Turbines and Separators. Mc Graw-Hill, New York.
- [2] Petr, V., Kolovratník, M., (2000). Měření kapalně fáze na turbíně 200 MW a 210 MW. Praha, ČVUT, Fakulta strojní, Z-533/2000.
- [3] Kolovratník, M., Petr, V., (2002). Vlhkost páry za koncovým stupněm turbíny 1000 MW. Praha, ČVUT, Fakulta strojní, Z-542/2002.
- [4] Stelz, W.G., Lee, P.K., Lindsay, W.T., (1983). The Verification of Concentrated Impurities in Low-Pressure Steam Turbines. *TASME J. of Engineering for Power*, 1, 192-198.
- [5] Svoboda, R., Pflug, H.D., Warneke, Th., Koebel, M., (2004). Investigations into the Composition of the Early Condensate in Steam. *VGB*, 11, 74-79.

- [6] Šafařík, P., Fořt, J., Kolovratník, M., Kozel, K., Petr, V., (2005). Parní turbína s vysokou účinností 1. část, ČVUT v Praze FS, zpráva Z-194/05.
- [7] Petr, V., Kolovratník, M., Hanzal, V., (2003). Instrumentation and Tests on Droplet Nucleation in LP Steam Turbines. PowerPlant Chemistry (ISSN 1438 5325), V 5, N 7, 389-395.
- [8] Kolovratník, M., Hrubý, J., Ždímal, V., (2003). Využití nových metod měření aerosolů pro výzkum struktury heterogenních kondenzačních jader ve vodní páře. ÚT AV ČR, výzkumná zpráva Z-1334/2003.
- [9] Hinds, W.C. Aerosol technology. (Second edition) Wiley, New York, 1999.

MODEL OF DROPLET GROWTH IN MIXTURE OF NONANE, METHANE AND SUPERSATURATED CARBON DIOXIDE

P. KREJČÍ

Laboratory of phase transition kinetics, Institute of Thermomechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic; Dolejšková 5, Prague 182 00, Czech Republic; pkrejci@it.cas.cz

Keywords: shock tube, droplet growth, supersaturated CO₂

INTRODUCTION

This work is part of project dealing with condensation phenomena in natural gas like systems. Knowledge of condensation processes is needed to transport and clean natural gas efficiently.

The desire was to use existing setup, based on the shock tube described in Looijmans (1995), to measure nucleation rate and droplet growth in mixture of methane, propane and supersaturated carbon dioxide – CH₄/ C₃H₈/CO₂. Preliminary experiments showed, see fig. 1, that we were dealing with problem of fast growing droplets and thus we weren't able to get from data set as many information as we would like to. Proposed solution was to predict window of parameters (range of temperatures, pressures and mixture compositions) for laboratory setup such that the growth would be slower. Because of prediction it was necessary to make suitable model of droplet growth for given mixture.

