

03;04;12

Особенности взаимодействия ионов и электронов с наночастицами в плазме, образующейся при горении углеводородного топлива

© А.М. Савельев, А.М. Старик

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова,
111116 Москва, Россия
e-mail: star@ciam.ru

(Поступило в Редакцию 19 апреля 2005 г.)

Рассмотрены особенности взаимодействия ионов и электронов, образующихся при горении углеводородного топлива, с полидисперсным ансамблем сажевых частиц. Проанализирована динамика зарядки сажевых частиц в такой плазме. Показано, что на начальной стадии весь ансамбль заряжается отрицательно. При этом на крупных частицах размером 100–150 nm может накапливаться заряд, равный 40–50 элементарным зарядам, однако с течением времени он нейтрализуется, и распределение частиц по заряду становится более симметричным. В результате взаимодействия ионов (электронов) и сажевых частиц суммарная концентрация положительных ионов становится больше, чем отрицательных.

PACS: 52.20.Hv

Введение

В последние годы значительный интерес проявляется к исследованиям процессов в низкотемпературной пылевой плазме. Обусловлен он, в основном, бурным развитием различных технологических процессов, связанных с плазменным травлением, химическим осаждением молекул или атомов из газовой фазы, с осаждением методом распыления, получением наночастиц и наноматериалов, а также созданием плазменно-пылевых кристаллов [1–7]. Уже длительное время исследуются космические пылевые структуры [8].

За прошедшие годы были получены новые интересные результаты, позволяющие хотя бы частично объяснить динамику образования и роста кластеров в низкотемпературной плазме, созданной электрическим разрядом [9,10]. Основным механизмом кластеризации при этом является коагуляция заряженных наночастиц. Заряд этих частиц определяется, в основном, столкновениями с электронами и в зависимости от условий может достигать $10\text{--}10^3$ единиц заряда электрона. Поэтому исключительно важно для понимания процессов кластеризации наночастиц определение динамики эволюции заряда, аккумулированного на частицах различного размера.

Существенно менее исследованной системой является плазма, образующаяся при горении углеводородного топлива. Эта система имеет много общего с разрядной плазмой: наличие ионов и электронов, углеродных кластеров и наночастиц, каковыми являются сажевые частицы [11–15]. Однако у нее имеются существенные особенности: сравнительно высокая температура ($\sim 2000\text{--}2500$ K), отсутствие внешнего электрического поля, высокая скорость образования ионов и электронов в хемоионизационных реакциях, достаточно широкий спектр размеров наночастиц (5–100 nm), формирование которых протекает в зоне пламени, обогащенной топливом, и относительно малые времена пребывания

системы в высокотемпературной зоне (≤ 100 ms). И хотя образование агломератов сажевых частиц (их кластеризация) в силу малых времен пребывания здесь менее вероятно, чем в плазме, созданной электрическим разрядом, тем не менее и здесь динамика изменения заряда сажевых частиц в значительной мере определяет их адсорбционные, оптические и химические свойства.

Вплоть до недавнего времени считалось, что сажевые частицы, формирующиеся при горении или пиролизе углеводородного топлива, нейтральны. В [12] была выдвинута гипотеза об образовании положительно заряженных сажевых частиц при химической конденсации тяжелых углеводородных ионов. Однако недавние экспериментальные данные показывают, что в пламени могут формироваться как положительно, так и отрицательно заряженные частицы [16]. В настоящее время не существует модели, позволяющей удовлетворительно описать процессы в плазме, образующейся при горении углеводородного топлива. Сделаны лишь отдельные попытки описания различных процессов в такой системе: образование ионов [17–19] и нейтральных сажевых частиц [15,20,21].

Целью данной работы является анализ взаимодействия ионов и электронов с формирующимися в богатой зоне пламени сажевыми частицами и исследование особенностей динамики зарядки сажевых частиц при таком взаимодействии.

1. Взаимодействие ионов и электронов с сажевыми частицами

Характер взаимодействия ионов (электронов) с наночастицами в значительной мере зависит от электрических свойств последних. Недавние измерения показали, что сажа, образующаяся в камерах сгорания реактивных двигателей, обладает значительной проводимостью,

близкой к проводимости металлов [22]. Проводящие частицы в электрическом поле, создаваемом ионом (электроном) поляризуются. При этом помимо кулоновского необходимо учитывать также и поляризационное взаимодействие [23]. Учитывая, что ионы, образующиеся при горении углеводородного топлива, имеют единичный заряд, запишем потенциал взаимодействия иона и сажевой частицы в виде

$$\varphi(r) = \frac{Pe^2}{r} - \frac{e^2a^3}{2r^2(r^2 - a^2)}. \quad (1)$$

Здесь P — параметр, равный произведению зарядов иона и частицы, r — расстояние между ионом и сажевой частицей, e — заряд электрона, a — радиус сажевой частицы. Первый член в (1) описывает обычный кулоновский потенциал точечного заряда, сосредоточенного на частице, а второй — потенциал наведенного внешним электрическим полем заряда изображения. Как известно из электростатики, он возникает вследствие поляризации проводящей частицы в поле иона или электрона, находящегося на некотором расстоянии от частицы. Впервые попытка учета потенциала наведенного заряда на кинетику взаимодействия иона и аэрозольной частицы была предпринята в [24]. Принципиальное отличие взаимодействия, описываемого потенциалом (1), от кулоновского заключается в том, что в данном случае захват иона сажевой частицей может происходить на расстоянии $r = r_\Delta > a$. Это расстояние обычно называют радиусом сферы захвата, его величина зависит от P . Если ион приближается к сажевой частице на расстоянии, меньшее r_Δ , то его траектория имеет вид закручивающейся спирали. Заметим, что при чисто кулоновском взаимодействии ион в поле частицы движется по гиперболической траектории, а радиус наибольшего сближения равен радиусу частицы.

