

1. Engelsk sammanfattning

Design of a thermodenuder for characterisation of the volatility of aerosol particles

Andreas Dahl

Department of Design Sciences, Division of Ergonomics and Aerosol Technology, Lund Institute of Technology, Sölvegatan 26, Lund, Sweden

Abstract

The conditioning of aerosol particles in a thermodenuder at suitable temperatures and thereby removing volatile substances from the aerosol gives a proper way of characterising the aerosol. At Lund Institute of Technology a thermodenuder, optimized for scanning mobility particle sizers has been built. The aim for the design was to build a thermodenuder with characteristics equal to existing thermodenuders. The main characteristics of a thermodenuder are residence time and particle penetration. The aerosol residence time at temperatures 373- 673 K was calculated from the temperature profile and the penetration for monodisperse aerosols with diameter 20-100 nm in the temperature range 300- 873 K was measured using a tandem-DMA. Initial evaporation measurements have been performed on KCl-aerosols, showing that the equipment gives sharp evaporation characteristics at high temperatures. The thermodenuder characteristics was comparable to existing thermodenuders and the evaporation measurements agreed with comparable published work.

Introduction

Detailed characterisation of airborne ultrafine particulate matter (< 100 nm) has lately become more important, because recent research has shown that the adverse effects on human health from ultrafine particles exposure may be greater than previously assumed (Dockery, *et al.*, 1993). The anthropogenic production of the ultrafine particulate matter is high from e.g. combustion processes (Pagels *et al.* 2003).

In order to better understand the chemistry and the formation of these particles new equipment, which have both high time and particle size resolution, is required. Traditional techniques (i.e. filters or cascade impactors) don't have these qualities, especially not for ultrafine particles. The development of aerosol conditioners that heat the aerosol and volatilise substances from the particle fraction in the aerosol and adsorb the vapours, before particle size is measured, has proven to give a new way of characterise aerosols. The equipment is often referred to as thermodenuder or TD.

A number of TD's have been developed for different aerosols and optimised for different particle sizers. At the Division of Ergonomics and Aerosol Technology at the Lund Institute of Technology a TD was designed similar to the one developed by Burtscher *et al.* (2001), but with an increased temperature range. The aim was to build a TD with qualities, as residence time and penetration, comparable to the TD Burtscher *et al.* (2001) built. The TD will hereafter be called the LUND-TD.

Design of the LUND-TD

The design of the LUND-TD is optimised for flow rates between 0.3 and 1.0 l/min, flows which are preferred for Scanning Mobility Particle Sizers (SMPS, TSI, Inc., USA). The heater consists of an 18 mm in diameter, 550 mm long insulated tube. Thermocouples are brazed on the outside of the heater, one at the middle and one 50 mm from the exit. The regulator is connected to the middle thermocouple, while the

second can be used to check the exit temperature. A 500 mm long denuder tube with activated carbon is used as adsorbent. The heater is capable of operating up to 1073 K. In order not to incinerate the carbon, a 500 mm long tube with a diameter of 8 mm replaces the adsorbent when the TD is used at higher temperatures (see figure 1).

Characterisation of the LUND-TD

Temperature profile and residence time

The temperature profile in the heater tube was measured at the flow rates 0.3 and 1.0 l/min at different set temperatures (T_s) 373, 423, 473, 523 and 573 K with a thermocouple, which was moved into the tube. The profiles at $T_s = 373, 473$ and 573 K at the flow rates of 0.3 and 1.0 l/min are displayed in figure 2.

The residence time for the aerosol at T_s was calculated as the time when the aerosol was at a temperature higher than ($T_s - 25$ K). As the Reynolds number (Re) was $\ll 2000$, the flow was assumed to be laminar, giving a parabolic flow profile. This means that the flow velocity in the central core is twice the mean velocity. Because of the thermophoresis, when the aerosol is heated, the aerosol particles undergo radial focusing into the central line of the flow (Orsini, 1998). Thus aerosol particle residence time was assumed to be half the mean aerosol residence time. The residence times are displayed in table 1.

Table 1. Estimated residence times for the aerosol at different T_s and flow rates

T_s [K]	Flow rate [l/min]	
	0,3	1,0
373	7,6 s	2,2 s
423	5,9 s	1,7 s
473	4,8 s	1,3 s
523	4,0 s	1,1 s
573	3,4 s	0,9 s

Penetration

The deposition processes in the TD are: thermophoresis, diffusion and sedimentation. Sedimentation is of minor importance for ultrafine particles, while diffusion and thermophoresis are the most pronounced deposition processes in the TD, especially in the section of the TD where they work in the same direction, i.e. when the aerosol cools.

The penetration was measured for monodisperse aerosols with particle diameters 20, 30, 50 and 100 nm at the flow rates 0.3, 0.6 and 1.0 l/min and at TD temperatures from room temperature up to 773 K. A nebulizer model 3076 (TSI. Inc., USA) was used to generate a K_2SO_4 -aerosol, and an electrostatic classifier (EC) model 3071 (TSI. Inc., USA) was used to select the particle sizes. A Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)-system, consisting of an EC model 3071 and a Condensation Particle Counter (CPC) model 3010 (TSI. Inc., USA), was used to count the particles leaving the LUND-TD.

The penetration ratio of particles in the LUND-TD was modelled with statistical modelling software Modde 6.0 (Umetrics, Sweden), in order to evaluate the parameter

dependence for the penetration and to correct results in future measurement. The parameters included in the model where: temperature, flow rate and particle diameter. The penetration function

$$P = 1.056 - 1.27 \cdot 10^{-3} T + 0.320 \cdot Q + 2.01 \cdot 10^{-3} \cdot D_p + 5.51 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 0.273 \cdot Q^2 - 1.38 \cdot 10^{-5} \cdot D_p^2 + 3.97 \cdot 10^{-4} \cdot Q \cdot F \quad (1)$$

where T is the temperature in Kelvin, Q is the flow rate in l/min and D_p is the particle diameter in nm, was found to agree well with the penetration in the TD made by Burtscher *et al.* (2001).

Evaporation of KCl

The evaporation measurements on the KCl-aerosol were performed to investigate the effects of particle diameter, residence time and total mass concentration.

The KCl-aerosol was generated with a nebulizer model 3076 from a 1% solution of KCl in water. 40 respective 80 nm particles were selected with a DMA. The total mass concentration of particles entering the TD was varied from 3 to 900 ng/m³ and measurements was performed at flow rates 0.3 and 1.0 l/min. Particle diameter was measured after the TD with the SMPS-system.

As seen in figure 3 the differences in mass concentration does not inflict on the evaporation. This means that, in this region, the concentration is not limiting the evaporation. The Kelvin effect leads to ascending vapour pressure with decreasing particle diameter and because of that, the difference in diameter leads to a ~30 K difference in evaporation temperature (T_E) between the two particle sizes (see figure 3). Figure 3 also shows the effect of residence time. The low flow (0.3 l/min) gives a 30 K lower T_E than the high flow 1.0 l/min.

Discussion

The performance of the LUND-TD satisfied the aim of the design, since both the results of the penetration measurements and the temperature profile agrees with the performance of the TD Burtscher *et al.* (2001) built. Nevertheless some reconstructions and characterising are vital for the future work with TD measurements. In field measurements the insulation of the heater has given long waiting time when the TD is cooling off. Thus an active cooling system for the heater must be constructed. The activated carbon in the adsorber will eventually be overloaded by evaporated material. The capacity off the adsorber must be investigated.

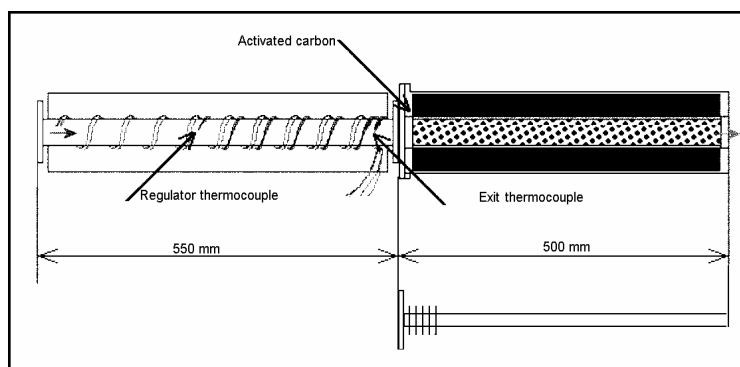


Figure 1. Schematic overview of the LUND-TD and the location of the thermocouples.

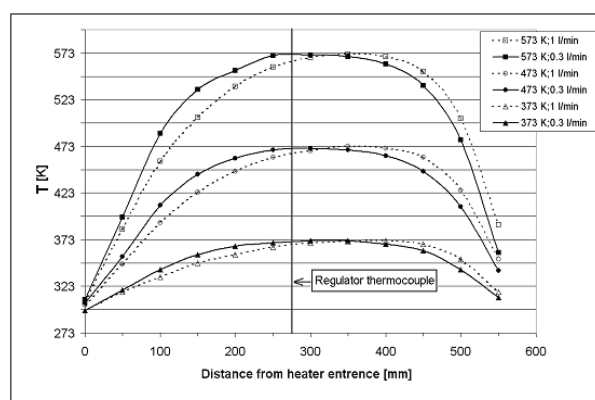


Figure 2. Temperature profile in the heater at different flows and T_s .

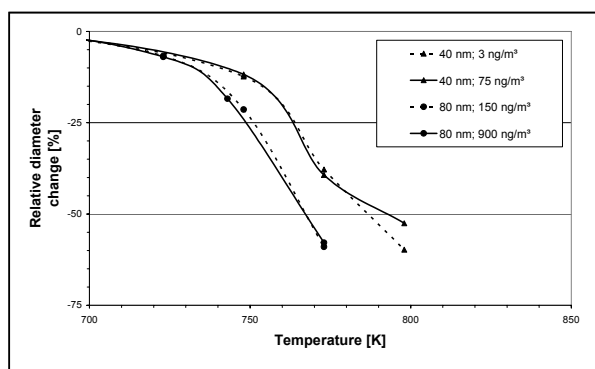


Figure 3. Diameter change of KCl particles at different mass concentrations.

References

Dockery D. W., Pope C. A. III, Xu X., Spengler J. D., Ware J. H., Fay M. E., Ferris B. G. Jr., Speizer F. E., (1993), An association between air pollution and mortality in six US cities, *New England Journal of Medicine*, **329**, 1753–9.