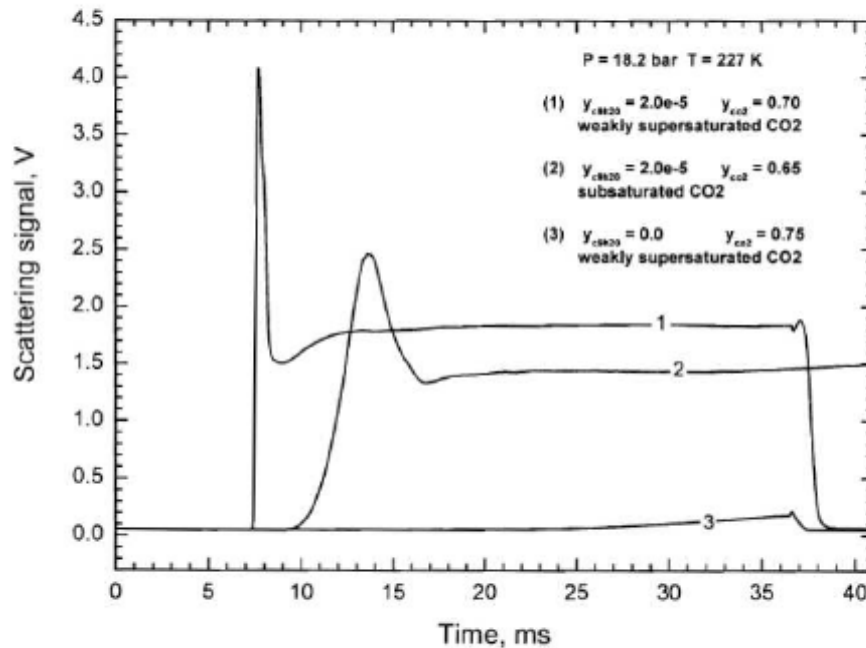


Figure 1. Results of preliminary experiments, Labetski and van Dongen (2005).

DESCRIPTION OF MODEL

The key idea of the model is an assumption that every droplet consists of two parts: core and shell, see fig.2. The core is assumed to be pure nonane. Composition of the shell is CO₂ with dissolved methane. The assumption is based on results of preliminary tests with subsaturated and weakly supersaturated CO₂ and also can be deduced with respect to the conditions of experiments (temperature and pressure after expansion $T = 225$ K, $p = 20$ bar) in comparison with critical point of each component of mixture. With the key idea in our mind, solution of the problem can be splitted in two steps: estimation of nucleation rate of nonane and computation of surface growth of CO₂. For estimation of nucleation rate *Internally Consistent Classical nucleation Theory* (ICCT) has been used, e.g. Luijten (1998). Basic equations for description of the surface growth will follow, more details in Krejčí (2005).

The model of growth itself is solution of quasi-steady droplet growth. Droplet is assumed to be in internal equilibrium and in hydrodynamical (continuum) regime of growth which is the same as saying

$$Kn = \frac{l}{R} \ll 1 \quad (1)$$

where Kn is the *Knudsen number* defined as free molecular path divided by radius of droplet. Mass transport toward the droplet is in continuum regime diffusion controlled and final equation for surface growth is

$$\frac{dR^2}{dt} = -2 \frac{\rho_- D_{AB}}{\rho_l - \rho_R} \ln \left(\frac{1 - y_{A-} \cdot G}{1 - y_{AR} \cdot G} \right) \quad (2)$$

where ρ_- , ρ_R mean densities of gaseous phase in far distance from droplet and at droplet surface respectively; D is binary diffusion coefficient; ρ_l is density of liquid phase; y_{A-} , y_{AR} are molar fractions of condensing component in far distance from droplet and at droplet surface respectively; G is ratio of molar fluxes of components at droplet surface. Heat transfer is approximated by the "wet bulb" equation

$$\dot{Q} = -\dot{M} \cdot L \quad (3)$$

where on the left hand side is total heat flow and on the right hand side is total molar flow of condensing component multiplied by latent heat of condensing component. All gases are concerned as ideal gases.

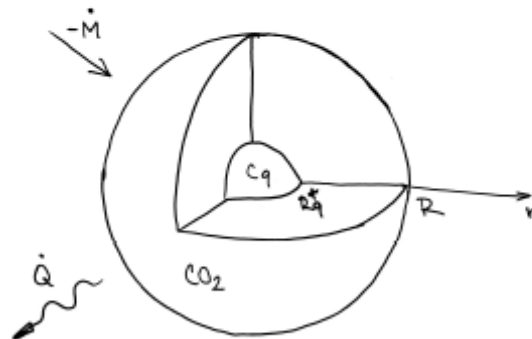


Figure 2. Scheme of the droplet: the core and the shell with heat and molar flow.

RESULTS

Series of experiments with parameters suggested on the basis of the model has been performed recently. The experiments were successful. Scattering and transmitted intensity signals allow extracting information about CO₂ droplet growth and droplet number density, see fig.3.