В плазме, образующейся при горении углеводородного топлива (температура $T_c = 1500\text{--}2500$ К, давление $p_c = 10^4\text{--}10^6$ Па) сажевые частицы обычно имеют лог-нормальное распределение по размеру. В зависимости от давления и температуры газа, а также размера сажевых частиц в плазме могут реализовываться разные режимы взаимодействия ионов с сажевыми частицами. При $\lambda > a$, где λ — длина свободного пробега иона (электрона), взаимодействие происходит в кинетическом режиме. В этом случае полный поток ионов через сферу захвата, концентрически расположенную с сажевой частицей и имеющую радиус $\rho^{(P)} = r_\Delta$ (его величина будет определена ниже), определяется следующим образом [23]

$$I = n(\rho^{(P)} + \lambda)\pi a^2 v E. \quad (2)$$

Здесь v — средняя тепловая скорость ионов; $n(\rho^{(P)} + \lambda)$ — концентрация ионов на расстоянии свободного пробега иона, λ , от этой сферы; E — коэффициент, зависящий от характера взаимодействия иона и сажевой частицы.

При $\lambda < a$ скорость прилипания ионов определяется скоростью их диффузии к поверхности сферы захвата.

В квазистационарном случае [23]

$$I = 4\pi(\rho^{(P)})^2 \left(D \frac{\partial n}{\partial r} + \mu F n \right), \quad (3)$$

где D и μ — коэффициент диффузии и подвижность иона, F — сила, действующая на ион в электрическом поле частицы.

Вероятность прилипания иона сорта i к частице за время Δt , $L_i = I_i \Delta t$, а коэффициент прилипания иона к частице $\beta_i = L_i/n_{0i}$, где n_{0i} — концентрация ионов сорта i в плазме при $r = \infty$.

В кинетическом режиме $n_i(\rho_i^{(P)} + \lambda_i) = n_{0i}$ и коэффициент прилипания определяется через сечение взаимодействия $\sigma_i^{(P)}(v)$ иона сорта i , движущегося со скоростью v при $r = \infty$, и частицы с радиусом a и зарядом P стандартным способом

$$\beta_i^{(P)} = \int_0^\infty \sigma_i^{(P)}(v) v f(v) dv, \quad (4)$$

где $f(v)$ — максвелловская функция распределения ионов сорта i по скоростям.

Расстояние наибольшего сближения r_a иона с массой m , движущегося со скоростью v в центрально-симметричном поле сажевой частицы связано с прицельным параметром соотношением

$$b^2 = r_a^2 \left[1 - \frac{2\varphi(r_a)}{mv^2} \right]. \quad (5)$$

Вводя безразмерные переменные $B_\Delta = b/a$, $\Delta = r_a/a$, $Y = e^2/amv^2$, (5) удобно представить в виде

$$B_\Delta^2 = \Delta^2 - 2PY\Delta + Y(\Delta^2 - 1)^{-1}. \quad (6)$$

Радиус сферы захвата определяется как точка минимума функции $B_\Delta^2(\Delta)$ при $\Delta > 1$ и находится из уравнения

$$\Delta^5 - PY\Delta^4 - 2\Delta^3 + 2PY\Delta^2 = (1 - Y)\Delta - PY = 0. \quad (7)$$

Найдя решение (7) $\Delta_P = \frac{r_\Delta}{a} = \chi(a, P, m, v)$, вычисляем сечение взаимодействия иона и частицы

$$\sigma_i^{(P)} = \pi a^2 B_{\Delta_i}^2(\Delta_{Pi}). \quad (8)$$

Сравнив (2) и (8), видим, что величина коэффициента E в данном случае определяется соотношением

$$E = \frac{1}{v} \int_0^\infty v B_\Delta(v) f(v) dv.$$

Для определения $\beta_i^{(P)}$ при $\lambda < a$, следуя [24], используем решение уравнения (3) и учтем, что $D = \mu kT$, где k — постоянная Больцмана. Тогда поток ионов сорта i на сферу с радиусом r определяется формулой

$$I_i = \frac{4\pi D_i \{ n_{0i} - n_i(r) \exp[\frac{\varphi(r)}{kT}] \}}{\int_r^\infty \frac{1}{r^2} \exp(\frac{\varphi(r)}{kT}) dr}. \quad (9)$$

Для исключения неизвестной величины $n_i(r)$ воспользуемся газокинетическим выражением для потока ионов на поверхность сферы захвата $r = \rho_i^{(P)}$

$$I_i = \int_0^\infty \sigma_i^{(P)}(v) v f(v) n_i(\rho_i^{(P)}(v) + \lambda_i) dv. \quad (10)$$