Burtscher H., Baltensperger U., Buckowicki N., Cohn P., Hüglin C., Mohr M., Matter U., Nyeki S., Schmatloch V., Streit N., Weingartner E. (2001). Separation of volatile and non-volatile aerosol fractions by thermodesorption: Instrumental development and applications, *Journal of Aerosol Science*, **32**, 427–442.

Orsini D. A., (1998), The development of a system to measure the volatile sulfuric acid fraction of marine aerosol particles, PhD thesis, Der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig.

Innehållsförteckning

1. Engelsk sammanfattning.....	1
2. Inledning	7
3. Design av LUND-TD:n.....	8
4. Karaktärisering av LUND-TD:n.....	9
4.1 Mätinstrument och utrustning.....	10
Partikelgenerering.....	10
Mätning av partikelstorleksfördelning med SMPS-system	10
4.2 Försöksuppställning	14
Temperaturprofil och uppehållstid.....	14
Penetrationsmätningar.....	15
Evaporering av DOS-olja från partiklar.....	16
Evaporering av KCl från monodispersa partiklar	17
5. Resultat och diskussion.....	17
5.1 Temperaturprofil och uppehållstid.....	17
5.2 Penetrationsmätningar.....	18
5.3 Evaporering av DOS-olja från partiklar.....	22
5.4 Evaporering av KCl från monodispersa partiklar	23
6. Slutsatser och framtida utveckling.....	24
7. Referenser	26

2. Inledning

Luftburna partiklar i olika arbetsmiljöer har länge ansetts vara ett problem för hälsan. Samband har också påvisats mellan olika typer av aerosoler och hjärt- och kärlsjukdomar samt vissa lungsjukdomar (Dockery, 1993) (EPA, 2002) redan vid de låga koncentrationer vi har i omgivningen i Sverige idag. Fokuseringen har på senare tid hamnat på ultrafina partiklar ($< 0,01 \mu\text{m}$), som bland annat bildas i olika förbränningsprocesser (Pagels *et al.*, 2003) (Burtscher *et al.*, 1998). Dessa ultrafina partiklar, vars totala massa normalt enbart utgör en bråkdel av den totala partikelmassan, måste separeras från större partiklar för att möjliggöra kemisk karaktärisering. Vid kemisk karaktärisering av partiklar krävs oftast att partiklarna samlas in på filter eller impaktorplattor, för att sedan undersökas i laboratorium. Förfarandet medför att provet åldras och komponenter kan evaporera eller förändras i väntan på analys. För partiklar i storleksordningen 10- 100 nm måste långa insamlingstider (~ 24 h) användas, vilket ger dålig tidsupplösning. Ofta är det heller inte alltid möjligt att samla upp tillräckligt material för analys, trots att dygnslånga insamlingstider används.

Ett alternativ till kemiska analyser är att med direktvisande instrument bestämma fysikaliska egenskaper. Ett sätt är att konditionera partiklarna innan storleksfördelningen bestäms med direktvisande partikelstorleksuppdelande instrument som till exempel Aerodynamic Particle Sizer (APS, TSI, Inc., USA) (för partiklar med diameter från $0,5 \mu\text{m}$ upp till $20 \mu\text{m}$) eller Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, TSI, Inc., USA), ($0,01- 1 \mu\text{m}$) och fördelningen jämförs sedan med den okonditionerade fördelningen. I en termodenuder värms aerosolen upp till en väldefinierad temperatur, för att studera hur olika substanser i partiklarna evaporerar på grund av den tillförda energin. I termodenudern passerar aerosolen först en värmare, aerosolen kyls därefter i en denuder och evaporerade substanser adsorberas på adsorbenten i denudern (se figur 2). Genom att mäta partikelstorleksfördelningen av aerosolen efter att den passerat termodenudern vid olika temperaturer i värmaren erhålls information om partiklarnas termiska egenskaper med en upplösning med avseende på tid och partikelstorlek som inte kan uppnås varken med filter- eller impaktormetoder. Med termiska egenskaper menas här evaporering av material från partiklar i en aerosol. Temperaturen då material evaporerar är beroende av aktuellt material som evaporerar, uppehållstiden vid temperaturen och, på grund av Kelvin-effekten, partikeldiametern. Om partiklarna dessutom består av flera olika ämnen kan temperaturberoendet bli mer komplext på grund av ångtryckssänkningen och stegvis evaporering. Partiklar med olika sammansättning kan särskiljas i en tandem-DMA-uppställning (TDMA), om de evaporerade substanserna har olika ångtryck.

I litteraturen finner man att ett antal termodenudrar har byggts för att användas till olika applikationer såsom: avskiljning av flyktiga kolväten från dieselpartiklar (Burtscher *et al.*, 2001), karaktärisering av den kemiska sammansättningen av flyktiga komponenter i dieselpartiklar (Philippin, 1999) (Sakurai *et al.*, 2003), bestämning av svavelsyra och ammoniumsulfat i atomsfärsaerosoler (Schmid *et al.*, 2002). Jämförelse av specifikationer mellan några av dem har gjorts (Wehner *et al.*, 2002).

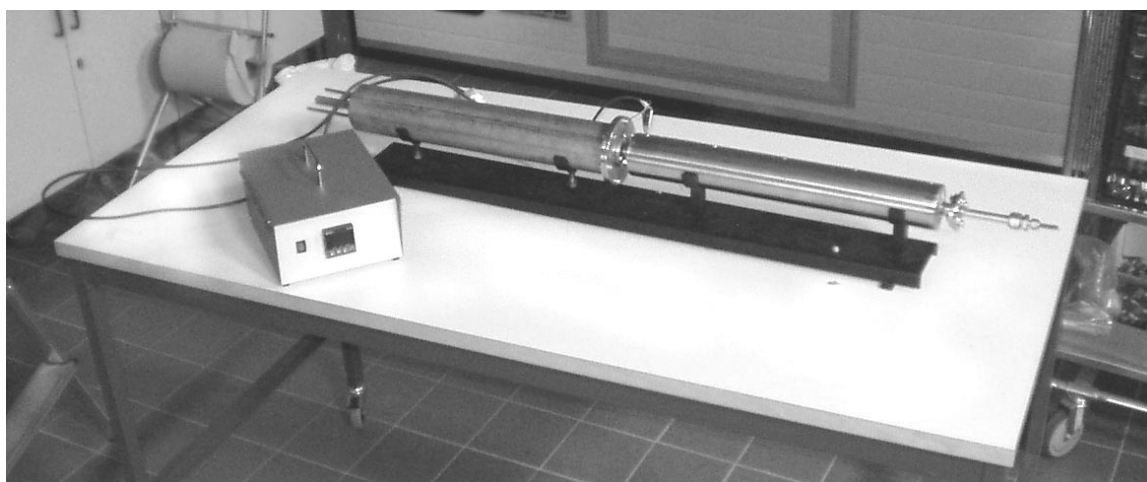
Med detta material till hands har en termodenuder, kallad LUND-TD, designats vid Avdelningen för Ergonomi och Aerosolteknologi vid Lunds Tekniska Högskola.

Kraven som ställdes på termodenudern var att den skulle kunna användas vid flöden lämpliga för SMPS-mätningar (0,3- 1,0 l/min), att instrumentets prestanda skulle motsvara redan byggda termodenudrar med avseende på temperaturområde och uppehållstid. Termodenudern ska även vara förberedd för att kunna styras från PC.

Syftet med detta arbete var att bygga en termodenuder som ska användas som ett rutininstrument i flera olika projekt vid aerosolverksamheten i Lund. Till exempel partiklar från biomassförbränning, inomhuskällor, vägslitage och vid mätningar i blandade aerosoler i utomhusluften.

3. Design av LUND-TD:n

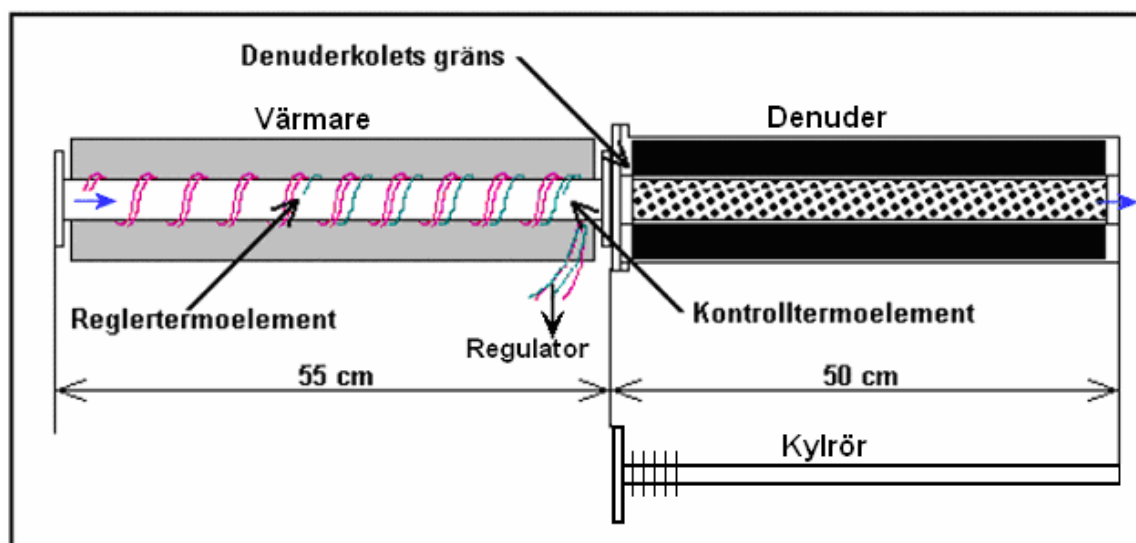
LUND-TD:n (figur 1) har huvudsakligen utformats enligt Burtscher *et al.*'s design (2001). Anledningen var att den termodenudern designades för mätningar på avgaspartiklar från förbränningsprocesser samt atmosfärsaerosoler. Dessutom har utförliga experiment och modeller gjorts för att karaktärisera dess temperaturprofil och partikelpenetration vid flöden som är passande även för våra behov. LUND-TD:n har designats för att ge ett så flexibelt system som möjligt. Detta i syfte att kunna modifiera utrustningen till olika applikationer samt att kunna bygga om systemet och optimera egenskaper såsom temperaturprofil, penetration och värmarens uppvärmnings- och nedkylningstid.



Figur 1. LUND-TD.

