

04 Гибридная мультикапиллярная пневмоэлектрораспылительная система для генерации заряженных микрокапель

© И.А. Громов,¹ Д.О. Кулешов,² А.А. Дьяченко,² С.В. Булович,³ А.А. Васильев,³

¹Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
94021 Санкт-Петербург, Россия

²Институт аналитического приборостроения РАН,
198095 Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: gromov-24-2@yandex.ru

Поступило в Редакцию 29 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 17 июня 2024 г.

Принято к публикации 19 июля 2024 г.

Описана конструкция и приведены характеристики гибридной пневмоэлектрораспылительной системы, позволяющей значительно увеличить количество заряженных микрокапель, генерируемых в единицу времени. Одним из основных назначений данной системы является масштабирование микрокапельного химического синтеза при ее работе в составе прототипа микрокапельного химического реактора.

Ключевые слова: электрораспыление, микрокапельный химический синтез, распыляющий газ, заряженные микрокапли, транспортный электрод.

DOI: 10.61011/JTF.2024.09.58674.63-24

Введение

Электрораспыление (электрогидродинамическое распыление жидкостей) широко применяется в различных областях науки и техники. Его используют для производства различных микро/наночастиц [1–3], в космических двигателях [4], микрогорелках [5]. Электрораспыление жидкостей лежит в основе большой группы методов ионизации, применяемых в масс-спектрометрии для решения различных задач медицины, биологии, химии и других научных областей [6–8]. К этим методам относятся ESI (Electrospray ionization), nanoESI (Nanoelectrospray ionization), DESI (Desorption electrospray ionization), reactiveDESI (Reactive desorption electrospray ionization), ESSI (Electrosonic spray ionization), EESI (Extractive electrospray ionization). Все указанные методы предполагают генерацию заряженных капель, обладающих нескомпенсированным зарядом.

В ходе большого числа исследований было установлено, что в микрокаплях происходит ускорение протекания различных химических реакций по сравнению с их протеканием в жидкой гомогенной среде („объеме“) [9,10]. Также было показано, что в микрокаплях можно получать вещества, синтез которых затруднен или невозможен в „объеме“ [11–13]. Все это привело к созданию нового метода химического синтеза — микрокапельного химического синтеза.

Применение микрокапельного синтеза для препаративного органического синтеза на сегодняшний день сильно ограничено его низкой производительностью. Желаемая производительность начинается со значений единиц грамм в час [14,15]. Достижение значения произ-

водительности 1 г/ч возможно при минимальном значении объемной скорости потока распыляемого раствора не менее 100 ml/h или 1.7 ml/min (оценка проведена для условной реакции второго порядка, протекающей с образованием продукта с молярной массой 200 g/mol; концентрации реагирующих веществ одинаковы и имеют значение 0.05 mol/l; предполагается 100% выход продукта реакции). Специализированные системы, предназначенные для реализации микрокапельного синтеза с практически значимой производительностью, на данный момент отсутствуют, что связано с новизной направления и техническими сложностями реализации подобных систем, а также, в немалой степени, с отсутствием полноценных теоретических (либо модельных) представлений, позволяющих предсказуемо управлять капельной агломерацией. Известен ряд экспериментальных устройств, в которых с целью увеличения производительности микрокапельного синтеза использован ряд стандартных приемов механической генерации капель. В частности, в установках, описанных в работах [15,16], использован прием пневмораспыления, в работе [17] применен ультразвуковой способ генерации капель, в работе [18] при помощи распылительных форсунок и сеток также получено повышенное, по сравнению с электроспреем, количество капель в единице объема.

Представляется, что электрораспыление растворов является наиболее подходящим методом для реализации микрокапельного синтеза из-за возможности генерировать заряженные микрокапли. Наличие заряда у всех капель открывает широкие возможности для управления их характеристиками: временем жизни, траекторией движения, величиной заряда. Траекторией движения можно

управлять за счет воздействия электрических и/или магнитных полей на заряженные капли, что, в свою очередь, может увеличивать или уменьшать их время движения, а соответственно — изменять длительность их испарения, что изменит их время жизни. Помимо этого, наличие заряда у капель позволяет транспортировать их от места возникновения до ионного источника масс-спектрометра (или до ввода в масс-спектрометр) на расстоянии до нескольких метров, что делает возможным онлайн-мониторинг протекания в них химических реакций [19,20].

Увеличение производительности микрокапельного синтеза при использовании электрораспыления ограничено объемной скоростью потока распыляемого раствора. Проблемы ее повышения связаны с нестабильностью электрораспыления, необходимостью работы в капельном режиме [21], и значительным полем объемного заряда. Существуют два основных подхода к увеличению объемной скоростью потока распыляемого раствора при электрораспылении, которые различные исследователи реализовали на практике: увеличение числа распылительных эмиттеров и применение газовых потоков. К последним можно отнести системы, в которых используется распылительный газ (Gas-Assisted Electrospray) [22,23]. Основная идея их использования заключается в реализации возможности соединения хроматографа с масс-спектрометром, при использовании которого поток распыляемой жидкости лежит в диапазоне от 100 до 1000 $\mu\text{l}/\text{min}$, и обеспечения работы с сильно проводящими жидкостями [24]. Газ, подаваемый вдоль распылительного капилляра по направлению движения заряженных частиц, позволяет обеспечить стабильность электрораспыления таких потоков и уменьшить полидисперсность образующихся капель.