Тогда, с учетом (9) и (10), для коэффициента $\beta_i^{(P)}$ нетрудно получить

$$\beta_i^{(P)} = \frac{\int_0^\infty \sigma_i^{(P)}(v) v \exp\left[-\frac{\varphi(\rho_i^{(P)}(v) + \lambda_i)}{kT}\right] f(v) dv}{1 + \frac{1}{4\pi D_i} \int_0^\infty \sigma_i^{(P)}(v) v \left\{ \int_{\rho_i^{(P)}(v) + \lambda_i}^\infty \frac{1}{r^2} \exp\left[\frac{\varphi(r) - \varphi(\rho_i^{(P)}(v) + \lambda_i)}{kT}\right] f(v) dv \right\}}. \quad (11)$$

Здесь мы учли, что Δp_i и $\rho_i^{(P)}$ зависят от скорости иона v . При $\lambda_i \rightarrow \infty$ формула (11) переходит в (4). Следует отметить, что в [24] была получена формула для коэффициента прилипания иона к проводящей аэрозольной частице (индексы i и P для простоты будем опускать)

$$\beta = \frac{\gamma \pi \rho^2 v \exp\left[-\frac{\varphi(\rho + \lambda)}{kT}\right]}{1 + \frac{\gamma \pi \rho^2 v}{4D} \int_{\rho + \lambda}^\infty \frac{1}{r^2} \exp\left[\frac{\varphi(r) - \varphi(\rho + \lambda)}{kT}\right] dr}. \quad (12)$$

Здесь $\gamma = b^2/\rho^2$ — множитель, отвечающий за увеличение вероятности столкновения иона со сферой радиуса ρ вследствие наличия сил взаимодействия, а величина ρ определяется из уравнения

$$\varphi(\rho) - \varphi(\rho + \lambda) = 3kT.$$

Сравнив (11) и (12), видим, что основное различие между этими определениями β заключается в том, что в (11) сечение и радиус сферы захвата входят в подынтегральную функцию, поскольку они зависят от тепловой скорости иона.

Ранее отмечалось, что использование соотношения (12) для расчета величины β для атмосферных условий может привести к значительным погрешностям [23]. Тем не менее и в более поздних работах (см., например, [25,26]) для расчета зарядки монодисперсных аэрозольных частиц при их взаимодействии с ионами (электронами) применяются приближенные формулы, полученные из (12) при $\lambda \gg a$ для случаев взаимодействия иона с нейтральной частицей ($P = 0$), для одноименно ($P > 0$) и разноименно ($P < 0$) заряженных иона и частицы:

$$\beta^{(P=0)} = \pi a^2 v \left[1 + \sqrt{\pi e^2 / 2kTa} \right], \quad (13)$$

$$\beta^{(P>0)} = \pi a^2 v \left[1 + \frac{qe^2}{kTa} + \frac{16}{81} \frac{|P|e^2}{kT\lambda} \left(\frac{|P|e^2}{kTa} \right)^2 \right], \quad (14)$$

$$\beta^{(P<0)} = \pi a^2 v g^2 \exp \left[-\frac{|P|e^2}{gkTa} \left(1 - \frac{1}{2g(g^2 - 1)|P|} \right) \right]. \quad (15)$$

Здесь $g = r_0/a$, а r_0 — расстояние, на котором кулоновская сила равна поляризованной: $Pe^2/r_0 = e^2 a^3 / 2r_0^2 (r_0^2 - a^2)$.

Наш анализ показывает, что и при высоких температурах эти формулы приводят к значительным погрешностям в определении $\beta^{(P)}$. Особенно это заметно при взаимодействии разноименно заряженного иона и частицы. На рис. 1 показана зависимость коэффициентов прилипания иона NO^+ , присутствующего в продуктах сгорания любых видов углеводородного топлива в воздухе, от радиуса частицы ($\lambda = 160 \text{ nm}$), а на рис. 2 изменение отношения значений $\beta^{(P)}$ от радиуса частицы для разных значений P , полученных с использованием соотношения (4) и соответствующих приближенных выражений из [25], $\bar{\beta}^{(P)}$. Видно, что для $P > 0$ (рис. 2, а) использование приближенной формулы (14) приводит к завышению величины $\beta^{(P)}$ практически во всем рассматриваемом диапазоне изменения a . С увеличением a погрешность растет (для $P = 1$ и $a = 150 \text{ nm}$ она достигает 50%). При $P < 0$ (рис. 2, б) существует некоторое граничное значение радиуса частицы a_* (величина a_* зависит от p_c, T_c , массы иона и значения P). При $a < a_*$ формула (15) дает завышенные значения $\beta^{(P)}$ (при $P = -7$ для $a = 5 \text{ nm}$ это завышение составляет 40%), а при $a > a_*$, наоборот, заниженные.

Следует также отметить, что использование этих формул для расчета коэффициента прилипания иона к незаряженной частице приводит даже для умеренных радиусов наночастиц к физически неверному результату: величина $\beta^{(P)}$ при $P = 0$ больше, чем при $P = -1$. Для $T = 2000 \text{ K}$ и $p_c = 0.1 \text{ MPa}$ для иона NO^+ такая ситуация наблюдается уже при $a > 5 \text{ nm}$. Для частиц с $a > 25 \text{ nm}$ величина $\beta^{(P)}$ при $P = 0$ даже больше коэффициента прилипания иона к частице с $P = -2$. Заметим, что при рассматриваемых параметрах $\lambda = 160 \text{ nm}$, т.е. $\lambda \gg a$. Формула (4) таких противоречий не допускает.