Komponenterna i LUND-TD:n är värmare, denuder och regulator (figur 2). Värmaren har tillverkats av H&b Sensors Ltd. (Storbritannien) och består av ett 55 cm långt rostfritt stålror med innerdiametern 18 mm och godstjockleken 1 mm. Värmeslingan är 5,5 m lång och virad och lödad ett 80-tal varv runt röret. Två termoelement typ K är lödade på utsidan av röret, ett på mitten och ett 5 cm från utloppet. Röret har isolerats med ett 3 cm tjockt lager av keramisk isolering. Värmaren kan användas vid temperaturer upp till 1073 K. Regulatorn är av modell N6100-Z-2700-10 (West, Storbritannien) och temperaturen regleras i steg om 1 K. På regulatorn finns även ingångar för att styra temperaturregleringen med PC. Temperaturen regleras mot

termoelementet på mitten medan det andra kan användas för att övervaka temperaturen i den utgående aerosolen.



Figur 2. Värmare, denuder och kylrör samt termoelementens positioner.

Mekaniska verkstaden, Kemicentrum vid LU har tillverkat denudern till systemet. Denudern består av en rundknackad perforerad (hål diameter 3 mm) stålplåt med porositeten 40 % och innerdiametern 18 mm. Ytterröret består av ett 80 mm rostfritt stålrör. Adsorbenten, aktivt kol (RB 4, Norit, Holland) fyller ut utrymmet mellan inner- och ytterröret. I adsorbentutrymmet ligger även två kylslingor, som kan användas för aktiv kylning. RB 4 har flampunkten 723 K, men då det blir kontaminerat av adsorberade ämnen kan flampunkten sjunka ner mot 600 K. För att kunna använda termodenudern i hela värmarens temperaturregister (< 1073 K), konstruerades även en kylare, som ersätter adsorbenten när det aktiva kolet riskerar att antändas. Kylaren består av ett rostfritt stålrör med ytterdiametern 10 mm och godstjockleken 1,2 mm, fem kylflänsar är svetsade vid kylarens inlopp (se figur 2).

4. Karaktärisering av LUND-TD:n

Vid mätningar med termodenuder är det framför allt parametrarna aerosolens uppehållstid och penetrationen, vid den valda temperaturen i värmaren, som påverkar prestandan. Temperarprofilen i LUND-TD:n mättes med ett termoelement, som fördes genom utrustningen. Ur profilen räknades uppehållstiden fram. I syfte att verifiera att uppehållstiden var tillräcklig gjordes två försök att evaporera en aerosol. Första försöket gjordes med en aerosol där partiklarna bestod av NaCl och DOS-olja (Di-octyl-sebacate, pro syntesis, Merck-Schuchardt, Tyskland). DOS-NaCl-aerosolen valdes för att kunna grovt efterlikna atmosfärsaerosoler, som ofta består av blandningar av salter och organiskt material. Andra försöket gjordes med en monodispers KCl-aerosol i en TDMA uppställning. Aerosolen valdes, då KCl har ett lågt ångtryck samt att den har relevans för applikationer som biomasförbränning (Pagels *et al.*, 2003). Penetrationen genom LUND-TD:n mättes för olika partikeldiametrar, flöde och temperaturer. Vid penetrationsmätningarna användes en aerosol av K_2SO_4 , eftersom saltet har ett mycket lågt ångtryck

4.1 Mätinstrument och utrustning

Partikelgenerering

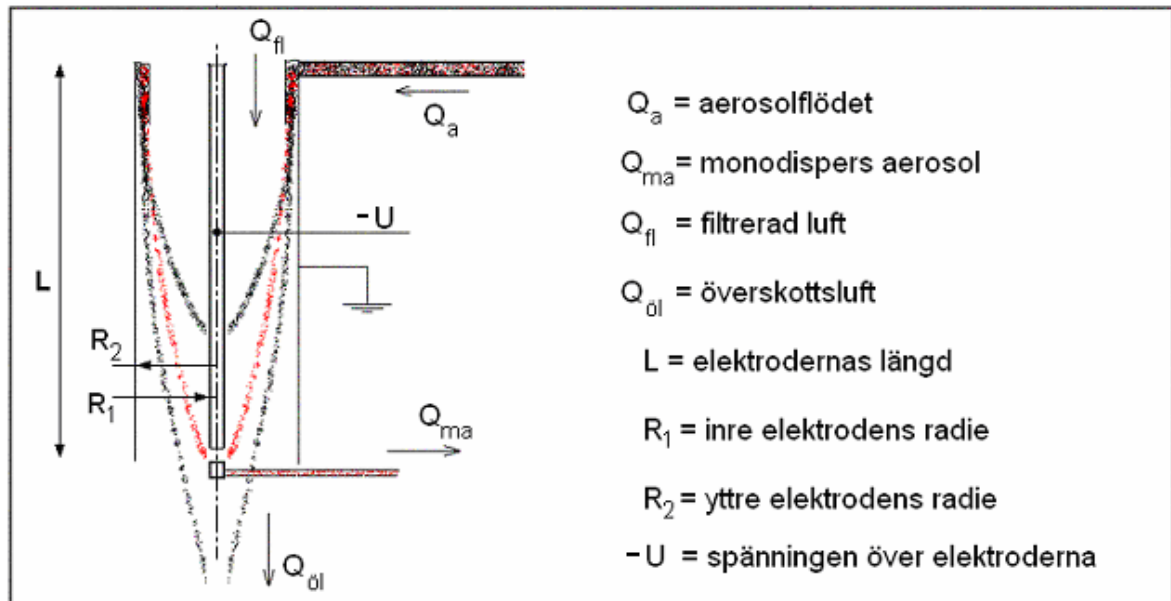
Genereringen av tvåkomponents-partiklar vid evaporeringen av DOS-olja gjordes med en kondensationsaerosolgenerator (SLG modell 270, Topas GmbH, Tyskland). I SLG 270 genereras en primär aerosol av 0,002-0,02 % NaCl-vattenlösning med en nebulisator. Aerosolen torkas i en gastork (MD-110-610 mm, Perma Pure, USA) och leds därefter genom en uppvärmd reservoar med DOS-olja. Oljan förångas och aerosolen värms upp ett andra värmesteg. Därefter kyls aerosolen och gasfasen kondenserar på NaCl-partiklarna. Partikelstorleken och koncentrationen kan manipuleras bland annat genom att ändra temperaturerna i DOS-oljereservoaren och i det andra värmesteget.

Vid penetrationsmätningarna och evaporeringen av KCl-aerosolen genererades aerosolen med en nebulisator (Atomizer, modell 3076, TSI. Inc., US). I nebulisatorn sprejas en saltlösning med koncentrationen 0,001-1 % upp. Koncentration av saltlösningen samt trycket i tilluften avgör partikelstorleken.

Mätning av partikelstorleksfördelning med SMPS-system

Partikelstorleksfördelningen och koncentrationer vid penetrationsmätningarna och evaporeringen av DOS-olja och KCl bestämdes med ett Scanning Mobility Particle Sizer-system (SMPS-system) (Wang och Flagan, 1990). SMPS-systemet består av mjukvara, en Electrostatic Classifier (EC) och en Condensation Particle Counter (CPC). I SMPS-systemet utnyttjas laddade partiklars migration i elektriska fält för att klassificera partiklar med avseende på elektrisk mobilitet.

I EC:n finns en Differential Mobility Analyzer som består av två koaxiala elektroder. Mellan elektroderna leds ett partikelfritt laminärt flöde igenom och utmed den yttre jordade elektroden leds aerosolen (se figur 3). När spänningen över elektroderna är noll kommer aerosolen att fortsätta laminärt utmed yttrelektroden. Om spänningen höjs kommer positivt laddade partiklar att förflyttas mot den inre elektroden enligt figur 3 medan negativt laddade partiklar deponeras på yttrelektroden.



Figur 3. Principskiss för en DMA.

I DMA:ns botten leds aerosolen sedan ut vid inrelektroden. Vid en given spänning och ett givet flöde kommer endast partiklar med en väldefinierad elektrisk mobilitet att passera DMA:n. En partikels elektriska mobilitet beskrivs av

$$Z = \frac{C_c \cdot n \cdot e}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p} \quad (1)$$

(Willeke, 2001) där C_c är Cunningham faktorn, n är antal laddningar som partikeln bär, e elementarladdningen ($1,6021 \cdot 10^{-19}$), η gasens viskositet och D_p den ekvivalenta mobilitetsdiametern. För en DMA, med två koaxiala elektroder med radierna R_1 , R_2 och längden L vid aerosolflödet Q_a och flödet Q_{fl} av filtrerad luft och vid spänningen U över elektroderna, kommer partiklar med den elektriska mobiliteten

$$Z = \frac{(Q_a + Q_{fl}) \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{4\pi \cdot U \cdot L} \quad (2)$$

(Willeke, 2001) att passera DMA:n. Partiklar med högre mobilitet kommer att deponeras på inrelektroden och partiklar med lägre mobilitet kommer att sugas ut via överskottsflödet.

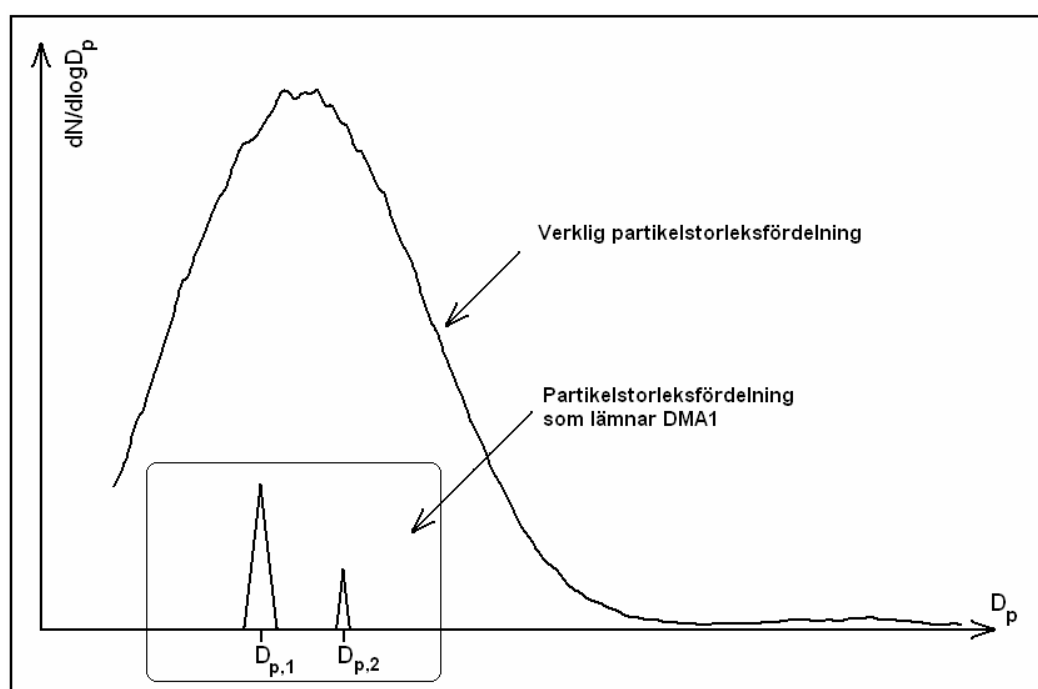
Då den elektriska mobiliteten är beroende av såväl partikeldiametern som antal laddningar som partikeln bär kommer, vid en given spänning, partiklar med olika diametrar men med samma Z att passera DMA:n enligt:

$$\frac{C_{c,1} \cdot 1}{D_{p,1}} = \frac{C_{c,2} \cdot 2}{D_{p,2}} = \frac{C_{c,3} \cdot 3}{D_{p,3}} = \dots \quad (3)$$