Системы с увеличенным количеством эмиттеров называют мультикапиллярными (или multiplexed electrospray). Большинство разработанных устройств можно отнести к трем вариантам: линейное построение [1,25], плоские массивы эмиттеров [26] и многоструйные системы [27]. Наибольшее количество предложенных в литературе схем относится к первым двум разновидностям. Первый вариант предполагает расположение большого числа капилляров, работающих параллельно друг с другом. Как и при обычном электрораспылении, каждый капилляр связан с двумя электродами. Второй вариант основан на создании большого числа отверстий (эмиттеров) на плоских подложках с плотностями размещения до 10 000 источников на квадратный сантиметр. Он подразумевает использование трехэлектродных систем: распылительного электрода, экстрагирующего электрода, противоэлектрода или коллектора. Подача распыляемой жидкости в обоих подходах осуществляется из общего резервуара. Мультикапиллярные системы, описанные в литературе, позволяют получать объемную скорость потока распыляемого раствора от 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ до единиц ml/min . Для плоских массивов достижение десятков ml/min возможно только при реализации более крупных мультикапил-

лярных систем с более 12 000 источников на квадратный сантиметр, что сильно увеличивает сложность изготовления и повышает поле объемного заряда распыляемого аэрозоля.

Другим подходом к увеличению объемной скорости потока распыляемого раствора может являться объединение электрораспыления с распыляющим газом и большого числа эмиттеров. Эта идея до настоящего времени еще не была полностью реализована для применения на практике. Авторам известна только одна подобная схема, предложенная в работе [28]. Предложенный поликапиллярный источник имеет несколько существенных недостатков. Во-первых, экстрагирующий электрод расположен на расстоянии 7 mm от распылительных капилляров, что приводит к значительной потере ионов и заряженных капель на нем. Как показали авторы в своей работе, возникновение потерь связано с сильным уменьшением скорости распыляющего газа на таком расстоянии. Снизить потери заряженных частиц и увеличить эффективность использования газа позволяет расположение электрода на уровне распылительного капилляра, как было показано в работе [29] для одиночного капилляра. Во-вторых, представляется некорректным использовать основание установки из диэлектрика. Аэрозоль заряженных капель и ионов может приводить к сильной зарядке диэлектрика, что, в свою очередь, влияет на поле у капилляров, изменяя условия электрораспыления. В-третьих, данная установка имеет объемную скорость потока распыляемого раствора порядка 1 ml/min , что не позволяет полноценно ее использовать для многих практических задач препаративного органического синтеза веществ. Как было показано ранее, желаемые значения объемной скорости потока распыляемого раствора начинаются от 1.7 ml/min .

Описанные электрораспылительные системы не подходят для реализации микрокапельного синтеза на практическом уровне. Во-первых, это обусловлено недостаточной объемной скоростью потока распыляемого раствора во всех системах, описанных ранее. Во-вторых, основной задачей предлагаемых систем является ионизация пробы для масс-спектрометрии, либо получения капель диаметром менее 10 μm для различных технологически применений. В масс-спектрометрии основными задачами ионизационных источников на базе электрораспыления являются получение ионов, которые потом анализируются в масс-спектрометре, и минимизация попадания распыляемого раствора в газодинамический интерфейс прибора. Такой подход не подходит для микрокапельного синтеза, где важно минимизировать потери распыляемой пробы и собрать как можно больше интересующих продуктов реакции. Работа с маленькими каплями (диаметром менее 10 μm) сильно снижает возможности управления их временем жизни, а также другими характеристиками. Тем не менее в работе [9] наибольшее ускорение реакций было получено при использовании наноэлектрораспрея.

В настоящей работе представлена разработанная и изготовленная гибридная мультикапиллярная пневмоэлектрораспылительная система для генерации заряженных микрокапель, лишенная недостатков описанных систем и позволяющая увеличить объемную скорость потока распыляемого раствора для реализации микрокапельного химического синтеза на практическом уровне. Она является одним из основных элементов прототипа микрокапельного химического реактора, предназначенного для практической реализации микрокапельного химического синтеза [30]. Мультикапиллярная система разработана на основе объединения идей по увеличению объемной скорости потока распыляемого раствора при электрораспылении, обсуждавшихся ранее: электрораспыление с распылительным газом (gas-assisted) и увеличение количества эмиттеров. Экспериментально были проверены получаемые значения объемной скорости потока распыляемого раствора и потери заряженных капель на элементах конструкции.

1. Устройство гибридной мультикапиллярной пневмоэлектрораспылительной системы

Устройство гибридной мультикапиллярной пневмоэлектрораспылительной системы (далее — мультикапиллярной системы) показано на рис. 1. Система состоит из четырех основных частей: транспортного электрода 1, модуля ввода газа (МВГ) 3, четырех модулей ввода реакционной смеси (МВРС) 5 и фторопластового кожуха 7. Она имеет вспомогательный держатель 8, который позволяет устанавливать ее вертикально. Габариты мультикапиллярной системы: диаметр — 180 mm, высота — 115 mm.

Для организации электрораспыления в мультикапиллярной системе подавались газ и распыляемый раствор, прикладывались потенциалы к двум электродам: распыляющему и транспортному. Газ вводился через нержавеющую трубку ввода газа в четыре промежуточных объема, образованных МВРС, четырьмя газовыми уплотнениями 4 и четырьмя МВРС. Жидкость подавалась через четыре цанговых фитинга для ввода реакционной смеси 10 в четыре промежуточных объема, каждый из которых образован между МВРС, крышкой промежуточного объема 6 и жидкостным уплотнением. Затем газ и жидкость по отдельности протекали по 16 распылительным капиллярам, которые образуют 16 капиллярных сборок 11. Строение капиллярной сборки показано на рис. 2. На нем изображен продольный ее разрез, название большинства позиций, соответствующие частям на рис. 1. На схематичном виде А более детально показаны жидкостной капилляр 9 и газовый капилляр 10. В своем составе они имеют основания 11 и 12, с помощью которых они устанавливаются в МВРС и МВГ соответственно. Наружные диаметры газового