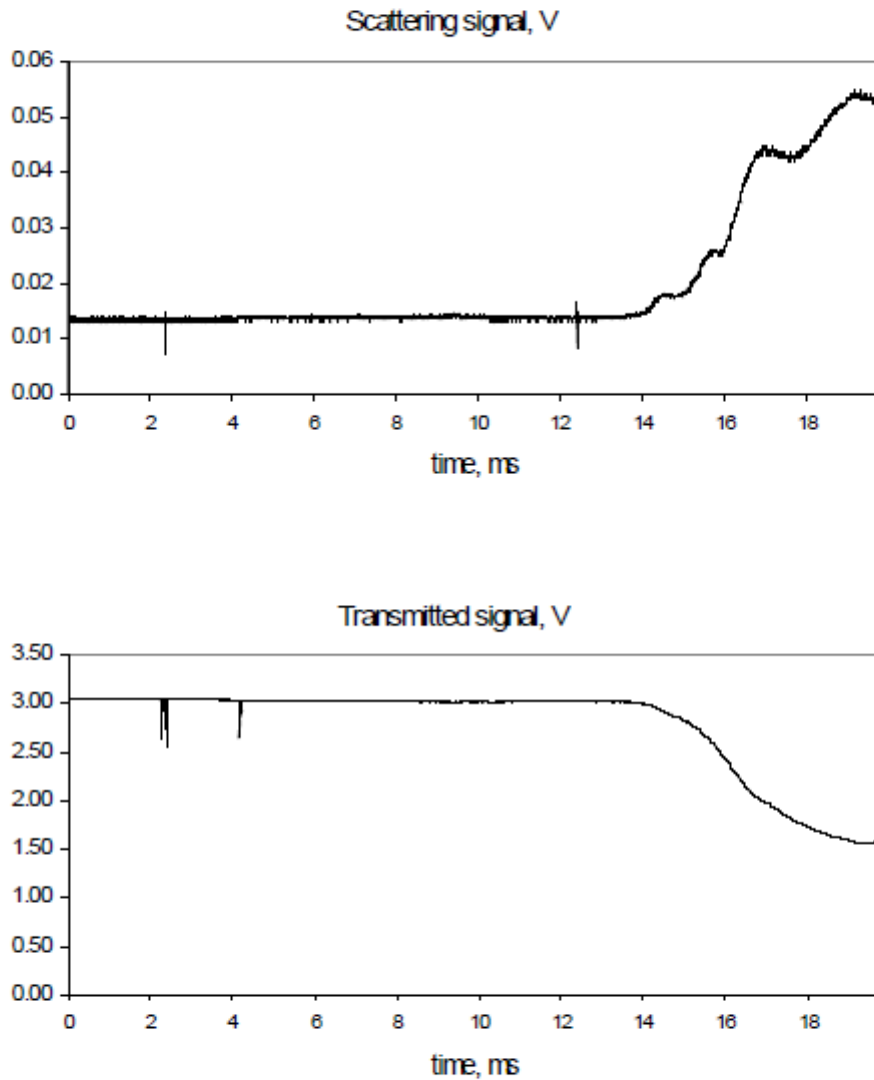


Figure 3. Example of scattering and transmitted intensity signals, taken from Labetski and van Dongen (2005).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Projects no. A2076203 GA AS CR and AV 0Z 20760514.

Special thanks to my supervisors: prof. Rini van Dongen (TUE) and Dr. Jan Hrubý (IT CAS) for giving me opportunity and support and ir. D.G. Labetski, PhD for conducting the experiments.

REFERENCES

- Krejčí P. (2005) Model of droplet growth in mixture of n-nonane, methane and supersaturated carbon dioxide, *internal report*, Eindhoven, Netherlands.
- Labetski D. G., and van Dongen M. E. H. (2005) private communication.
- Looijmans K.N.H (1995) *PhD Thesis*, Eindhoven, Netherlands.
- Luijten C.C.M (1998) *PhD Thesis*, Eindhoven, Netherlands.

VLIV NOSNÉHO PLYNU NA KINETIKU HOMOGENNÍ NUKLEACE EXPERIMENTY V PŘESYCEÝCH PARÁCH 1-PROPANOLU V HELIU

V. ŽDÍMAL, D. BRUS

Laboratoř chemie a fyziky aerosolů, Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 16502 Praha, ČR

ÚVOD

Podle klasické teorie nukleace je rychlost homogenní nukleace v přesycené páře řízena dvěma parametry: teplotou a přesycením (poměrem nasycení). Po dlouhou dobu se předpokládalo, že vliv nekondenzujícího nosného plynu přítomného v experimentálním zařízení je zanedbatelný. Nosný plyn sloužil pouze ke stabilizaci paroplynné směsi a k tomu, aby dostatečně rychle odváděl kondenzační teplo z míst vzniku nové fáze, aby proces bylo možno považovat za izotermní.