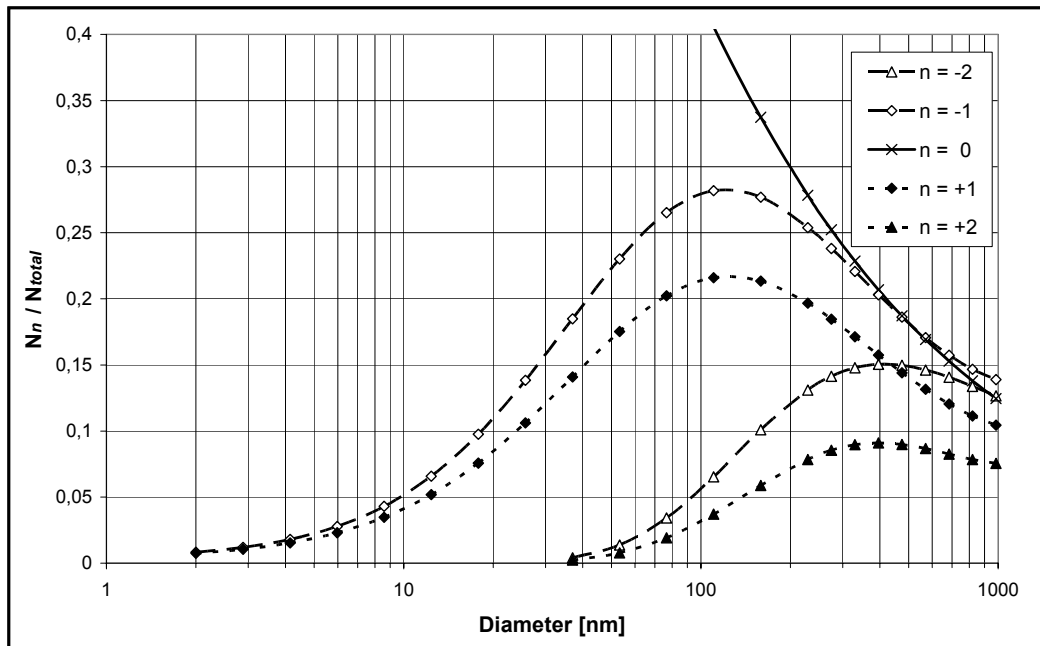
för partiklar med laddningarna 1, 2, 3... (jämför figur 4).

Sannolikheten för att en partikel med en given storlek skall bära laddningen n följer approximativt en Boltzmann-fördelningen. Baserad på Fuchs teori om diffusionsladdning (1963) gjorde Wiedensohler (1988) en empirisk parametrisering av laddningsfördelning, som bättre korrelerar med den sanna laddningsfördelningen för partikeldiametrar < 1000 nm (se figur 5). Då laddningsfördelningen vid jämvikt för partikelstorlekar är känd och ingående aerosol leds igenom en impaktor, med lämplig *cut-off* (D_{50}), innan DMA:n kan mjukvaran i SMPS-systemet korrigera för multipelladdade partiklar nedåt i spektrat (Willeke, 2001).

I SMPS-systemet leds, efter EC:n, aerosolen in i en CPC:n där 1- n -butanol kondenseras på partiklarna. Partiklarna ökar därmed i storlek till ca $5 \mu\text{m}$ och kan enkelt räknas med en optisk detektor. Detta förfarande innebär att antalskoncentrationen kan bestämmas för partikeldiametrar ner till 3 nm.



Figur 4. Schematisk bild av två partikeldiametrar, $D_{p,1}$ och $D_{p,2}$ med laddningarna $+1$ respektive $+2$, som passerar DMA 1 samtidigt, då de har samma elektriska mobilitet.



Figur 5. Relativ fördelning av partiklar med laddningarna $n = -2, -1, 0, 1$ respektive 2 vid jämvikt (Wiedensohler 1988).

Vid generering av partiklar erhålls ofta kraftigt laddade partiklar. Dock omdistribueras laddningarna med tiden genom kollisioner mellan joner och partiklar och så småningom nås en jämvikt (figur 5). För att påskynda omdistribueringen av laddningar, leds aerosolen genom en bipolär laddare, där β -strålning joniserar gasmolekylerna. Jonerna kolliderar med partiklarna och överför till respektive tar upp laddningar från partiklarna så att laddningsjämvikt uppnås. I EC:n leds aerosolen genom en ^{63}Ni β -strålkälla innan DMA:n.

I försöken användes EC modell 3071 (TSI. Inc., USA). och CPC modell 3010 (TSI. Inc., USA). I DMA:n i EC:n sveptes spänningen från 10 till 11 000 V och med utrustningen detekteras då partiklar med mobilitetsdiameter mellan 10- 300 nm vid flödet 10 l/min av filtrerad luft och aerosolflödet 1 l/min respektive 14- 800 nm vid flödet 3 l/min av filtrerad luft och aerosolflödet 0,3 l/min. Vid samtliga mätningar har den filtrerade luften från DMA:n recirkulerats genom att ett kritiskt munstycke och en membranpump (modell MD-1, Vacubrand, Tyskland) kopplats till DMA:n's överskottsluft-utsug (Jokinen, 1996). Pumpens utlopp kopplades till en buffert, bestående av 3 liters tank och en cirka 1 meter mjuk silikonslang, och vidare till luftintaget i EC:n. Buffertens syfte var att utjämna tryckstötarna från membranpumpen och filtret i EC:n användes för att rena luften. Förhållandet aerosol/filtrerad luft har genomgående varit 1/10.

4.2 Försöksuppställning

Temperaturprofil och uppehållstid

Temperaturprofiler mättes vid temperaturerna $T_S = 373, 423, 473, 523$ och 573 K för flödena 0,3 och 1 l/min. Med en vakuumpump och ett kritiskt munstycke sögs luft genom LUND-TD:n vid de olika flödena. Temperaturen ställdes in och efter 30 minuter påbörjades mätningarna, eftersom temperaturprofilen då var fullt utbyggd. Ett termoelement typ K stacks in i inloppet, och givaren avlästes när den hade stabiliserats. Temperaturen i värmaren mättes var femte centimeter. Försöket upprepades för varje temperatur. Temperaturprofiler togs även upp i den underdelen vid 573 K för respektive flöde.

För att få uppehållstiden jämförbar TD:n som Wehner *et al.* (2002) designade beräknades uppehållstiden som den tiden då aerosolen befinner sig över temperaturen $T_S - 25$ K, det vill säga för uppehållstiden då $T_S = 573$ K användes sträckan där aerosolens temperatur är över 548 K. Sträckan l_S i värmaren, där aerosolen befinner sig över den aktuella temperaturen, togs ur diagrammet.

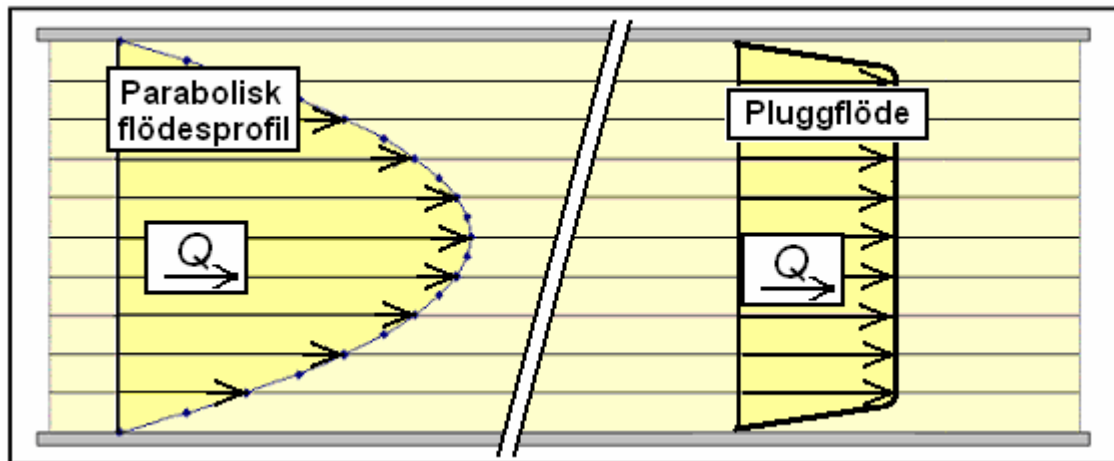
På grund av gasens expansion vid temperaturhöjningen ökar volymsflödet genom värmaren och uppehållstiden minskar. Expansionen sker linjärt med temperaturen och beskrivs med Charles' lag,

$$T = b \cdot V \quad (4)$$

där V är volymen och T är temperaturen i Kelvin. När volymen ersätts med volymsflödet Q härleddes ekvation 5 ur Charles' lag,

$$Q_S = \frac{T_{S,m}}{T_{RT}} \cdot Q_{RT} \quad (5)$$

där Q_S är volymsflödet vid ställd temperatur, T_{RT} rumstemperaturen (293 K), Q_{RT} är volymsflödet vid rumstemperatur. $T_{S,m}$ sattes temperaturen mitt i intervallet $[T_S - 25 \text{ K}, T_S]$, det vill säga då $T_S = 573$ K sattes $T_{S,m}$ till 560 K. Gasens hastighet v beräknades ur volymsflödet genom att dividera med värmarens innerarea. Eftersom Reynoldstalet blir 74 vid 298 K och flödet $1/\text{min}$ och 50 vid 573 K, antas flödet vara laminärt. Vid laminärt flöde blir flödesprofilen i röret parabolisk. På grund av uppvärmningen av aerosolen i värmaren bildas en radiell temperaturgradient i värmarens tvärsnitt. Partiklar kommer därmed att på grund av termoforesen att fokuseras (Orsini, 1998) till värmarens mitt där flödet är det dubbla jämfört med pluggflödet (White, 1994), se figur 6



Figur 6. Parabolisk flödesprofil och pluggflöde (White, 1994).