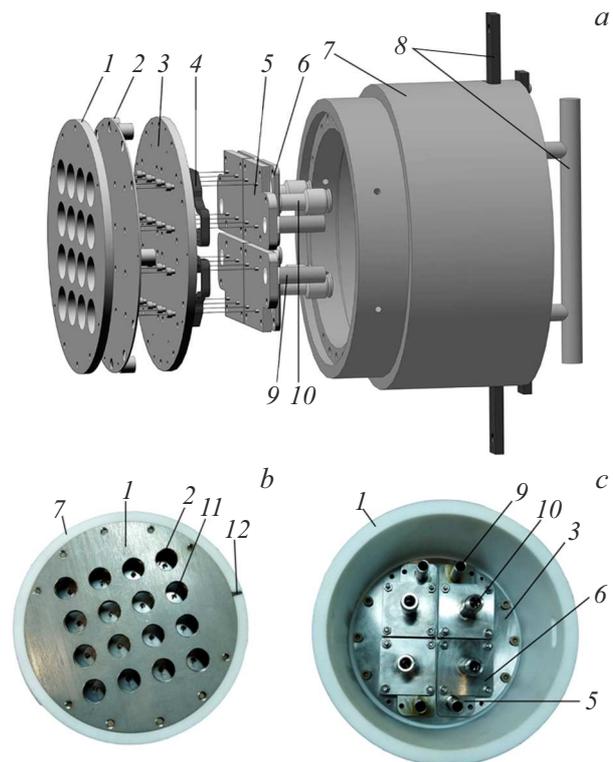


Рис. 1. Состав гибридной мультикапиллярной пневмоэлектрораспылительной системы, изображенный на модели (а), фотографии спереди (b) и сзади (с): 1 — транспортный электрод, 2 — панель для скрытия крепежа, 3 — МВГ, 4 — газовое уплотнение, 5 — МВРС, 6 — крышка промежуточного объема, 7 — фторопластовый кожух, 8 — сборка держателя, 9 — трубка ввода газа, 10 — цанговый фитинг для ввода реакционной смеси, 11 — капиллярная сборка, 12 — вывод для подключения провода.

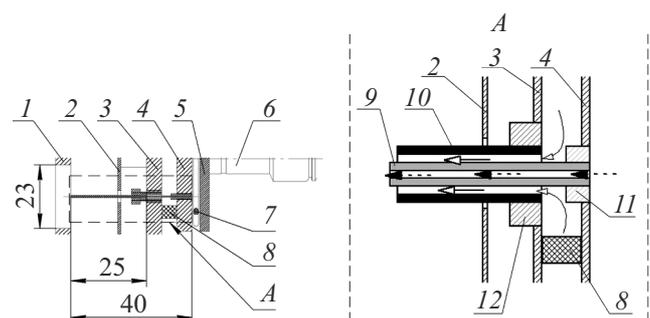


Рис. 2. Капиллярная сборка (разрез вдоль оси): вид А — схематическое увеличенное изображение капилляров (не в масштабе); 1 — транспортный электрод, 2 — панель для скрытия крепежа, 3 — основание МВГ, 4 — основание МВРС, 5 — крышка промежуточного объема, 6 — цанговый фитинг для ввода реакционной смеси, 7 — жидкостное уплотнение, 8 — газовое уплотнение, 9 — жидкостной капилляр, 10 — газовый капилляр, 11 — крепеж жидкостного капилляра, 12 — крепеж газового капилляра; сплошная стрелка — газ; пунктирная стрелка — жидкость; размеры указаны в миллиметрах.

капилляра и жидкостного равны 0.8 и 0.4 mm, а внутренние — 0.5 и 0.4 mm соответственно. Жидкостный капилляр выдвинут относительно газового капилляра на расстояние 0.5 mm.

Распылительный электрод представляет собой сборку из четырех МВРС, МВГ и панели для скрытия крепежа (рис. 1, 2). На основании МВГ расположен специальный ввод для крепления провода от источника питания. Транспортный электрод имеет 16 отверстий диаметром 23 mm, которые расположены соосно капиллярным сборкам. Газовый капилляр устанавливают на уровне торца транспортного электрода (рис. 2). Транспортный электрод имеет ввод (рис. 1, 12) для подачи на него потенциала. Разность потенциалов между этими двумя электродами позволяет создавать условия для электрораспыления.

Принятые решения в разработанной конструкции мультикапиллярной системы позволяют решить следующие проблемы:

- 1) обеспечение равномерности подачи жидкости и газа во все капиллярные сборки;
- 2) обеспечение стабильности электрораспыления;
- 3) масштабируемость электрораспыления на основе элементарной ячейки.

Первая проблема была решена выбором входных диаметров элементов подачи газа и жидкости значительно больше диаметров капилляров. Проходной диаметр входных трубок равен 4.8 mm для жидкости и 7.5 mm для газа. Для жидкости это обеспечивает в 1000 раз меньшее гидравлическое сопротивление для подающей трубки, чем для капилляров, входящих в блок МВРС, что позволяет получать равномерное истечение газа и жидкости из всех капиллярных сборок.

Вторая проблема связана с обеспечением стабильности электрического поля на конце капилляров, влиянием объемного заряда заряженных аэрозолей и правильным выбором геометрии для подачи распыляющего газа. Транспортный электрод отделяет все капилляры друг от друга, что обеспечивает независимость поля у капилляров и позволяет каждому капилляру работать вначале как одиночный капилляр. Расчеты мультикапиллярной системы в Simion-8.1 показали неоднородность поля у капилляров не более 0.5% для идеального расположения капиллярныхборок. Панель для скрытия крепежа выравнивает распределение электрического поля у капилляров и убирает влияние крепежа на него.