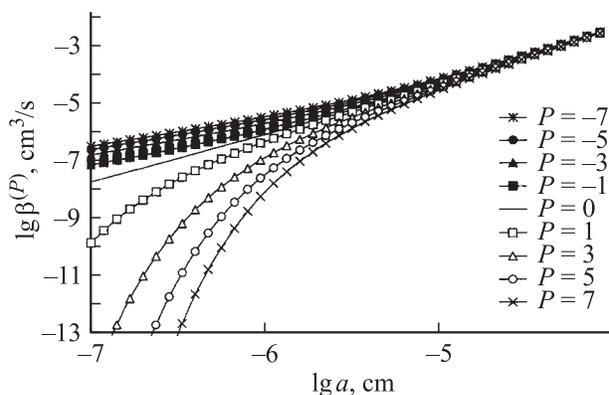


Рис. 1. Зависимость коэффициента прилипания иона NO^+ , $\beta^{(P)}$, от радиуса частицы, a , при различных значениях параметра P для $T_c = 2000 \text{ K}$, $p_c = 0.1 \text{ MPa}$.

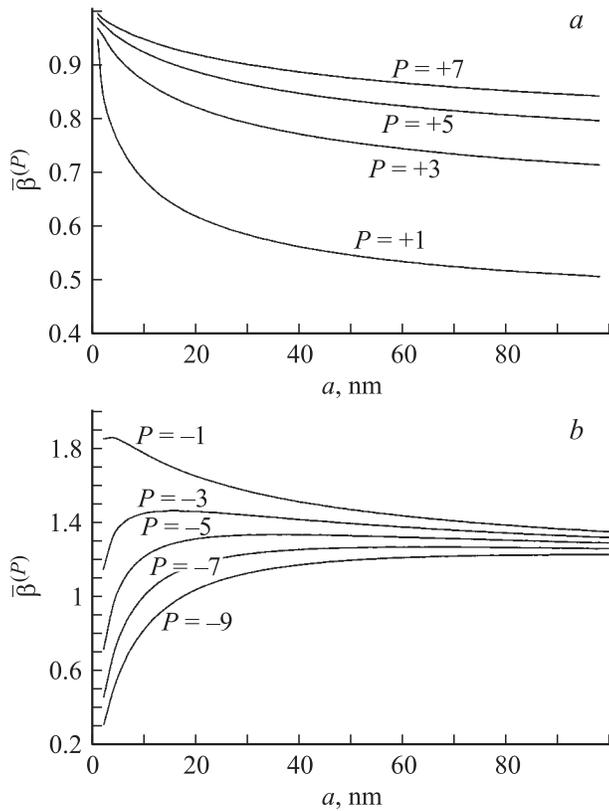


Рис. 2. Зависимость отношения $\bar{\beta}^{(P)}$ коэффициентов прилипания иона NO^+ , рассчитанных по формуле (4) и соотношениям (14) при $P > 0$ (a) и (15) при $P < 0$ (b), от радиуса частицы при $T_c = 2000$ К, $p_c = 0.1$ МПа.

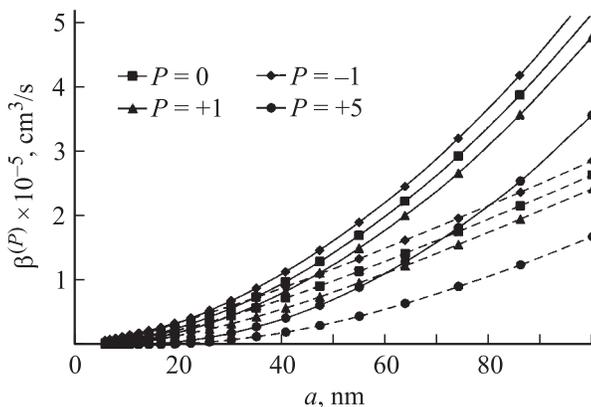


Рис. 3. Зависимость $\beta^{(P)}$ для иона NO^+ от радиуса частицы, полученная в кинетическом и диффузионном приближениях (сплошные и штриховые линии, соответственно).

Увеличение давления продуктов горения при той же T приводит к уменьшению λ . Так, например, при $p_c = 1$ МПа и $T = 2000$ К длина свободного пробега иона NO^+ равна 16 нм, т.е. для частиц с $a > 16$ нм необходимо для расчета $\beta^{(P)}$ использовать формулу (11). При этом с увеличением размера частицы разница между величиной $\beta^{(P)}$, определенной для кинетического (4)

и диффузионного (11) режимов взаимодействия растет. Это иллюстрирует рис. 3, на котором показано изменение величины $\beta^{(P)}$ в зависимости от радиуса частицы, рассчитанное для иона NO^+ по формулам (4) и (11). Видно, что для частиц с $a = 100$ нм использование формулы (4) приводит к существенному завышению величины $\beta^{(P)}$. Только для частиц с $a \leq \lambda$ ($\lambda \leq 16$ см) значения $\beta^{(P)}$, рассчитанные по формулам (4) и (11), практически совпадают.