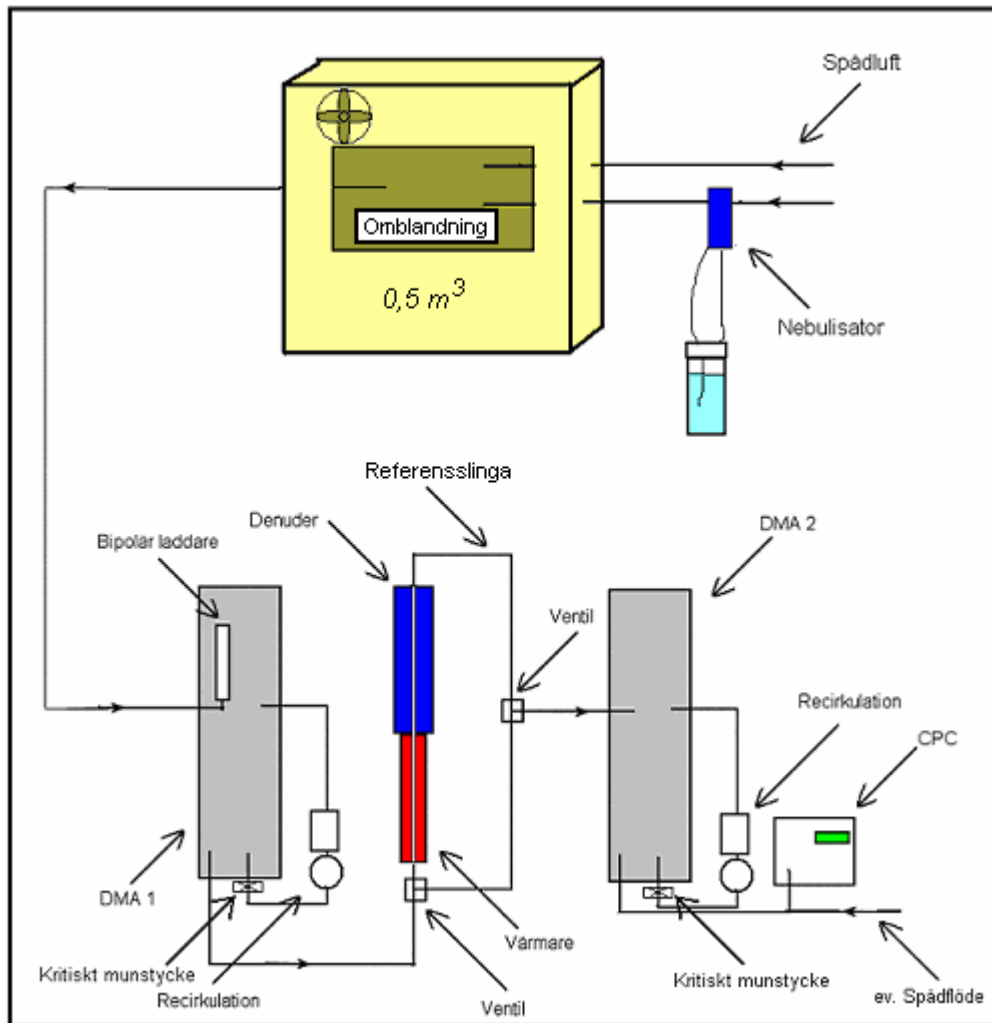
Flödeshastigheten multipliceras därför med två. Upphållstiden erhöles därefter genom att dividera sträckan l_s med hastigheten.

Penetrationsmätningar

Vid penetrationsmätningarna och evaporering av KCl användes en EC för att generera en monodispers aerosol genom att spänningen i DMA:n hölls konstant. På grund av multipelladdade partiklar kommer aerosolen att bestå av flera partikelstorlekar, men då sannolikheten för att en partikel ska bära två eller fler laddningar är liten för partiklar i mätområdet (< 150 nm), påverkar det mätningarna inte nämnvärt. Efter DMA 1 leddes aerosolen genom LUND-TD:n, och vidare in i DMA 2.

Testaerosolen genererades i en nebulisator av 1 % K_2SO_4 -lösning. Koncentrationen valdes för att skapa en aerosol med det geometriska medelvärdet 100 nm. Aerosolen passerade en bipolär laddare innan storleksselektion i DMA 1 för mobilitetsdiametererna 20, 30, 50 respektive 100 nm. Med två ventiler alternerades aerosolflödet genom LUND-TD:n med flödet genom en referensslinga, med samma längd som termodenuderns anslutningsrör (figur 7.) för att undgå påverkan av förluster i anslutningsrören. Med den bipolära laddaren förbikopplad detekterades partiklarna med ett SMPS-system. Mätningar gjordes vid rumstemperatur samt vid temperaturerna 423, 573, 723, 773 K och flödena 0,3, 0,6 och 1,0 l/min

Penetration beräknades som kvoten mellan aerosolens antalskoncentration efter att ha passerat LUND-TD:n och efter att ha letts förbi i slingan. Utvärderingen av datan gjordes sedan i ett statistikprogram (Modde 6.0, Umetrics, Sverige), för att skapa en modell av penetrationens beroende av parametrarna temperatur, flöde och partikeldiameter.



Figur 7. Instrumentuppställning vid penetrationsmätningarna.

Evaporering av DOS-olja från partiklar

Topasgeneratoren användes för att generera en aerosol där partikelfasen bestod av DOS-olja med NaCl kärnor. Partikelstorleksfördelningen mättes med SMPS-systemet. Antalsmedianen var ca 500 nm och den geometriska standardavvikelsen, σ_g var 1,2.

Aerosolen späddes till en partikelmasskoncentration av ca $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ och aerosolflödet fördes genom en bipolar laddare, och därefter genom LUND-TD:n med ett flöde på 0,3 l/min. Försöken inleddes vid 353 K, temperaturen höjdes därefter stegvis i steg om 10 K var tjugonde minut till sluttemperaturen 383 K. I detta temperaturområdet och för dessa temperaturstegen tog det mindre än en minut för TD:n att uppnå inställd temperatur.

Evaporering av KCl från monodispersa partiklar

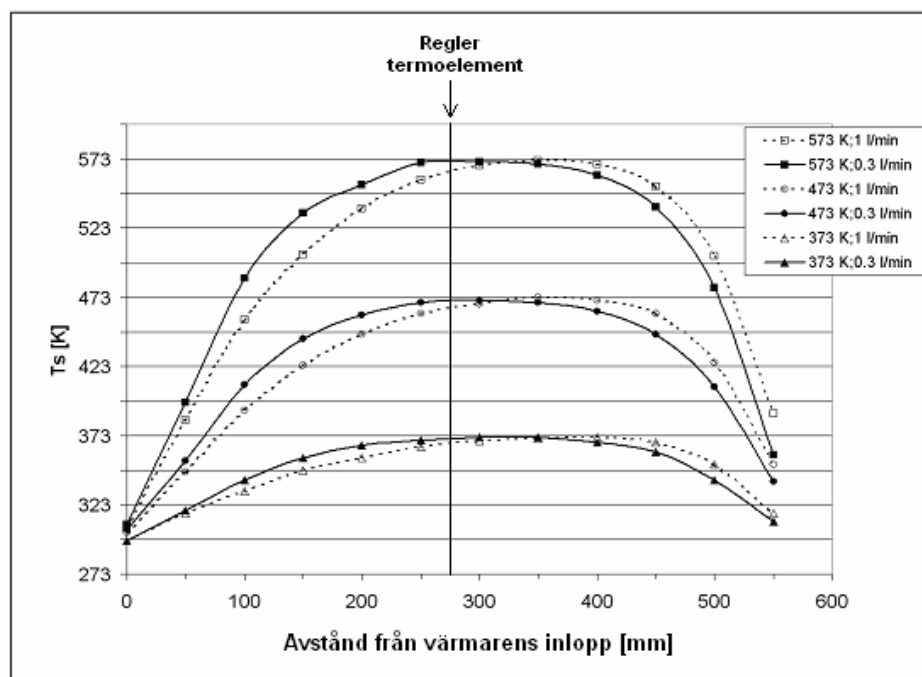
Försöken gjordes med monodispersa KCl-aerosoler med de elektriska mobilitetsdiameterna 40 respektive 80 nm med $\sigma_g = 1,05$. Försöksuppställningen var densamma som vid penetrationsmätningarna (figur 7). Dock alternerades flödet aldrig mellan termodenudern och slingan, då totalantalet förutsattes vara konstant och utvärderingen gjordes av diameterförändringen. Den geometriska medeldiametern för aerosolen när den passerat termodenudern vid 373 K användes som referens, då eventuellt kristallvatten antogs ha drivits bort vid den temperaturen.

5. Resultat och diskussion

5.1 Temperaturprofil och uppehållstid

Temperaturprofiler visas i figur 8 med värmaren ställd på temperaturerna 373, 473 och 573 K och flödena 0,3 och 1,0 l/min. Temperaturprofiler mättes även upp vid 423 och 523 K.