Для улучшения же стабильности электрораспыления в газовом потоке нужно соблюдать геометрию, согласно выражению, показанному в работе [28]:

$$D_{orif} \approx (1.2-1.4)D_{cap}, \quad (1)$$

где D_{orif} — внутренний диаметр наружного капилляра, D_{cap} — внешний диаметр внутреннего капилляра. В дополнении к этому торец распылительного капилляра не должен быть выдвинут относительно торца газового капилляра больше, чем на расстояние, равное D_{orif} . Для

обеспечения точности и простоты сборки система ввода жидкости поделена на четыре блока МВРС по четыре капилляра.

2. Экспериментальная установка

При экспериментальном тестировании мультикапиллярной системы проводилась оценка объемной скорости потока распыляемого раствора и возможности электрораспыления. Газ в систему подавался с поршневого безмасляного компрессора QUATTRO ELEMENTI PACIFIC-24 с мощностью 0.9 kW, объемом ресивера 24 l и максимальным давлением 0.8 МПа. Он протекал через поплавковый расходомер LZM-6T с клапаном, который позволял регулировать расход в системе, четыре шаровых миникрана и четыре полиуретановых шланга с проходным диаметром 7.5 mm (185CRT7.5*10B). Каждый миникран позволяет отсекать по четыре газовых капилляра МВГ, относящихся к одному блоку МВРС.

Раствор подавался в систему с помощью перистальтического насоса BT-100M с головкой EasyPump VI с различными объемными скоростями потока распыляемого раствора последовательно в каждый блок МВРС через три цанговых Т-образных тройника. Они соединены с четырьмя цанговыми фитингами для ввода реакционной смеси с помощью трубок Innovarlene P60 с внутренним диаметром 4.8 mm. Для тестирования мультикапиллярную систему подвешивают и устанавливают под ней коллектор для сбора распыленных заряженных частиц.

Электрическое напряжение для проверки возможности электрораспыления прикладывали к электродам мультикапиллярной системы 1 и коллектору 5, согласно схеме, показанной на рис. 3. Напряжение подавали с одинаковых высоковольтных блоков Sh0105 от ООО „НАУЭЛ“ на плюс 5 kV 7. На транспортном электро-

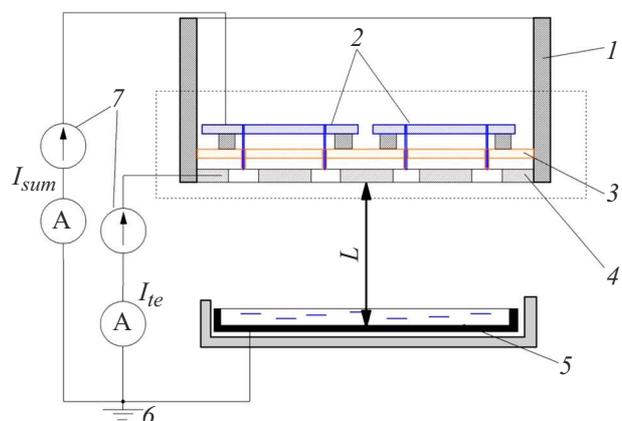


Рис. 3. Электрическая схема: 1 — мультикапиллярная система, 2 — МВРС, 3 — МВГ, 4 — транспортный электрод, 5 — коллектор, 6 — земляной контакт, 7 — высоковольтные блоки питания +5 kV, I_{sum} — мультиметр для измерения суммарного тока, I_{te} — мультиметр для измерения тока на транспортный противозлектрод.

де 4 устанавливали 10 V, чтобы на нем был известный потенциал. Напряжение на распылительном электроде, состоящем из элементов 2 и 3, изменяли от 1.5 до 4 kV. Полный ток распыления (I_{sum}) и ток на транспортный электрод (I_{te}) измеряли с помощью мультиметров с внутренним сопротивлением 1 МΩ. Коллектор можно было перемещать на различные расстояния L от мультикапиллярной системы, он заземлялся, т.е. был под нулевым потенциалом.

3. Результаты и обсуждение

Сначала мультикапиллярная система калибровалась по объемной скорости потока распыляемого раствора без электрораспыления с использованием основных компонентов распыляемых растворов для микрокапельного химического синтеза — метанола и этанола. Пробу подавали в распылительную систему по следующему алгоритму. Сначала промывали распылительную систему на максимальной скорости потока распыляемого раствора для перистальтического насоса в течение 20 с,