Основные допущения и математическая модель

Известно, что сажевые частицы формируются в зоне пламени, обогащенной топливом, из полииновых молекул C_{2n}H_2 ($n \leq 8$) и молекул полиароматических углеводородов [20,21]. В общем случае для моделирования процессов формирования сажи, ионов и их взаимодействия в диффузионном пламени или в камерах сгорания необходимо совместное решение уравнений гидродинамики (обычно в приближении Навье–Стокса), уравнений химической кинетики, а также уравнений, описывающих образование сажевых частиц и их взаимодействие с ионами. Ситуация еще более усложняется если учесть, что с ионами взаимодействует полидисперсный ансамбль наночастиц, а возможно, и кластеров, из которых эти частицы формируются. В настоящее время решение такой задачи даже с использованием современных компьютеров не представляется возможным, поэтому необходимы существенные упрощения. Мы будем рассматривать лишь процессы формирования ионов в результате различных химических и плазмохимических реакций [27] и их взаимодействие с полидисперсным ансамблем изначально нейтральных сажевых частиц, которые сформировались к некоторому моменту времени, в замкнутом адиабатическом реакторе. В соответствии с [15] будем полагать, что сформировавшиеся сажевые частицы имеют логнормальное распределение по радиусу

$$N_s(a) = \frac{N_s}{\sqrt{2\pi} a \ln(\sigma)} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(a) - \ln(\bar{a})}{\ln \sigma}\right)^2\right].$$

Концентрация N_s сажевых частиц в различных системах изменяется в пределах $10^7 - 10^{10}$ см $^{-3}$, а значения математического ожидания \bar{a} и среднеквадратичного отклонения σ лежат в диапазонах $\bar{a} = 10 - 30$ нм, $\sigma = 1.3 - 1.6$ [15]. Поскольку сажевые частицы с данным радиусом a могут отличаться величиной накопленного заряда q , то в общем случае для описания эволюции ансамбля сажевых частиц необходимо ввести счетную функцию распределения $f(a, q)$, которую удобно представить в виде

$$f(a, q) = \sum_{j=1}^Q \varphi_j(a) \delta(q - q_j).$$

Здесь $\varphi_j(a) = N_j f(a/q_j)$; N_j — концентрация частиц с зарядом q_j ; Q — число возможных значений заряда,

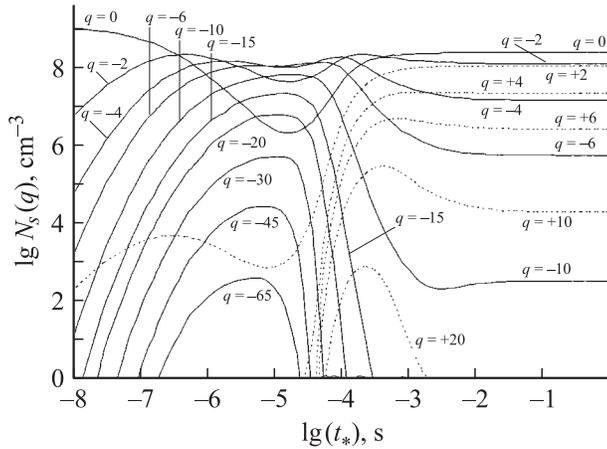


Рис. 5. Изменение концентрации сажевых частиц в группе с фиксированным зарядом q во времени, t_* ($t_* = t - t_0$, $t_0 = 4.5$ ms), при объемной реакции в смеси продукты деструкции $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ + воздух с $T_{c0} = 1250$ K, $p_c = 0.1$ МПа, $\phi = 3$, $N_s = 10^9$ cm^{-3} .

в момент ($t \leq 4.5$ ms), соответствующий достижению наибольшей температуры в реакторе ($T_{\text{max}} = 2142$ K) после воспламенения смеси. В этот и последующие моменты времени наибольшая концентрация реализуется для иона $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ и электронов. Несколько меньше концентрация ионов CN^- . Из положительных ионов заметная концентрация при $t = 4.5$ ms достигается также для ионов C_3H_3^+ , CH_3^+ , а из отрицательных — для ионов OH^- , O_2^- , CO_3^- , CO_4^- , NO_2^- , NO_3^- . Отметим, что все эти ионы были обнаружены в углеводородном пламени [11,18]. Наибольшая суммарная концентрация положительных N^+ и отрицательных N^- ионов при данных условиях составляет $6 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} ($t = 4.5$ ms). Эти значения N^+ и N^- хорошо коррелируют с измерениями концентрации ионов в пламени [11]. Далее она уменьшается, в основном, вследствие рекомбинации и при $t = 0.1$ s не превышает 10^8 cm^{-3} .

Присутствие сажевых частиц существенно изменяет профили концентраций ионов и электронов. При моделировании динамики зарядки сажевых частиц полагались $\bar{a} = 25$ nm, $\sigma = 1.56$, а $N_s = 10^9$ cm^{-3} (эти значения \bar{a} , σ и N_s характерны для сажевых частиц, образующихся при горении обогащенных топливом углеводородно-воздушных смесей), а время, при котором полидисперсный ансамбль изначально нейтральных наночастиц появляется в реакторе $t_0 = 4.5$ ms. Динамику зарядки сажевых частиц иллюстрирует рис. 5. Видно, что в начальные моменты времени частицы заряжаются, в основном, отрицательно. Причем существует значительное число частиц ($N_s(q) \approx 400$ cm^{-3}), заряд которых составляет 65 элементарных зарядов, а число частиц, имеющих заряд $q = -20$ e, при $t_* = 10^{-5}$ s ($t_* = t - t_0$) даже больше, чем число нейтральных частиц: $N_s(q = -20 \text{ e}) = 2 \cdot 10^7$ cm^{-3} . При рассматриваемых параметрах время зарядки составляет ~ 1 μs , а сам процесс зарядки определяется, в основном, взаимо-

действием сажевых частиц с электронами, имеющими малую массу и высокую подвижность, а следовательно, и большее значение коэффициента прилипания. Следует отметить, что наличие в газе отрицательно заряженных наночастиц с $q = 10^2 - 10^3$ элементарных зарядов характерно и для низкотемпературной разрядной пылевой плазмы [8] и также объясняется, по-видимому, наличием большого количества электронов ($n_e = 10^{11} - 10^{12}$ cm^{-3}) в такой плазме.