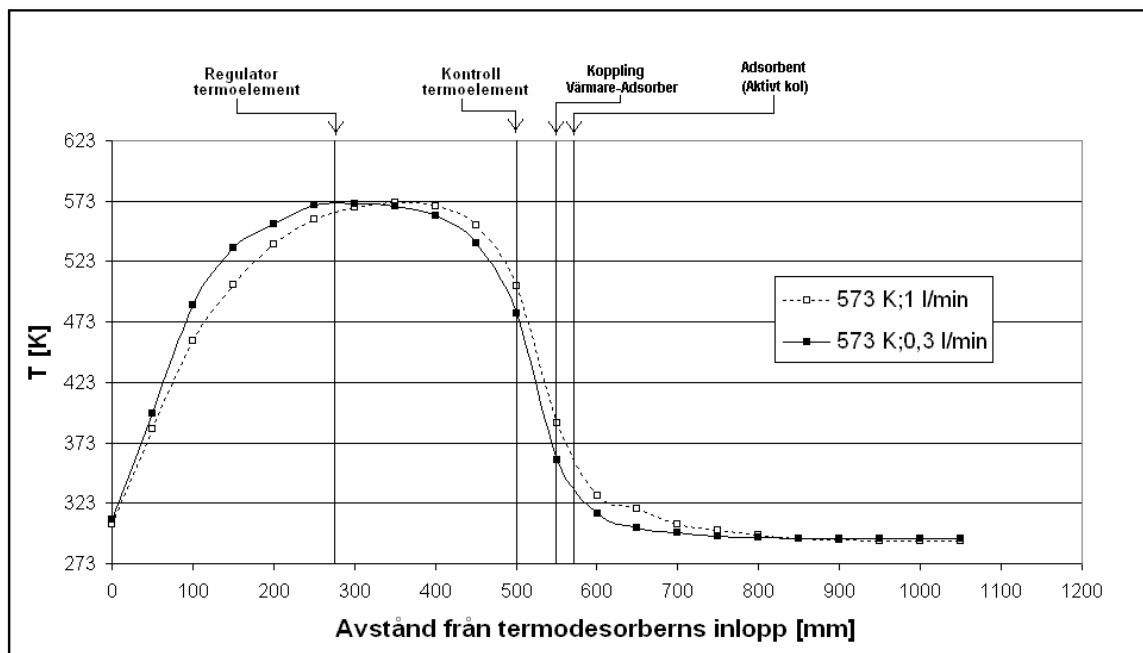
Som figur 8 visar blir temperaturprofilen förskjuten åt utloppet vid det högre flödet, då mer energi går åt för att värma gasströmmen samtidigt som mer värme avges från gasen då den kyls. Aerosolens uppehållstider vid respektive temperatur och flöde visas i tabell 1.



Figur 8. Temperaturprofiler vid 373, 473, och 573 K, för 0,3 och 1,0 l/min i värmaren.

Tabell 1. Beräknade uppehållstider i värmaren vid olika temperaturer och flöden.

T_s [K]	Flöde [l/min]	
	0,3	1,0
373	7,6 s	2,2 s
423	5,9 s	1,7 s
473	4,8 s	1,3 s
523	4,0 s	1,1 s
573	3,4 s	0,9 s



Figur 9. Temperaturprofiler vid 573 K för 0,3 och 1,0 l/min i LUND-TD:n.

Temperaturprofilen för LUND-TD:n med adsorber monterad utan aktiv kylning visas i figur 9. Då temperaturen sänkts från 573 till 365 K för flödet 1,0 l/min innan gasen når denuderkolet, där också den aktiva kylningen i denudern är, ansågs aktiv kylning inte nödvändig. Försök med aktiv kylning genomfördes därför inte.

5.2 Penetrationsmätningar

Penetrationen mättes vid rumstemperatur samt vid temperaturerna 423, 573, 723, 773 K och flödena 0,3, 0,6 och 1,0 l/min för partikeldiametrarna 20, 30, 50 och 100 nm. Försöken med 20 nm partiklar vid 0,3 l/min var ej reproducerbara, varför de har utgått ur modellen. I Modde 6.0 modellerades sedan penetrationens beroende av parametrarna fram som:

$$P = 1,056 - 1,27 \cdot 10^{-3} T + 0,320 \cdot Q + 2,01 \cdot 10^{-3} \cdot D_p + 5,51 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 0,273 \cdot Q^2 - 1,38 \cdot 10^{-5} \cdot D_p^2 + 3,97 \cdot 10^{-4} \cdot Q \cdot F \quad (6)$$

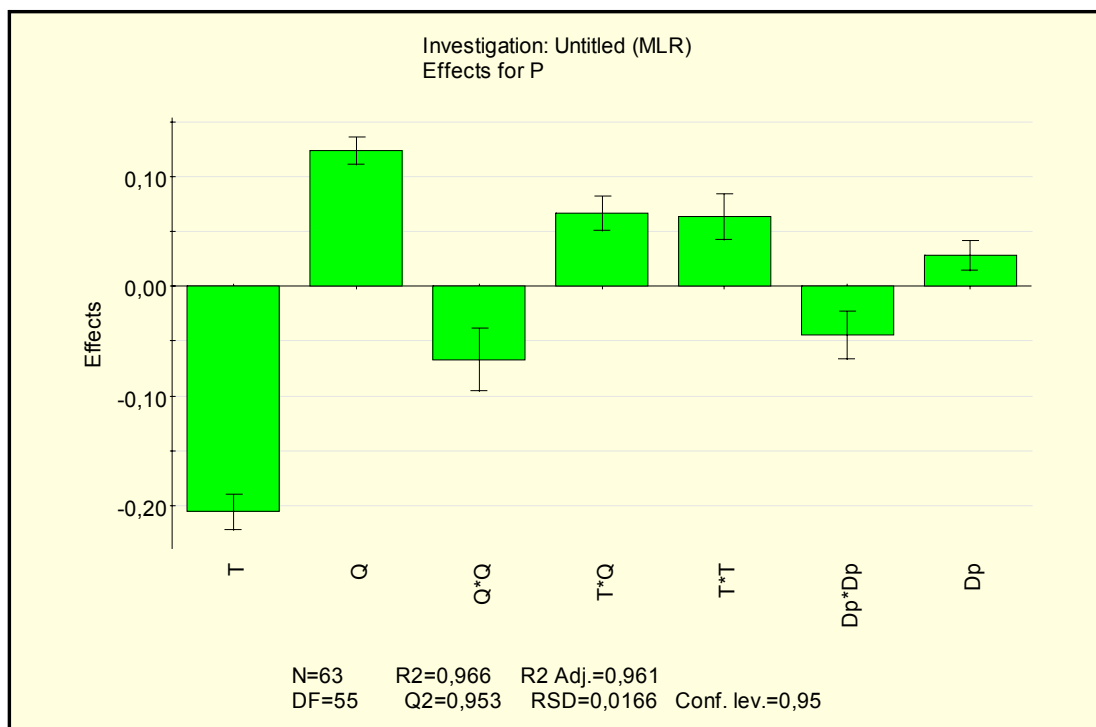
Där P är penetrationen, T temperaturen i Kelvin, F flödet i l/min och D_p partikeldiametern i nm. Modellens giltighet är begränsad till mätintervallen, det vill säga:

$$T \in [293;773] \quad K$$

$$Q \in [0,3;1,0] \quad l / \text{min}$$

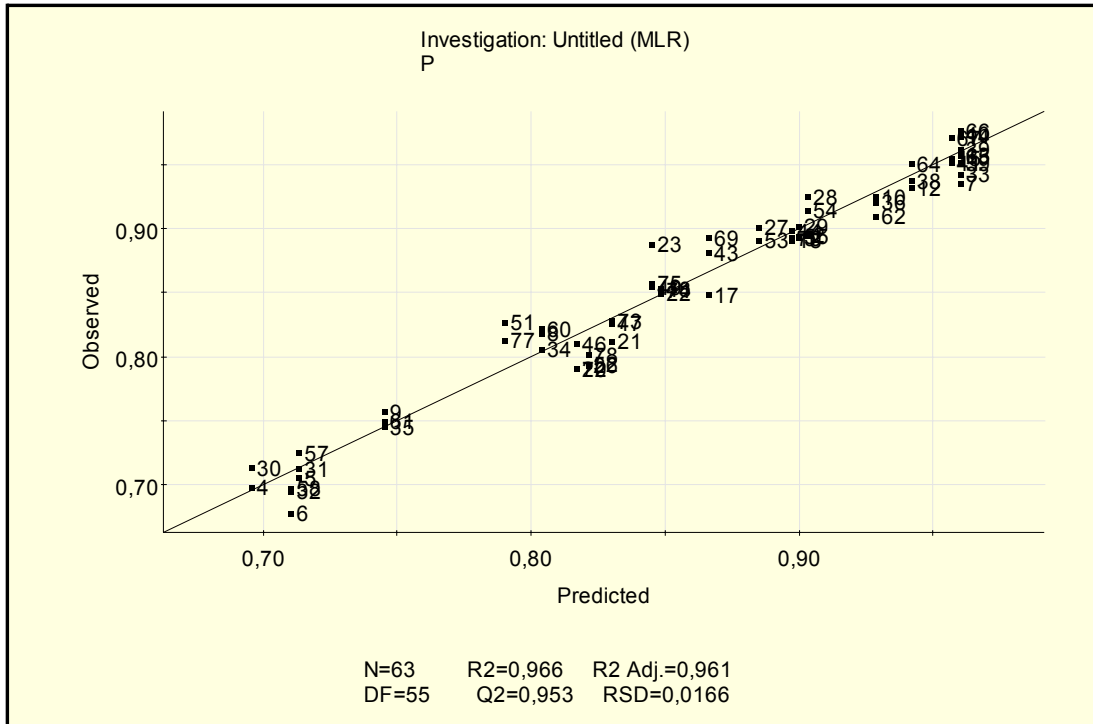
$$D_p \in [20;100] \quad nm$$

Figur 10 visar varje parameters effekt på penetrationen då övriga parametrar hålls vid sina medelvärde. Effekt definieras i Modde 6.0 som procentuell förändring i penetrationen då parametern går från ena extremvärdet till det andra. Som åskådliggörs i figuren är temperaturen den viktigaste parametern därefter flödet.