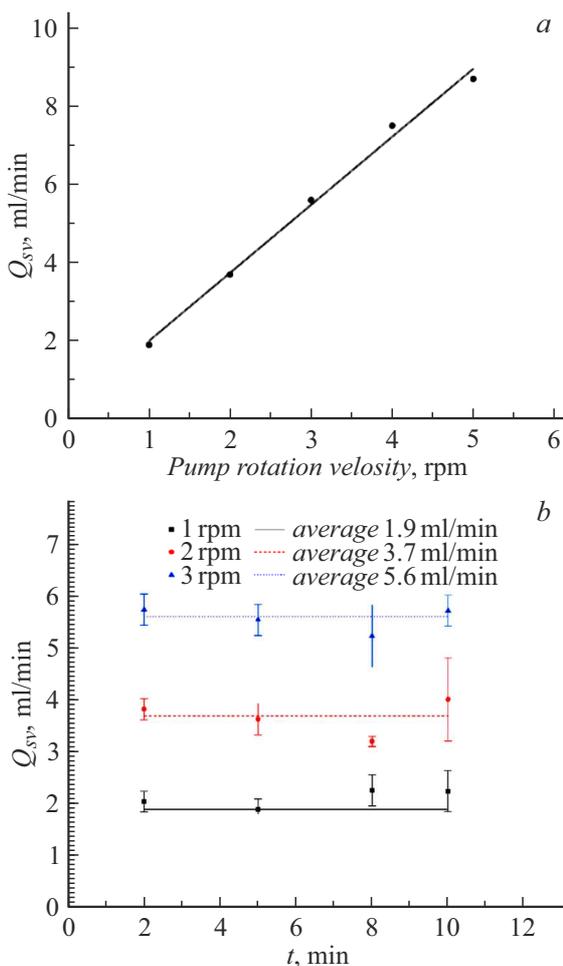


Рис. 4. Калибровочная кривая скорости потока распыляемого раствора мультикапиллярной системы по метанолу (а) и погрешность ее измерения во времени (б).

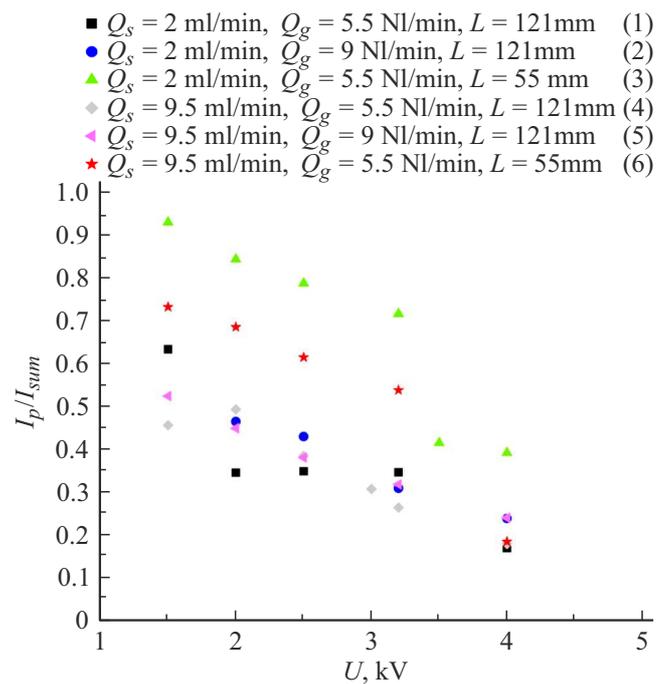


Рис. 5. Зависимость доли тока, прошедшего через транспортный электрод от напряжения на распылительном электроде для различных параметров.

после чего делали перерыв на 20–120 с (насос выключен), чтобы не было резкого переключения на низкий поток жидкости, т.е. измерения начинали с устойчивого значения потока. Далее производили подачу раствора на разных скоростях работы насоса: 1, 2, 3, 4 и 5 rpm. Раствор собирали в пробосборную кювету за время от 2 до 10 min. Из кюветы раствор переливали в пробирку для измерения объема распыленной смеси с абсолютной погрешностью ± 0.1 ml. После единичного измерения раствор откачивали из распылительной системы обратно в стакан перистальтическим насосом

На рис. 4, а показана полученная калибровочная кривая, а на рис. 4, б — погрешность определения объемной скорости потока распыляемого раствора для времен измерения 2, 5, 8 и 10 min. Коэффициент наклона калибровочной кривой для метанола равен 1.7 ml/min; R -квадрат равен 0.99, что показывает очень точное совпадение данных и кривой. Точки получены усреднением всех данных по всем временам для данной скорости работы перистальтического насоса, погрешность получилась ± 0.2 ml/min. Из рис. 4, б видно, что погрешность при расчете отдельно для каждого времени разная, она возрастает с увеличением времени. При этом все измерения проводились на одинаковом расстоянии до кюветы. Такое отклонение погрешности, вероятно, связано, в первую очередь, с недостаточным количеством повторяемых замеров для времен 8 и 10 min (от 5 до 10 измерений) и испарением метанола со временем. В ходе экспериментов отмечалось охлаждение кюветы.

Другими причинами погрешности являются попадание пузырьков воздуха в капилляры подачи жидкости и импульсность работы перистальтического насоса, которая может недостаточно сглаживаться перепадом проводимости в жидкостной системе. Похожая ситуация наблюдается для этанола, однако коэффициент наклона кривой равен 1.9 ml/min. Отличие между этанолом и метанолом связано в интенсивности их испарения; температуры кипения для этанола и метанола составляют 64.7 и 78.4°C соответственно.

Далее мультикапиллярная система тестировалась при электрораспылении в потоке газа. В ходе экспериментов оценивалась доля заряженных частиц, которая проходит через транспортный электрод, т.е. генерируется мультикапиллярной установкой. Распыление осуществлялось по описанной ранее схеме, показанной на рис. 3, с помощью этанола. Этанол использовался для оценки возможностей установки в экстремальных условиях электрораспыления. Коллектор устанавливали на расстояния L 55 или 121 мм. Последний размер является максимальным в экспериментальной установке. Затем промывали мультикапиллярную систему раствором, как при калибровке. После промывки подавали газ с компрессора при объемном расходе газа (Q_g) 5.5 или 9 л/мин (нормальные литры в минуту), включали напряжение на распылительном электроде и транспортном электроде, подавали этанол с объемной скоростью потока распыляемого раствора (Q_s) 2 или 9.5 мл/мин. Для рабочего давления измеряемого воздуха в 0.4 МПа расход из л/мин переводился в фактический расход в л/мин, согласно формуле, указанной в техническом описании расходомера: получается фактический объемный расход, равный 11 и 18 л/мин соответственно. Для каждого напряжения на распылительном электроде измерялись по 10–20 значений полного тока электрораспыления и тока на транспортный электрод из-за свойств этанола, которые делают распыление даже в газе нестабильным. Значения токов усреднялись, затем находилось отношение тока на транспортном электроде к полному току электрораспыления, которое вычиталось из единицы, чтобы получить долю заряженных частиц, которая проходит через транспортный электрод.