V posledních třiceti letech se velmi zpřesnily experimentální metody ke studiu homogenní nukleace. Namísto dřívějších určování “kritických přesycení”, “počátků kondenzace” či přesněji “poměru nasycení, který je potřebný k dosažení určité rychlosti nukleace, např. $1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, za dané teploty” začaly být měřeny skutečné hodnoty rychlostí nukleace jako funkce teploty a přesycení (Heist a He, 1994). Začal se důsledně uplatňovat princip oddělení nukleace a růstu (decoupling), a to jak v zařízeních založených na adiabatické expanzi (expanzní komory, rázové trubice), tak v zařízeních, ve kterých přesycená pára vzniká neizotermní difúzí (statické a průtočné difúzní komory). Zpřesnily se také metody určování počtu vzniklých kapek, v expanzních zařízeních se začala používat metoda CAMS (Constant Angle Mie Scattering), v difúzních komorách pak metody fotonásobiče a digitální fotografie.

Všechny tyto pokroky umožnily studovat kinetiku homogenní nukleace v poměrně širokém rozsahu operačních parametrů, včetně oblasti zvýšených tlaků. Zjistilo se přitom, že zejména při vyšších tlacích musí být nosný plyn vzat v úvahu (Čukanov a Kuligin, 1987, Heist a spol., 1994, Luijten a spol., 1997). Při těchto tlacích však bylo možné argumentovat, že už se může jednat o binární nukleaci, případně že jev by bylo možné vysvětlit zpřesněním popisu reálného plynu. Začaly se také objevovat práce ukazující, že nosný plyn může mít nezanedbatelný vliv i v oblasti normálních a snížených tlaků (Katz a spol., 1988; Ždímal a spol., 1994). Nicméně, v podstatě všechny tyto výsledky za normálních tlaků byly získány v difúzních komorách, v expanzních zařízeních tento jev pozorován nebyl (Viisanen a spol., 1993). To vzbudilo pochybnosti, zda se nejedná o experimentální artefakt spojený s difúzními komorami.

První z možných vysvětlení bylo, že totiž celý “jev” je prostě výsledkem naší nedokonalé znalosti fyzikálně-chemických vlastností daného systému, zejména transportních parametrů v plynné fázi (difúzní koeficient, tepelná vodivost, viskozita, tepelně-difúzní faktor). Později se ukázalo, že toto vysvětlení je nedostatečné (Ždímal, 1998) a byl ukázán postup, jak konstruovat sadu transportních vlastností, aby byla vnitřně konzistentní (Ždímal a Smolík, 1998).

Dalším možným vysvětlením bylo, že vlivem teplotních a koncentračních gradientů ve statické difúzní komoře dochází k posuvu pozorované “nukleační zony” v závislosti na tlaku, a že tento vliv není zahrnut v modelu. Po detailním zkoumání možného vlivu foretických jevů na posun pozorované nukleační zony bylo ukázáno, že až na výjimky jsou tyto vlivy zpravidla zanedbatelné. Byly otestovány modely popisující dynamiku následného chování vzniklých zárodků, zahrnující vlivy Stefanova toku, termoforézy, difuzoforézy, kondenzačního růstu a samozřejmě gravitace a odporu prostředí (Ždímal a spol., 1996).