С течением времени за счет взаимодействия заряженных, в основном, отрицательно, сажевых частиц с положительными ионами (главным образом, с $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, C_3H_3^+) распределение наночастиц по заряду становится более симметричным. При $t_* \geq 10^{-2}$ s число частиц, заряженных положительно, становится практически равным числу частиц, имеющих отрицательный заряд: $N_s^+ = 3.5 \cdot 10^8$, $N_s^- = 3.9 \cdot 10^8$ cm^{-3} . Уменьшается при этом и величина наибольшего заряда, который может аккумулироваться на сажевых частицах различного размера. Это иллюстрирует рис. 6, на котором представлено распределение концентрации частиц по заряду с радиусом, меньшим некоторого фиксированного значения, в моменты времени $t_* = 10^{-5}$ и 10^{-2} s. Из представ-

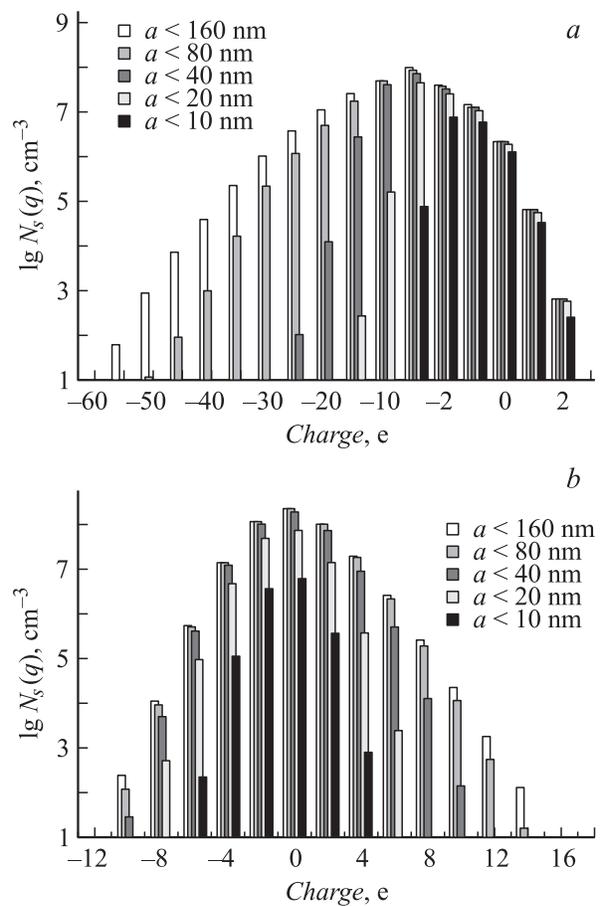


Рис. 6. Распределение сажевых частиц с радиусом, меньшим некоторого фиксированного значения, по заряду в моменты времени $t_* = 10^{-5}$ (a) и 10^{-2} s (b) при $T_{c0} = 1250$ K, $p_c = 0.1$ МПа, $\phi = 3$, $N_s = 10^9$ cm^{-3} .

ленных гистограмм видно, что в начальные моменты времени ($t_* = 10^{-5}$ s) даже на мелких сажевых частицах с $a > 10$ nm может накапливаться значительный отрицательный заряд $q = -8e$. Крупные же частицы с $a \approx 80$ nm могут заряжаться даже до $q = -50e$. Число отрицательно заряженных частиц N_s^- значительно больше числа положительных, N_s^+ : $N_s^- = 9.85 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $N_s^+ = 6.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$.

При $t_* = 10^{-2}$ s накопленный на частицах максимальный заряд существенно меньше: для частиц с $a < 10$ nm он не превышает $q = 6e$, а для крупных частиц с $a \approx 80$ nm — $q \leq 15e$. При этом $N_s^+ \approx N_s^-$, число положительных заряженных частиц составляет 36%, нейтральных — 24% и отрицательно заряженных — 40%. Следует отметить, что именно симметричное распределение сажевых частиц по заряду было недавно зарегистрировано в пропано-воздушном пламени, а максимальный заряд частиц не превышал $q = |10e|$ [16]. Это говорит о том, что, по-видимому, основным механизмом образования положительно и отрицательно заряженных частиц в пламени и в камерах сгорания энергоустановок является взаимодействие ионов и электронов с сажевыми частицами.

При $t = 10^{-1}$ s устанавливается квазиравновесное распределение по заряду ($dN_{jy}/dt = 0$), т.е. скорости прилипания положительных и отрицательных ионов равны между собой. Отмеченные закономерности формирования полидисперсного ансамбля заряженных наночастиц остаются справедливыми и при других значениях N_s , изменяются лишь временные масштабы соответствующих процессов. Так, например, при уменьшении N_s характерное время зарядки увеличивается. Конечно, изменяется и относительная концентрация частиц, имеющих некоторый заряд q , т.е. форма функции распределения $N_s(q)$, но естественно, что в любой момент времени выполняется условие квазинейтральности плазмы

$$\sum_m n_m^+ - \sum_k n_k^- - n_e + \sum_p (q_p N_s^+(q_p) - q_p N_s^-(q_p)) = 0,$$

где $N_s^+(q_p)$ и $N_s^-(q_p)$ — концентрации положительно и отрицательно заряженных сажевых частиц с зарядом q_p .