Зависимости доли тока (заряженных частиц), проходящего через транспортный электрод, полного тока распыления и прошедшего тока через транспортный электрод от напряжения для разных наборов параметров распыления представлены на рис. 5 и 6 соответственно. Цифрами 1–6 помечены режимы, при которых получены точки на рисунках. На рис. 6 точки были аппроксимированы полиномами различной степени по методу наименьших квадратов с условием наибольшего значения R-квадрат, который был получен в диапазоне от 0.97 до 0.99. Для рис. 6, а использовались следующие полиномы: режимы 1, 3 — полином второй степени; режимы 2, 4, 5 — полином третьей степени, 6 — линейная зависимость; на рис. 6, б: режимы 3 и 5 — полином четвертой степени, остальные кривые — полином третьей степени

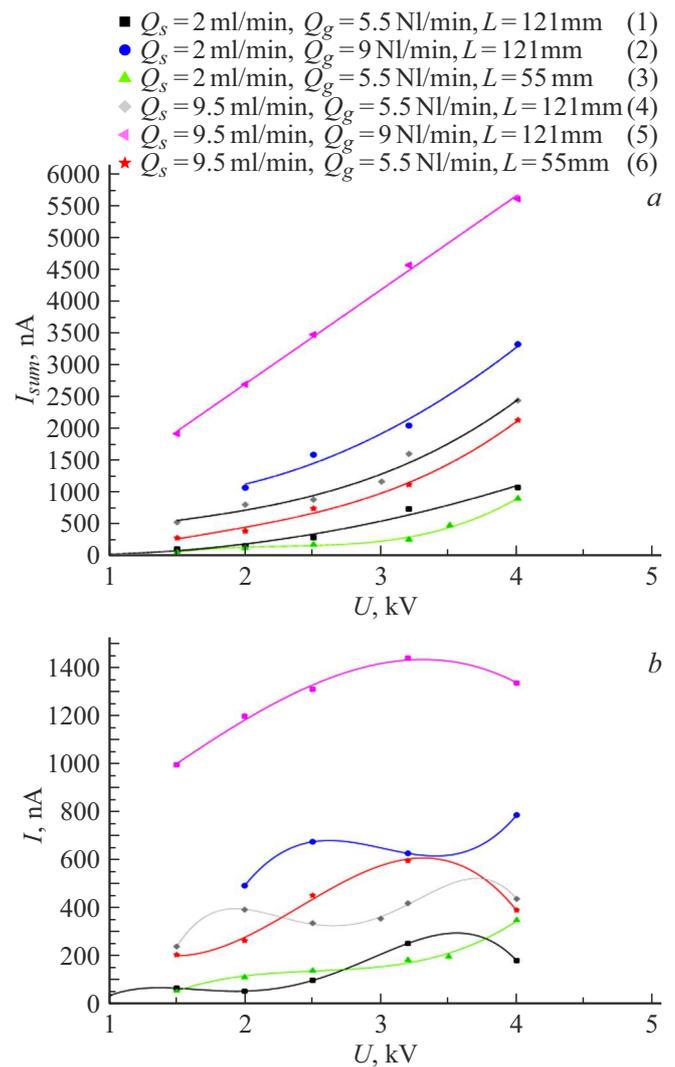


Рис. 6. Зависимости тока заряженных частиц, генерируемых в мультикапиллярной системе, от напряжения на распылительном электроде для различных параметров: а — полный ток; б — ток, прошедший через транспортный электрод.

Для режимов 1, 2 и 4, 5 получаем долю заряженных частиц от 10 до 60% (рис. 5). Уменьшение доли заряженных частиц с увеличением напряжения связано как с увеличением полного тока, как это видно из рис. 6, а, так и с возрастанием тянущего поля к транспортному электроду. Возрастание тока неизбежно увеличивает объемный заряд, который сильнее расталкивает частицы, приводя к их осаждению на транспортном электроде или возвращению на него, т.е. потерям. Особенно хорошо видно влияние объемного заряда на ток, проходящий через транспортный электрод (рис. 6, б). Так, при напряжении распыления больше 3 кВ в режимах 1, 4–6 прошедший ток через транспортный электрод снижается до значений, получаемых при напряжениях около 2.5 кВ.

Как видно из сравнения режимов 1, 2 и 4, 5 (рис. 5), полученных при расстоянии 121 мм до коллектора,

увеличения объемного расхода газа не приводит к увеличению доли заряженных частиц, прошедшей через транспортный электрод, при одинаковых напряжениях распыления. Это можно объяснить увеличением тока распыления и соответственно объемного заряда. Получается, что газ при этом не только уносит объемный заряд, но увеличивает плотность заряда в аэрозоле, что производит обратный эффект, который особенно значим при объемных расходах раствора 9.5 ml/min. Несмотря на это, мультикапиллярная система показывает эффективность использования газа для уменьшения объемного заряда. На рис. 6, *b* кривая для режима 2 наглядно показывает, что при увеличении напряжения с 3 до 4 kV падения прошедшего тока не наблюдается, в отличие от режимов 1, 4–6. При увеличении объемного расхода газа до 9.5 Nl/min (18 l/min) система позволяет получать близкие доли заряженных частиц, прошедших через транспортный электрод, при увеличении полного тока в 3.5–4 раза. Можно ожидать увеличения доли заряженных частиц, прошедших через транспортный электрод при большем потоке газа, что является предметом дальнейших экспериментов.