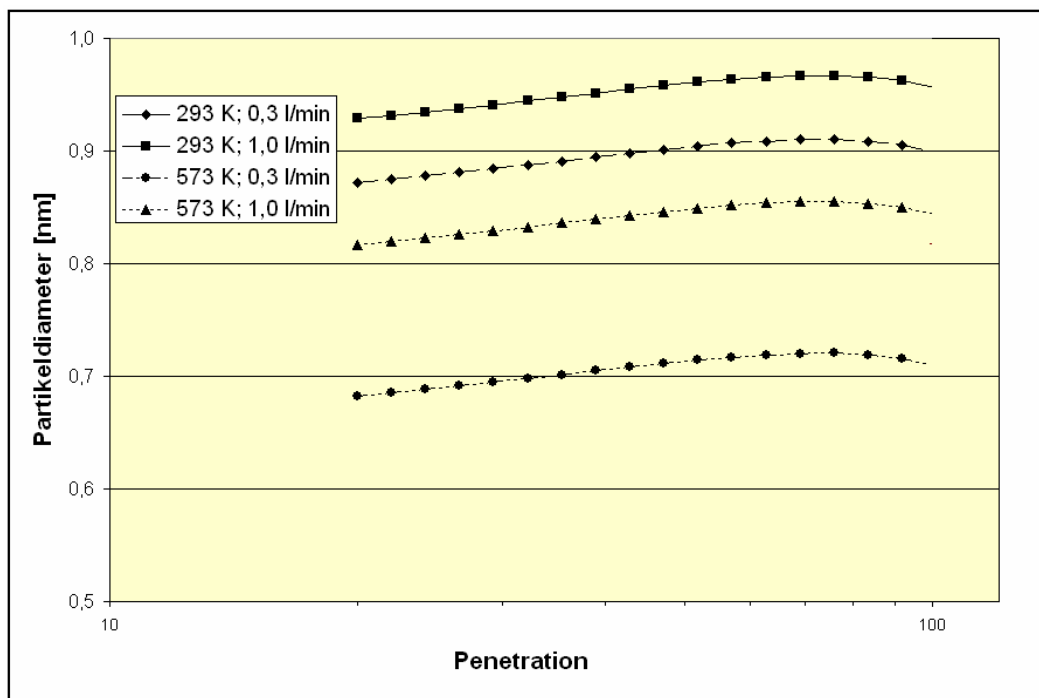


Figur 10. Parametrarnas effekt på penetrationen.

I figur 11 är de uppmätta värdena avsatta mot modellens beräknade värden och i figur 12 är den, enligt modellen, förväntade penetrationen avsatt mot partikeldiametern vid olika flöden och temperaturer.



Figur 11. Observerad penetration mot förväntad.



Figur 12. Förväntad penetration vid olika temperaturer och flöden.

Förlusterna i termodenudern beror på partiklarnas sedimentation, diffusion och termofores. Diffusionen är beroende av temperaturen, men Burtscher (2001) visade teoretiskt att effekten är liten för en termodenuder. I det undersökta intervallet är framför allt förlusterna på grund av termofores och diffusion, där framför allt

termoforesen är temperaturberoende. För större partiklar ($>1 \mu\text{m}$) spelar sedimentationen större roll, om termodenudern är horisontellt placerad.

När partiklarnas storleksordning går ner mot den fria molekylmedelvägen, $\lambda = 66 \text{ nm}$ vid 293 K , 130 nm vid 573 K (Baron och Willeke, 2001) blir termoforesen oberoende av partikelstorlek. Sambandet mellan temperaturgradienten och termoforeshastigheten v_T [m/s] i en dimension ges av:

$$v_T = -\frac{0,55 \cdot \eta \cdot \nabla T}{\rho_q \cdot T} \quad \text{då } d_p < \lambda \quad (7)$$

(Hinds 1999) där η är gasens viskositet, ∇T temperaturgradienten, ρ_g gasens densitet och T temperaturen. Då aerosolen värms upp i värmaren kommer den radiella temperaturgradienten leda till en fokusering av partikelflödet mot termodenuderns centrallinje, därigenom kommer diffusionsförlusterna att motverkas i uppvärmningsfasen. I kylningsfasen kommer däremot termoforesen att samverka med diffusionen och partiklarna kommer att transporteras ut från flödets mitt.

Diffusionsförlusterna i ett rör kan beskrivas som en funktion av depositionsparametern μ som ges av

$$\mu = \frac{D \cdot L}{Q} \quad (8)$$

(Baron och Willeke, 2001) där D är diffusionskonstanten, L rörets längd och Q flödet. För en termodenuder visade Schmid *et al.* (2002) att förlusternas storleksberoende var i högre grad beroende av partiklarnas storlek efter värmekonditioneringen än av ursprungsstorleken. Detta beror troligen på att termoforesen är riktad radiellt utåt efter värmaren då aerosolen kyls. De konditionerade partiklarna förflyttas därvid ut mot väggarna. Burtscher *et al.* (2001) beräknade förlusterna teoretiskt och gjorde penetrationsmätningar. Ur mätningarna ställde Burtscher *et al.* (2001) upp en modell för penetrationen för flöde $0,3 \text{ l/min}$ enligt:

$$P = 0,919 - 0,000864 \cdot (T - 273) + 0,000108 \cdot D_p \quad (9)$$

där T är temperaturen i Kelvin och D_p är diametern i nm.

Penetrationen i LUND-TD:n stämmer väl överens med Burtscher's teoretiska beräkningar.

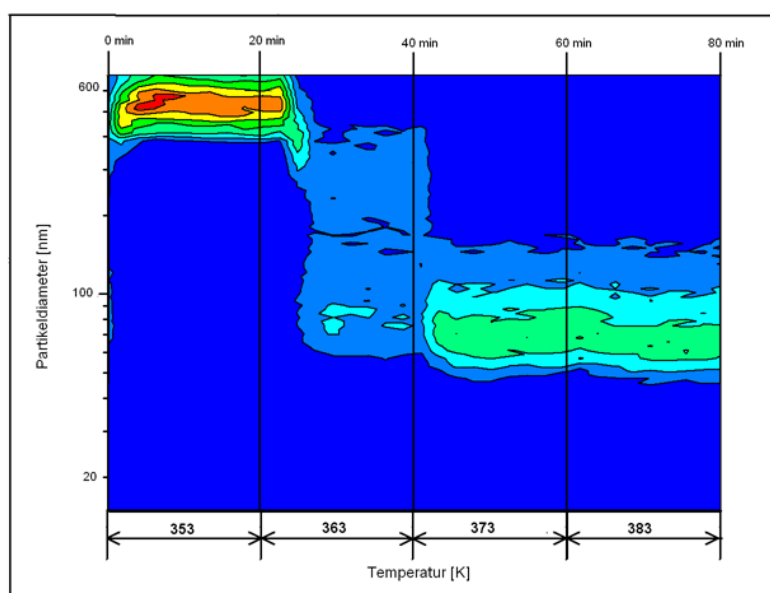
Tabell 2. Procentuell penetration vid temperaturen 573 K och flödet 0,3 l/min

	Penetration				
	LUND-TD experimentell	LUND-TD empirisk modell	Burtscher teori	Burtscher experimentell	Burtscher empirisk modell
20 nm		68	65	62	66
30 nm	70	70			66
100 nm	69	71	77	67	67

5.3 Evaporering av DOS-olja från partiklar

I figur 13 visas resultatet för evaporeringsförsöket med DOS-NaCl-aerosolen. Under förhållandena, $\sim 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\sim 5000 \text{ \#}/\text{cm}^3$, 0,3 l/min, börjar DOS-oljan att evaporera över 353 K och är fullständigt evaporerad vid 373 K. Över 373 K återstår bara NaCl-kärnorna som DOS-oljan kondenserades på i generatoren. Den geometriska standardavvikelsen för aerosolens antalsfördelning ökar från 1,2 till 1,6, vilket är väntat då NaCl-aerosolen genererades mekaniskt. Mekanisk generering ger större spridning i partikelstorlek än generering via kondensation.

Kokpunkten är 529 K för DOS-olja (CHEM-BANK). Anledningen till att DOS-oljan evaporerar redan vid 363 K är att fasjämvikten mellan partikel och gas förskjuts då ångtrycket höjs. Evaporeringstemperaturen är beroende av evaporerad substans, uppehållstid i termodenudern, masskoncentrationen av den evaporerade substansen och, på grund av Kelvin-effekten, partikeldiameter.



Figur 13. DOS-NaCl aerosolens partikelstorleksfördelning efter konditionering i LUND-TD:n vid 353, 363, 373 och 383 K.

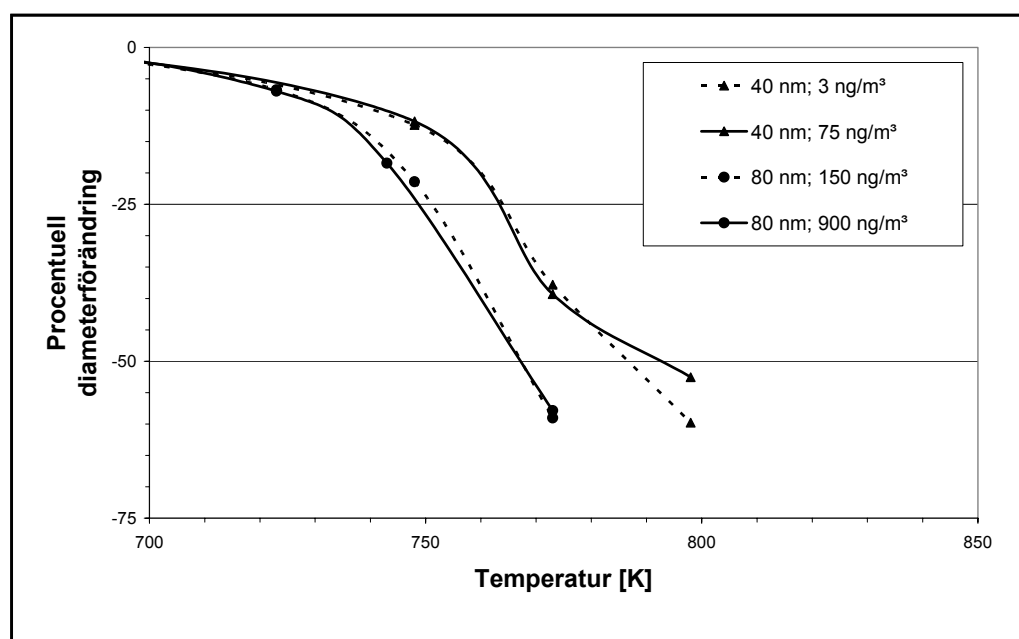
Då detta är en fasjämvikt kan högre temperatur erfordras vid högre masskoncentration eftersom oljans ångtryck vid den ställda temperaturen begränsar evaporeringen. Vid

högre flöde blir uppehållstiden kortare. För att evaporera oljefasen, kan temperaturen även då behöva höjas.

Eftersom partikeldiametern minskar i termodenudern kommer laddningsfördelningen som fanns vid inloppet av termodenudern att förskjutas från jämvikt under transporten i termodenudern.