Формирование в газе заметного количества частиц с достаточно большим отрицательным зарядом (например, при $t_* = 10^{-5}$ s, $N_s(q = -30e) = 8 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$) может стимулировать осаждение на поверхности таких частиц молекул H_2O , SO_3 , NO_3 , HNO_2 , HNO_3 , органики и т.п., образующихся при горении различных видов углеводородного топлива в воздухе и обладающих собственным дипольным моментом, и таким образом изменить их адсорбционную и реакционную способность. Простые оценки с использованием выражения для коэффициента прилипания полярных молекул к заряженным частицам, приведенного в [28], показывают, что вероятность осаждения на частице с $a = 10$ nm и $q = 16e$ молекул H_2O увеличивается в 50 раз по сравнению со случаем отсутствия заряда. При этом характерное время осаждения полярных молекул SO_3 (SO_3

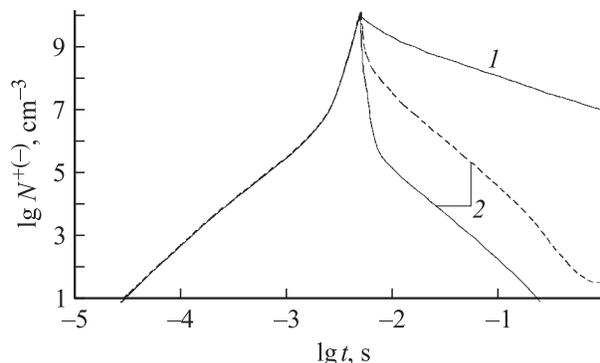


Рис. 7. Изменение концентрации положительных N^+ (сплошные кривые) и отрицательных N^- (штриховые кривые) ионов (электронов) во времени при реакции в смеси: продукты деструкции $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ + воздух с $T_{c0} = 1250$ K, $p_c = 0.1$ MPa, $\phi = 3$ для $N_s = 0$; 10^9 cm^{-3} (кривые 1, 2).

образуется при наличии серы в топливе [27]) и HNO_3 на частицу с $a = 5 \text{ nm} \sim 10^{-5}$ и 10^{-3} s, т.е. действительно на заряженных частицах уже в камере сгорания (время пребывания газа $\tau_{\text{res}} = 3\text{--}5$ ms) могут осаждаться различные водорастворимые соединения. Проведенный недавно анализ сажи, собранной за камерой сгорания реактивного двигателя, показал наличие фракции сажи, содержащей такие соединения и ионы HSO_4^- [29,30].

Наличие на сажевых частицах значительного заряда различной полярности должно привести к увеличению скорости коагуляции наночастиц [31]. Как показывают оценки для двух частиц с $a = 20$ nm и зарядами $|q_1| = |q_2| = 6e$, константа скорости коагуляции при $T = 2000$ K и $p_c = 0.1$ MPa не превышает $5.4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$. Поскольку количество частиц с $a = 20$ nm $N_s(q = \pm 6e) \approx 10^7 \text{ cm}^{-3}$, то характерное время коагуляции $\tau_c \approx 2$ s, т.е. в процессе зарядки коагуляции частиц не происходит.

Взаимодействие ионов с частицами приводит к уменьшению их концентрации по сравнению со случаем отсутствия такого взаимодействия (в последнем случае снижение концентрации ионов во времени (рис. 4) обусловлено, в основном, процессами рекомбинации). Это иллюстрирует рис. 7, на котором показаны зависимости $N^{+(-)}(t)$, $N^+ = \sum_m n_m^+$, $N^- = \sum_k n_k^- + n_e$ для рассматриваемых условий горения при $N_s = 0$ и 10^9 cm^{-3} . Отметим, что степень этого уменьшения зависит от величины N_s . Чем больше N_s , тем сильнее уменьшаются значения N^+ и N^- . Другим важным аспектом взаимодействия ионов с сажевыми частицами при горении углеводородного топлива является отличие концентраций положительных и отрицательных ионов, причем практически всегда $N^+ > N^-$. Так, например, для рассматриваемых условий горения и $N_s = 10^9 \text{ cm}^{-3}$ отличие между N^+ и N^- при $t = 10^{-2}$ s составляет 500 раз, а при $N_s = 10^7 \text{ cm}^{-3}$ их значения практически одинаковы (расслоение кривых $N^+(t)$ и $N^-(t)$ начинается значительно позже).