Наиболее высокая доля заряженных частиц характерна для режимов 3 и 6 (до 90%) при небольшом расстоянии до коллектора 55 mm и малых токах распыления до 1000 nA (рис. 5). Сравнение режимов в парах 1 и 3, 4 и 6 выявляет значительную роль расстояния до коллектора. Так, доля заряженных частиц увеличивается при расстоянии 55 mm, а ток распыления больше при максимальном расстоянии в 121 mm. Одно из возможных объяснений данного явления заключается в поле объемного заряда, которое влияет на электрическое поле у капилляров, уменьшая его. Поэтому ток распыления снижается при 55 mm, так как плотность заряда в области за транспортным электродом больше в этом случае. Больше всего влияние объемного заряда при изменении расстояния до коллектора заметно при напряжении больше 3 kV при сравнении режимов 1 и 3 на рис. 6, *b*.

Установка работает одновременно в режиме пневмораспыления и электрораспыления. До 2.5 kV основной вклад в распыление вносит пневмоэлектрораспыление, так как после наблюдается значительное увеличение полного тока (рис. 6). При этом значительное возрастание тока при напряжении больше 3.2 kV приводит к уменьшению доли заряженных частиц, которая проходит через транспортный электрод, что связано с возрастанием объемного заряда (рис. 6). Рабочее напряжение для электрораспыления в мультикапиллярной пневмоэлектрораспылительной системе находится в интервале от 2.5 до 3.2 kV, чтобы не уменьшать значительно долю заряженных частиц, прошедших через транспортный электрод.

Для максимального потока газа, использованного в эксперименте, были получены теоретически значения скорости газа в области транспортного электрода. Скорость газа рассчитываем в программе ANSYS Fluent

версии 2021R1 с помощью симуляции течения воздуха через кольцевой канал, образованный между жидкостным и газовым капиллярами, как показано на рис. 2. Геометрические размеры соответствуют размерам капиллярной сборки мультикапиллярной системы на рис. 2. В качестве входных данных берем избыточное давление на входе в кольцевой капиллярный канал 0.4 МПа, температуру газа — 300 К. Для нахождения характеристик течения газа в капилляре и кольцевой струе используем систему уравнений Навье–Стокса в осесимметричной и/или трехмерной постановке. Численное интегрирование выполняется по методу контрольного объема.

Течение газа за капилляром следует отнести к струйным течениям. Отличительной особенностью струйных течений является их распространение на расстояние много больше своего калибра, т. е. поперечного размера. Истечение газа из кольцевого капилляра происходит с закруткой потока, поэтому, следуя общепринятой классификации, ее можно характеризовать как пристенную и недорасширенную. В этом случае давление в струе превышает давление в окружающем пространстве. Струя расширяется за счет поперечного градиента давления в струе, газ в струе разгоняется до сверхзвуковых скоростей. Как правило, сверхзвуковые зоны замыкаются скачком уплотнения, но при низких значениях числа Рейнольдса возможен переход к дозвуковому течению без явного образования скачка уплотнения. При избыточном давлении в 0.4 МПа, в области транспортного противостоющего электрода, скорости газа снижаются и находятся в диапазоне от 100 до 200 m/s.

Заключение

Таким образом, разработанная гибридная мультикапиллярная пневмоэлектрораспылительная система позволяет генерировать заряженные капли при электрораспылении при максимальном значении объемной скорости расхода распыляемого раствора не менее 10 ml/min. Такие объемы достаточны для ее применения в микрокапельном синтезе как для реальных приложений в фармацевтике, медицине, так и для исследований протекания химических реакций в заряженных каплях. Доля заряженных частиц, генерируемых мультикапиллярной системой, лежит в диапазоне от 10 до 60% от всех заряженных частиц, полученных при электрораспылении, остальные осаждаются на транспортном электроде или возвращаются на него. Ограничение пропускания связано с различными эффектами объемного заряда, поэтому для наиболее эффективной работы мультикапиллярной системы требуется правильный подбор напряжения распыления, объемного расхода газа для минимизации этого эффекта.

Финансирование работы

Постановка задачи и подготовка технического задания на разработку мультикапиллярной системы были выпол-