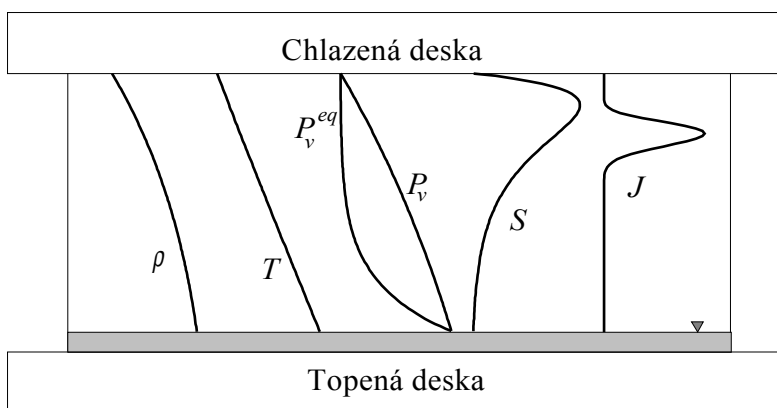
Pravděpodobně nejslabším místem metody statické difúzní komory je předpoklad, že komora je dostatečně nízká, a že tedy transportní procesy v blízkosti její osy nejsou měřitelně ovlivněny stěnou komory, která je topená. Na tomto předpokladu stojí použití tradičního jednorozměrného (1-d) modelu přenosu hmoty a tepla, sloužícího k výpočtu vertikálních profilů teploty a koncentrace (přesycení). K ověření splnění tohoto předpokladu byly nezávisle na sobě formulovány dva dvojrozměrné (2-d) modely spřaženého transportu tepla, hmoty a hybnosti ve statické difúzní komoře (Fergusson a Nuth, 1999; a Stratmann a spol., 2001). Ukázalo se, že použití 1-d modelu může v některých případech vést k nepřesnému určení teplotních a koncentračních profilů i v centrální části komory. Po důkladném otestování modelu se však ukázalo, že i když pozorovaná závislost rychlosti nukleace na tlaku po

zpřesnění vypočtených teplotních a koncentračních polí mírně zeslábla, rozhodně se pozorovaný jev nepodařilo vysvětlit.

Tématem práce bylo experimentální studium kinetiky homogenní nukleace v přesycených parách 1-propanolu ve směsi s heliem, zejména pak studium vlivu nosného plynu na nukleaci. V práci byla použita metoda statické difúzní komory s tím, že samotná rychlost nukleace byla určována metodou digitální fotografie s následnou analýzou obrazu (Ždímal a spol., 2000). Tato metoda umožňuje studovat závislost rychlosti nukleace na přesycení na izotermách, a to nezávisle na nukleační teorii. Vybrané izotermy byly proměřeny na několika úrovních celkového tlaku. Byly také provedeny další cílené experimenty, ve kterých se rychlost nukleace měnila pouze s tlakem, zatímco teplota a přesycení byly drženy konstantní.