5.4 Evaporering av KCl från monodispersa partiklar

Partiklarnas diameternedgång vid olika masskoncentrationer jämförs i figur 14. Försöken gjordes med en TDMA-uppställning, masskoncentrationen av KCl blev därför tillräckligt låg för att gas-partikel-jämvikten inte skulle påverka evaporeringstemperaturen. Evaporeringstemperaturen beror därför endast av uppehållstid och partikeldiameter. Försök gjordes med monodispersa aerosoler med diametrarna 40 respektive 80 nm vid olika partikelmasskoncentrationer. Mellan försöken med 40 nm partiklar med koncentrationerna 3 och 75 ng/m³ uppvisades ingen skillnad. Ej heller mellan masskoncentrationerna 150 respektive 900 ng/m³ av 80 nm partiklar syntes någon skillnad. Vilket visar att vid dessa partikelmasskoncentrationer är evaporeringen inte beroende av den totala masskoncentrationen KCl i aerosolen.

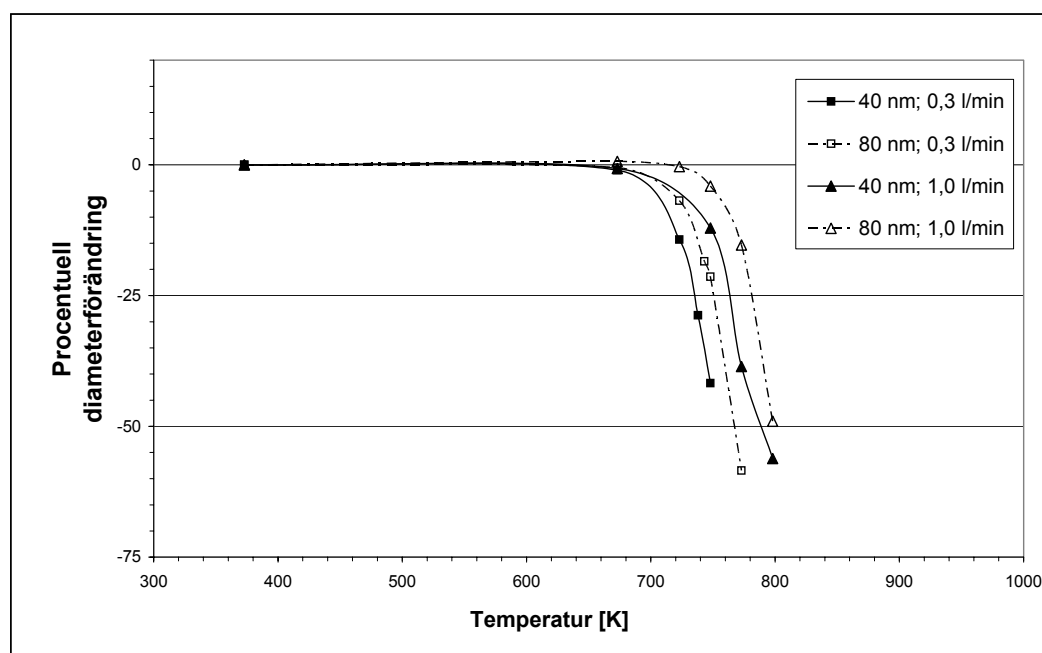


Figur 14. Diameternedgång avsett mot temperaturen i LUND-TD:n för KCl-aerosoler med två olika partikelstorlekar och flöden vid olika masskoncentrationer

I figur 15 visas evaporeringstemperaturens beroende av parametrarna partikeldiameter och flöde. Skillnaden i evaporeringstemperaturen (15 K) mellan 40 och 80 nm beror troligen på det ökade ångtrycket för krökta ytor (Kelvin-effekten). Upphållstidens inverkan på evaporeringstemperaturen kan ses då det skiljer 25-30 K mellan flödena 0,3 och 1,0 l/min.

Evaporeringsförsök med TDMA-uppställning har gjorts av Orsini *et al.* (1999) med en svavelsyre-aerosol och av Brooks *et al.* (2002) med aerosoler bestående av olika

salter. Det branta temperaturberoendet och relationen mellan evaporeringstemperatur och partikeldiameter sågs även i deras mätningar för andra aerosoler och termodenudrar.



Figur 15. Diameterförändring av KCl-partiklar med olika diametrar vid olika flöden.

Vid andra försök kan det vara viktigt att undvika termisk nedbrytning av ämnen som till exempel organiskt material, det är då troligen bättre att göra försöken vid så låg temperatur som möjligt. Det vill säga att använda så lågt flöde som möjligt och därmed förlänga uppehållstiden så mycket som möjligt.

6. Slutsatser och framtida utveckling

TD:ns temperaturprofil har mätts vid olika temperaturer och flöden och förlustmätningar har gjorts med monodispersa aerosoler i TDMA-uppställning för partikelstorlekar från 20 nm upp till 100 nm. Evaporeringsförsök har genomförts för olika masskoncentrationer (från 3 ng/m³ KCl i TDMA-uppställning till 500 µg/m³ DOS-NaCl i singel-DMA-uppställning). LUND-TD:n har dessutom använts vid två fältförsök: biomassförbränning och vägslitage (resultat redovisas separat).

De resultat som utvärderingen av LUND-TD:n har givit, visar att designen uppfyller de krav som ställdes vid projektets start. Det vill säga motsvara existerande termodenudrars prestanda med avseende på uppehållstid, temperaturprofil och penetration vid flöden lämpade för SMPS-mätningar. Vidare utvärdering av LUND-TD:n erfordras dock för att kunna utnyttja utrustningen till fullo. Bland annat bör penetrationskurvan utvidgas till att även gälla partiklar över 100 nm och temperaturprofiler över 573 K bör även tas fram.

Skillnader i flöde och därmed uppehållstid bör studeras för att de många variablerna i designen och partikelmateriel gör att den erforderliga temperaturen för evaporering är svårförutspådd. Masskoncentrationen är här också en viktig variabel eftersom evaporering är relaterat till substansernas ångtryck, framför allt då mätningarna görs vid höga partikelmasskoncentrationer.

Adsorbentens kapacitet med avseende på adsorberat material bör undersökas, eftersom när adsorbenten väl blir mättad kommer evaporerade substanser istället att återkondensera på partiklarna och därmed ge partikeltillväxt. Variablerna i en undersökning av kapaciteten är inte bara mängden adsorberat material, utan även materialets ångtryck är avgörande för prestandan. I framtiden ska dessutom LUND-TD:n kunna arbeta i PC-styrda temperaturcykler. En temperaturökning kommer att förskjuta temperaturprofilen och tidigare adsorberat material riskerar att evaporera från adsorbenten.

Vid fältförsök med utrustningen har den långsamma avkylningshastigheten i värmaren orsakat långa väntetider när temperaturen sänkts. Ett kylsystem för värmaren skall därför designas. I samband med detta ska även temperaturprofilen förbättras, för att ge en mer väldefinierad konditionering av partiklarna.

7. Referenser

Brooks B. J., Smith M. H., Hill M. K., O'Dowd C. D., (2002), Size-differentiated volatility analysis of internally mixed laboratory-generated aerosol, *Journal of Aerosol Science* **33**, 555–579.

Burtscher H., Künzel S., Hüglin C., (1998), Characterization of particles in combustion engine exhaust, *Journal of Aerosol Science*, **29**, 389-396.

Burtscher H., Baltensperger U., Buckowiecki N., Cohn P., Hüglin C., Mohr M., Matter U., Nyeki S., Schmatloch V., Streit N., Weingartner E. (2001). Separation of volatile and non-volatile aerosol fractions by thermodesorption: Instrumental development and applications, *Journal of Aerosol Science*, **32**, 427–442.

CHEM-BANK <http://webspirs.prioinfo.se/>, U.S. Department of Transportation U.S. Coastguard U.S. Environmental Protection Agency U.S. National Institute for Occupational Safety and Health U.S. National Library of Medicine.

Dockery D. W., Pope C. A. III, Xu X., Spengler J. D., Ware J. H., Fay M. E., Ferris B. G. Jr., Speizer F. E., (1993), An association between air pollution and mortality in six US cities, *New England Journal of Medicine*, **329**, 1753–9.

EPA. (Environmental Protection Agency), Air quality criteria for particulate matter (3rd external review draft). USEPA EPA/600/P-99/002abC. 01 May 2002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center For Environmental Assessment, Research Triangle Park Office, Research Triangle Park, NC.

Fuchs N. A., (1963), On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere, *Geofisica pura e applicata*, **56**, 185-193.

Hinds, W. C., (1999), *Aerosol Technology*, New York, Wiley-Interscience

Jokinen V., Mäkelä J. M., (1997), Closed-Loop arrangement with critical orifice for DMA sheath/excess flow system, *Journal of Aerosol Science*, **28**, 643-648.

Orsini D. A., Wiedensohler A., Stratmann F., Covert D. S., (1999), A new volatility tandem differential mobility analyzer to measure the volatile sulfuric acid aerosol fraction, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **16**, 760-772.

Orsini D. A., (1998), The development of a system to measure the volatile sulfuric acid fraction of marine aerosol particles, *Doktorsavhandling, Der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig*.

Sakurai H., Tobias H. J., Parka K., Zarlind D., Docherty K. S., Kittelson D. B., McMurry P. H., Ziemann P. J., (2003) On-line measurements of diesel nanoparticle composition and volatility, *Atmospheric Environment* **37**, 1199–1210

Pagels J., Strand M., Rissler J., Szpila A., Gudmundsson A., Bohgard M., Lillieblad L., Sanati M., Swietlicki E., (2003), Characteristics of aerosol particles formed during grate combustion of moist forest residue, *Journal of Aerosol Science*, **35**, 1043-1059

Philippin S., (1999), Development and applications of an analyzer for airborne non-volatile aerosol compounds, *Doktorsavhandling, Der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig*.

Schmid O., Eimer B., Hagen D. E., Whitefield P. D., (2002), Investigation of Volatility Method for Measuring Aqueous Sulfuric Acid on Mixed Aerosol, *Aerosol Science and Technology* **36**, 877-889.

Wang S. C., Flagan R. C., (1990), Scanning electrical mobility spectrometer, *Aerosol Science and Technology*, **13**, 230-240.

Wehner B., Philippin S., Wiedensohler A., (2002), Design and calibration of a thermodenuder with an improved heating unit to measure the size-dependent volatile fraction of aerosol particles, *Journal of Aerosol Science*, **33**, 1087-1093

White F. M., (1994), *Fluid Mechanics* 3rd. ed., New Jersey, MacGraw-Hill.

Wiedensohler A., (1988), An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range, *Journal of Aerosol Science*, **19**, 387-389.

Willeke K., Baron P. A., (2001), *Aerosol Measurement*, New York, Wiley-Interscience.