Заключение

Наличие проводимости у сажевых частиц позволяет им аккумулировать значительный электрический заряд вследствие поляризации в поле иона (электрона). Взаимодействие ионов и электронов, образующихся при горении углеводородного топлива в результате протекания хемоионизационных и других плазмохимических реакций, ведет к накоплению как положительного, так и отрицательного заряда на частицах. Вследствие большей подвижности и более высокого коэффициента прилипания электронов, по сравнению с ионами, на начальной стадии процесса полидисперсный ансамбль сажевых частиц в высокотемпературной области пламени заряжается отрицательно. При этом на крупных частицах с радиусом $a = 80\text{--}100\text{ nm}$ может накапливаться заряд $q = 40\text{--}50$ элементарных зарядов, на мелких частицах с $a = 10\text{ nm}$ аккумулируется существенно меньший отрицательный заряд $q \leq 10e$. С течением времени распределение частиц по заряду становится более симметричным, и концентрации положительно и отрицательно заряженных частиц становятся близкими друг к другу. Динамика зарядки существенным образом зависит от концентрации ионов (электронов) и сажевых частиц, т. е. от условий горения. Взаимодействие сажевых частиц с ионами (электронами) является эффективным механизмом уменьшения концентрации ионов в пламени и камерах сгорания энергоустановок. В результате такого взаимодействия суммарная концентрация положительных ионов превышает концентрацию отрицательных. Этот эффект должен приниматься во внимание при анализе экспериментальных данных по измерению концентрации ионов в пламени.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты 04-03-33162 и 05-01-00355) и гранта Президента РФ (НШ-1574.2003.1).

Список литературы

- [1] *Selwyn G., Sing J., Bennet R.J.* // Vac. Sci. Technol. 1989. Vol. A7. N 4. P. 2758–2765.
- [2] *Boufendi L., Hermann J., Bouchoule A.* et al. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 1. P. 148–153.
- [3] *Jellum G., Graves D.* // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67. N 10. P. 6490–6496.
- [4] *Jhomas H., Morfill G.E.* // Nature. 1996. Vol. 379. P. 806–809.
- [5] *Fortov V.E., Nefedov A.F.* // Phys. Lett. 1996. Vol. A218. P. 89–92.
- [6] *Ходатаев Я.К., Бингхем Р., Тараканов В.П.* и др. // Физика плазмы. 1996. Т. 22. № 11. С. 1028–1038.
- [7] *Нефедов А.П., Петров О.Ф., Фортвов В.Е.* // УФН. 1997. Т. 167. № 11. С. 1215–1226.
- [8] *Цытович В.Н.* // УФН. 1997. Т. 167. № 1. С. 57–98.
- [9] *Олеванов М.А., Манкелевич Ю.А., Рахимова Т.В.* // ЖЭТФ. 2003. Т. 123. № 3. С. 503–517.
- [10] *Олеванов М.А., Манкелевич Ю.А., Рахимова Т.В.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. № 2. С. 324–344.
- [11] *Fialkov A.V.* // Progr. Energy Combust. Sci. 1997. Vol. 23. N 5/6. P. 399–528.
- [12] *Calcote H.F., Keil D.G.* // Pure Appl. Chem. 1990. Vol. 62. N 5. P. 815–824.
- [13] *Weilmüster, Keller A., Homann K.-H.* // Combust. Flame. 1999. Vol. 116. N 1/2. P. 62–83.
- [14] *Barone A.C., d'Alessio A., D'Anna Q.* // Combust. Flame. 2003. Vol. 132. N 2. P. 181–187.
- [15] *Soot Formation in combustion: Mechanisms and models* / Ed. by H. Bockhrom Berlin–Heidelberg–New-York: Springer Verlag, 1994.
- [16] *Onischuk A.A., di Stasio S., Karasev V.V.* et al. // J. Aerosol Sci. 2003. Vol. 34. N 4. P. 383–403.
- [17] *Eraslan A.N., Brown R.C.* // Combust. Flame. 1988. Vol. 74. N 1. P. 19–37.
- [18] *Pedersen T., Brown R.C.* // Combust. Flame. 1993. Vol. 94. N 4. P. 433–448.
- [19] *Старик А.М., Тумова Н.С.* // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 38. С. 3–19.
- [20] *Krestinin A.V.* // Combust. Flame. 2000. Vol. 121. N 3. P. 513–524.
- [21] *Skjoth-Rasmussen M.S., Clarborg P., Ostberg M.* et al. // Combust. Flame. 2004. Vol. 136. N 1. P. 91–128.
- [22] *Popovicheva O.B., Persiantseva N.M., Starik A.M., Loukhovitskaya E.E.* // J. Environ. Monitor. 2003. Vol. 5. N 2. P. 265–268.
- [23] *Hoppel A.W., Frick G.M.* // Aerosol Sci. Technology. 1986. Vol. 5. N 1. P. 1–21.
- [24] *Натансон Г.Л.* // ЖТФ. 1960. Т. 30. № 5. С. 573–588.
- [25] *Rapp M.* // J. Aerosol Sci. 2000. Vol. 31. N 11. P. 1367–1369.
- [26] *Sorokin A., Vancassel X., Mirabel P.* // Atm. Chem. Phys. 2003. Vol. 3. N 3. P. 325–334.
- [27] *Starik A.M., Savelev A.M., Titova N.S., Schumann U.* // Aerospace Sci. Techn. 2002. Vol. 6. N 1. P. 63–81.
- [28] *Yu. F., Turco P.P.* // J. Geophys. Res. 1998. Vol. 103. N D20. P. 25 915–25 934.
- [29] *Popovicheva O.B., Persiantseva N.M., Shonia N.K.* et al. In Combustion and Atmospheric Pollution / Ed. by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. Moscow. Torus Press Ltd., 2003. P. 444–449.
- [30] *Popovicheva O.B., Persiantseva N.M., Loukhovitskaya E.E.* et al. // Geophys. Res. Lett. 2004. Vol. 31. L11104. doi 1029/2003LG018888.
- [31] *Seinfeld J.H., Pandis S.P.* Atm. Chem. Phys. N.Y.; Willey, 1998.