METODIKA

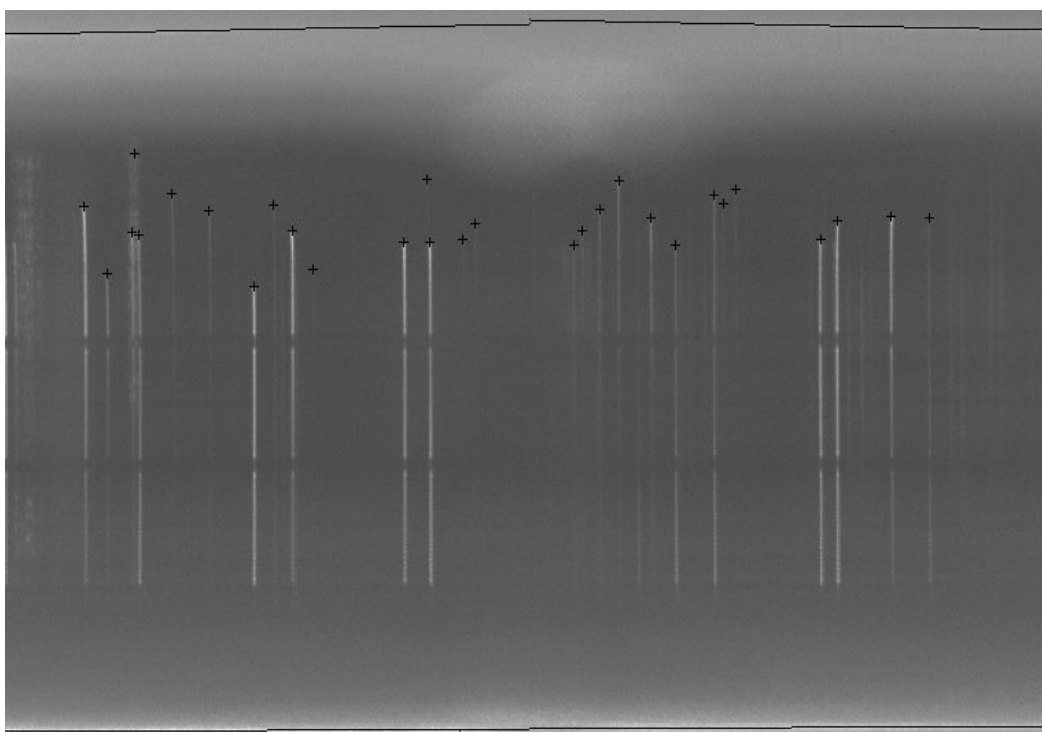
Princip činnosti statické difúzní komory byl popsán už dříve (Katz a Ostermier, 1967). Statická difúzní komora je uzavřená nízká válcová nádoba tvořená dvěma kovovými deskami, oddělenými skleněným prstencem. Princip činnosti komory bude vysvětlen dle obr.1. Spodní deska pokrytá tenkým filmem kapaliny je ohřívána, kapalina se odpařuje, difunduje vzhůru nosným plynem a kondenzuje na chladnější horní desce. Ta je mírně kónická, takže kondenzát stéká ve filmu k okraji desky a po stěně se vrací na spodní desku. Druh a množství nosného plynu je zvoleno tak, aby hustota plynné směsi ρ klesala monotónně s výškou. Podobně se chová jak teplota směsi T , tak parciální tlak páry P_v s tím, že klesají s výškou téměř lineárně. Spočteme-li průběh rovnovážné tenze páry P_v^{eq} odpovídající průběhu teploty, pak zjistíme, že je všude nižší než skutečný parciální tlak. Pára je tedy po celé výšce komory přesycená. Přesycení $S (=P_v/P_v^{eq})$ dosahuje maximální hodnoty blízko stropu komory. Se zvyšováním rozdílu mezi teplotami desek zvyšujeme postupně i přesycení a můžeme dosáhnout stavu, kdy v úzké vrstvě horní části komory (takzvané nukleační zóně) začne docházet k homogenní nukleaci měřitelnou rychlostí. Typický tvar závislosti rychlosti nukleace na výšce komory ukazuje křivka J . Zárodky v přesycené páře rychle rostou na viditelnou velikost a pod vlivem gravitace padají do kapalného filmu na spodní desce.



Obrázek 1 Princip činnosti statické difúzní mlžné komory

Určení rychlosti nukleace vychází z postupu, který vyvinuli Smolík a Ždímal (1994). Komora je z boku osvětlena svazkem He-Ne laseru, roztaženým válcovou optikou tak, aby osvětloval komoru po celé výšce. Na kapkách vzniklých uvnitř svazku dochází k rozptylu světla a proto mohou být jejich dráhy zaznamenány fotoaparát, jehož osa je kolmá k rovině svazku. Na trajektorii každé kapky lze určit vertikální polohu místa, kde vznikla. Když vyhodnotíme dostatečně velký soubor těchto poloh, získáme rozdělení rychlosti nukleace po výšce komory. Každé lokální hodnotě rychlosti nukleace pak lze přiřadit lokální hodnoty teploty a přesycení, vypočtené řešením modelu přenosu tepla a hmoty v difúzní komoře.

Metoda byla nejprve ověřena měřením v parách dioktylfthalátu a později i dalších látek. Hlavní předností je její nezávislost na nukleační teorii a také možnost vizuálně kontrolovat kvalitu experimentu na trajektoriích kapek. Nevýhodou metody je její pracnost, mnoho času zabere zpracování filmů a "ruční" vyhodnocování snímků. Ve snaze zachovat hlavní výhody metody a minimalizovat její pracnost byl klasický fotoaparát nahrazen digitální 16-bitovou CCD kamerou. Kvalita snímků zaznamenávaných touto kamerou je srovnatelná s kvalitou původních fotografií. Celé série digitálních snímků jsou vyhodnocovány poloautomaticky postupy analýzy obrazu, takže celý proces je mnohem efektivnější a jeho výsledek není ovlivněn subjektivním vlivem pozorovatele. Příklad vyhodnoceného snímku je na obr. 2.