нены в рамках государственного задания Д.О. Кулешовым (шифр научной темы FFZM2022-0009); разработка мультикапиллярной системы и проведение экспериментов с мультикапиллярной системой выполнены И.А. Громовым в рамках государственного задания (шифр научной темы FFUG-2024-0030); численное моделирование газа было проведено А.А. Васильевым при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Старт-22-1 (Архипелаг), договор 4732ГС1/79601 от 27.09.2022).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Parhizkara, P.J.T. Reardonb, J.C. Knowlesb, R.J. Browningc, E. Stridec, R.B. Pedleyd, T. Gregoa, M. Edirisinghea. *Mater. Design*, **126**, 73 (2017). DOI: 10.1016/j.matdes.2017.04.029
- [2] B. Almería, T.M. Fahmy, A. Gomez. *J. Controlled Release*, **154** (2), 203 (2011). DOI: 10.1016/j.jconrel.2011.05.018
- [3] A. Gomez, D. Bingham, L. De Juan, K. Tang. *J. Aerosol Sci.*, **29** (5–6), 561 (1998). DOI: 10.1016/S0021-8502(97)10031-3
- [4] I. Romero-Sanz, R. Bocanegra, J. Fernández de la Mora, M. Gamero-Castaño. *J. Appl. Phys.*, **94** (5), 3599 (2003). DOI: 10.1063/1.1598281
- [5] W. Deng, J.F. Klemic, X. Li, M. Reed, A. Gomez. *Proceed. Combustion Institute*, **31**, 2239 (2007). DOI: 10.1016/j.proci.2006.08.080
- [6] Y. Yang, J. Deng, Z.P. Yao. *Analytica Chimica Acta*, **887**, 127 (2015). DOI: 10.1016/j.aca.2015.06.025
- [7] X. Fu, Y. Wang, Y. Zhou, B. Xia. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **37** (S1), e9528 (2023). DOI: 10.1002/rcm.9528
- [8] R.D. Espy, M. Wlekinski, X. Yan, R.G. Cooks. *TrAC Trends in Analyt. Chem.*, **57**, 135 (2014). DOI: 10.1016/j.trac.2014.02.008
- [9] B.M. Marsh, K. Iyer, R.G. Cooks. *J. American Society Mass Spectr.*, **30** (10), 2022 (2019). DOI: 10.1007/s13361-019-02264-w
- [10] Z. Wei, Y. Li, R.G. Cooks, X. Yan. *Annual Rev. Phys. Chem.*, **71**, 31 (2020). DOI: 10.1146/annurev-physchem-121319-110654
- [11] S. Banerjee, E. Gnanamani, X. Yan, R.N. Zare. *Analyst*, **142** (9), 1399 (2017). DOI: 10.1039/C6AN02225A
- [12] D. Gao, F. Jin, X. Yan, R.N. Zare. *Chem. Eur. J.*, **25**, 1466 (2019). DOI: 10.1002/chem.201805585
- [13] D.O. Kuleshov, D.M. Mazur, I.A. Gromov, E.N. Alekseyuk, N.R. Gall, O.V. Polyakova, A.T. Lebedev, L.N. Gall. *J. Analyt. Chem.*, **75**, 1647 (2020).
- [14] A.T. Lebedev. *Russ. Chem. Rev.*, **84** (7), 665 (2015). DOI: 10.1070/RCR4508
- [15] H. Nie, Z. Wei, L. Qiu, X. Chen, D.T. Holden, R.G. Cooks. *Chem. Sci.*, **11** (9), 2356 (2020). DOI: 10.1039/C9SC06265C
- [16] H. Chen, A. Venter, R.G. Cooks. *Chem. Commun.*, **19**, 2042 (2006). DOI: 10.1039/B602614A
- [17] C.Y. Liu, J. Li, H. Chen, R.N. Zare. *Chem. Sci.*, **10** (40), 9367 (2019). DOI: 10.1039/C9SC03701B
- [18] X. Yan, Y.H. Lai, R.N. Zare. *Chem. Sci.*, **9** (23), 5207 (2018). DOI: 10.1039/C8SC01580E
- [19] S. Garimella, W. Xu, G. Huang, J.D. Harper, R.G. Cooks, Z. Ouyang. *J. Mass Spectrometry*, **47** (2), 201 (2012). DOI: 10.1002/jms.2955
- [20] J.S. Wiley, J.T. Shelley, R. Graham. *Cooks Analyt. Chem.*, **85** (14), 6545 (2013). DOI: 10.1021/ac4013286
- [21] А.И. Жакин, П.А. Белов, А.Е. Кузько. *Письма в ЖТФ*, **39** (6), 60 (2013). [A.I. Zhakin, P.A. Belov, A.E. Kuz'ko. *Tech. Phys. Lett.*, **39** (6), 299 (2013). DOI: 10.1134/s1063785013030279]
- [22] F.K. Tadjimukhamedov, J.A. Stone, D. Papanastasiou, J.E. Rodriguez, W. Mueller, H. Sukumar, G.A. Eiceman. *Intern. J. Ion Mobility Spectrometry*, **11**, 51 (2008). DOI: 10.1007/s12127-008-0004-7
- [23] X. Tang, J.E. Bruce, H.H. Hill. *Analyt. Chem.*, **78** (22), 7751 (2006). DOI: 10.1021/ac0613380
- [24] S. Han, H. Kim, S. Lee, C. Kim. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10** (8), 7281 (2018). DOI: 10.1021/acsami.7b18643
- [25] W. Kim, M. Guo, P. Yang, D. Wang. *Analyt. Chem.*, **79** (10), 3703 (2007). DOI: 10.1021/ac070010j
- [26] W. Deng, C.M. Waits, B. Morgan, A. Gomez. *J. Aerosol Sci.*, **40** (10), 907 (2009). DOI: 10.1016/j.jaerosci.2009.07.002
- [27] M.H. Duby, W. Deng, K. Kim, T. Gomez, A. Gomez. *J. Aerosol Sci.*, **37** (3), 306 (2006). DOI: 10.1016/j.jaerosci.2005.05.013
- [28] Н.С. Фомина, С.В. Масюкевич, Е.Н. Свиридович, Н.Р. Галль. *Приборы и техника эксперимента*, **2**, 139 (2014). DOI: 10.7868/S0032816214010248 [N.S. Fomina, S.V. Masyukevich, E.N. Sviridovich, N.R. Gall. *Instrum. Experiment. Tech.*, **57**, 226 (2014). DOI: 10.1134/S0020441214010205]
- [29] И.А. Громов, Н.С. Самсонова, Н.Р. Галль. *Письма в ЖТФ*, **45** (10), 28 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.04.47333.17482 [I.A. Gromov, N.S. Samsonova, N.R. Gall. *Tech. Phys. Lett.*, **45** (10), 149 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019020275]
- [30] D.O. Kuleshov, I.A. Gromov, I.I. Pikovskoi, A.A. Onuchina, I.S. Voronov, D.M. Mazur & A.T. Lebedev. *Reaction Chemistry & Engineering* (2024). DOI:10.1039/D4RE00264D