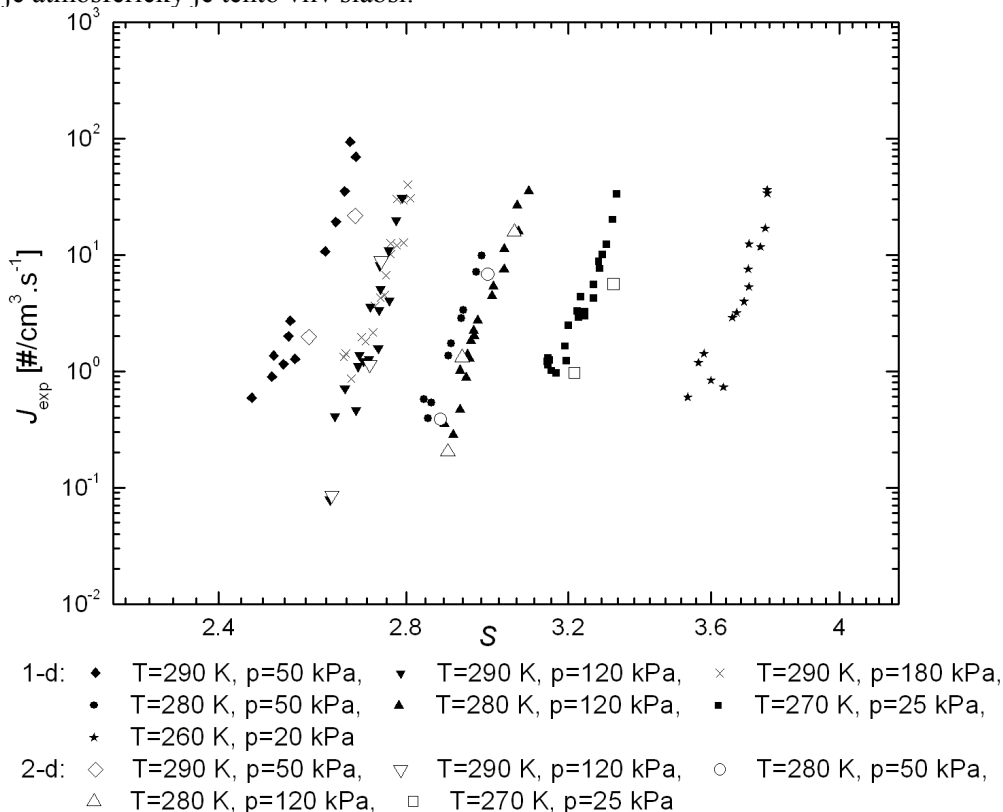
Obrázek 2 Digitální fotografie trajektorií kapek vzniklých ve statické difúzní komoře. Černé čáry podél dna a stropu komory označují polohy kapalných filmů nalezené algoritmem. Bílé svislé čáry jsou trajektorie kapek, černé křížky označují pozice počátků jednotlivých trajektorií.

VÝSLEDKY

Měření na izotermách probíhá tak, že se teploty desek nastaví na hodnoty, při kterých vypočtená poloha předem zvolené izotermy je přibližně v místě maxima experimentální hodnoty rychlosti nukleace. Poté se v tomto ustáleném stavu vyfotografuje dostatečně velký počet trajektorií kapek, aby bylo možné určit lokální hodnotu rychlosti nukleace s dostatečnou přesností. Teploty obou desek se protisměrně posunou (zpravidla o několik setin K) tak, aby poloha izotermy zůstala přibližně ve stejné výšce, změněná hodnota přesycení přitom způsobí změnu v měřené hodnotě lokální rychlosti nukleace. Takto se proměří celá izoterma. V další sadě experimentů se celý postup opakuje, avšak při nové hodnotě celkového tlaku. To umožní proměřit stejnou izotermu pro různé hodnoty celkového tlaku.

V systému 1-propanol – helium byly proměřeny izotermy 260 K, 270 K, 280 K a 290 K. Izoterma 290 K byla proměřena pro tři hodnoty celkového tlaku, a to 50, 120 a 180 kPa, izoterma 280 K pro dvě hodnoty celkového tlaku, a to 50 a 120 kPa. Nižší dvě izotermy byly proměřeny jen pro jednu hodnotu tlaku, kvůli nutnosti splnit poměrně přísnou podmínku stability plynné směsi v komoře. Všechny experimenty byly vyhodnoceny pomocí 1-d modelu transportních procesů, některé také pomocí 2-d modelu. Výsledné izotermní závislosti měřené rychlosti nukleace na přesycení jsou uvedeny na obr. 3.

Z obrázku lze vyvodit dva závěry týkající se vlivu celkového tlaku. Byla potvrzena předchozí pozorování, totiž že s poklesem celkového tlaku měřená rychlost nukleace roste, např. na izotermě 290 K vede pokles tlaku ze 120 na 50 kPa ke zvýšení pozorované rychlosti nukleace zhruba o jeden a půl řádu. Na izotermě 280 K je pozorovaný vliv tlaku slabší, ale přesto zřejmý. Použití 2-d modelu pozorovaný jev nevysvětlilo, došlo pouze k mírnému posunu poloh izoterem směrem k vyšším přesycením. V dalších experimentech byly teplota i přesycení drženy konstantní a byl studován čistě vliv celkového tlaku na rychlost nukleace. Ukázalo se, že vliv celkového tlaku na rychlost nukleace roste směrem k nižším tlakům, při tlacích vyšších než je atmosférický je tento vliv slabší.



Obrázek 3 Experimentální rychlosti nukleace J_{exp} jako funkce přesycení S v systému 1-propanol – He. Plné symboly označují výsledky vyhodnocení 1-d modelem, prázdné symboly stejného tvaru označují zpracování vybraných experimentů na dané izotermě 2-d modelem.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři této práce děkují za podporu grantu č. IAA2076203, uděleného Grantovou agenturou Akademie věd České Republiky v roce 2002. Dík patří také vedoucímu laboratoře a kolegovi Jiřímu Smolíkovvi za jeho dlouholetou podporu výzkumu nukleace v laboratoři.

LITERATURA

- Heist, R.H., He, H. (1994) *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 781.
Čukanov, V.N., Kuligin, A.P. (1987) *Teplofizika Vysokikh Temperatur* **25**, 70.
Heist R.H., Janjua M., Ahmed J. (1994) *J. Phys. Chem.* **98**, 4443.
Luijten C.C.M., Bosschaart K.J., van Dongen M.E.H. (1997) *J. Chem. Phys.* **106**, 8116.
Katz, J.L., Hung, C.-H., Krasnopoler, M. (1988), v *Proceedings of the 12th ICNAA* (vyd. Wagner P.E. a Vali G.), Springer-Verlag, s.356-359.
Ždímal V., Smolík J., Meijer I.G.N. (1994) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **59**, 253.

- Viisanen Y., Strey R., Reiss H. (1993) *J. Chem. Phys.* **99**, 4680.
- Ždímal V., Smolík J. (1998) *Atmos. Res.* **46**, 391.
- Ždímal V. (1998) Disertační práce, VŠCHT Praha, ČR.
- Ždímal, V., Tříška, B., Smolík, J. (1996) *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **106**, 119.
- Ferguson F.T., Nuth J.A. (1999) *J. Chem. Phys.* **111**, 8013.
- Stratmann F., Wilck M., Ždímal V., Smolík J. (2001) *J. Phys. Chem. B* **105**, 11641.
- Ždímal V., Smolík J., Hopke P.K., Matas J. (2000) v *15th ICNAA, Book of Abstracts*, Rolla, USA, 6.-11. srpna 2000, s. 311-314.
- Katz, J.L., Ostermier, B.J. (1967) *J. Chem. Phys.* **47**, 478.
- Smolík J., Ždímal V. (1994) *Aerosol Sci. Technol.* **20**, 127.