

УДК 546.36

## ОБРАЗОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ В ПЫЛЕВЫХ ПЛАМЕНАХ МЕТАЛЛОВ: СТАДИЯ КОАГУЛЯЦИИ

Н. И. Полетаев

Институт горения и нетрадиционных технологий Одесского национального университета  
им. И. И. Мечникова, 65082 Одесса, Украина, poletaev@ukr.net

Рассмотрена динамика коагуляции конденсированных продуктов парофазного или газофазного горения газозвесей микродисперсных металлических частиц в условиях ламинарного пылевого пламени с учетом ионизации зоны горения примесями электроотрицательных и электроположительных атомов и в результате термоэлектронной эмиссии. Изучено влияние степени ионизации монодисперсного коагулирующего аэрозоля и заряда частиц на константу скорости коагуляции. Показано, что наиболее сильное влияние на скорость коагуляции аэрозоля оказывает кулоновское взаимодействие одноименно заряженных частиц конденсированной фазы, которое при определенных условиях приводит к ранней остановке этой стадии конденсации продуктов сгорания. Ионизация коагулирующих частиц обуславливает появление зависимости размера первичных частиц продуктов сгорания от параметров среды, влияющих на их электрический заряд, и может применяться для целенаправленного управления дисперсностью продуктов сгорания.

Ключевые слова: пылевые пламена металлов, кинетика коагуляции, термическая ионизация пламени, ионизирующие примеси, наночастицы оксидов металлов.

DOI 10.15372/FGV20150407

### ВВЕДЕНИЕ

Анализ кинетики нуклеации продуктов парофазного или газофазного горения микродисперсных частиц металлов в ламинарном пылевом пламени при атмосферном давлении показал, что образование закритических зародышей конденсированной фазы протекает в «быстром» режиме [1, 2]. В этом режиме скорость испарения зародышей много меньше скорости их образования из молекул мономеров и не влияет на скорость нуклеации. Быстрая нуклеация приводит к исчерпанию молекул конденсирующихся паров в зоне конденсации и, как следствие, к прекращению образования новых и роста уже существующих зародышей. В отсутствие молекул конденсирующихся паров дальнейший рост зародышей происходит в результате их слияния при столкновениях (стадия коагуляции). В условиях быстрой нуклеации коагуляция частиц играет важную, возможно главную, роль в формировании первичных частиц продуктов сгорания металлов в пылевых пламенах.

Особенности коагуляции аэрозолей продуктов разложения или горения прекурсоров на основе различных органических и неорга-

нических соединений давно и активно изучают во всем мире в связи с разработкой методов управляемого синтеза наночастиц различных материалов, так как коагуляция является ведущим процессом, определяющим конечный размер продуктов синтеза [3–8]. Основными способами управления размером наночастиц в этих методах служат варьирование концентрации и температуры реагентов и изменение времени коагуляции зародышей конденсированной фазы в послепламенной зоне [9].

Выявленные для этих систем закономерности коагуляции продуктов горения могут быть применены и для описания фазообразования в пылевых пламенах металлов, макроскопическая структура которых (зона прогрева, зона горения, послепламенная зона) аналогична структуре газовых пламен. Однако, в отличие от газовых пламен, зона горения пылевого пламени не является гомогенной, а состоит из микропламен отдельных частиц, которые, в свою очередь, имеют достаточно сложную зонную структуру [10]. Образующиеся в зоне конденсации микропламени зародыши конденсированной фазы накапливаются в зоне накопления [2], и их дальнейшая эволюция в этой зоне определяет дисперсность первичных частиц продуктов сгорания.

Важно, что, в отличие от металлсодержащих органических и неорганических соединений, температура горения которых обычно ниже 2000 К, при горении частиц металлов развиваются существенно более высокие температуры [11] и зона горения пылевого пламени представляет собой комплексную термическую плазму, состоящую из электронов, ионов и заряженных частиц конденсированной фазы. Термическая ионизация конденсированной фазы приводит к появлению униполярных зарядов у частиц и их электростатическому отталкиванию и, как следствие, к торможению процесса коагуляции и увеличению дисперсности частиц продуктов сгорания. Степень ионизации среды в микропламени зависит от температуры частиц и их концентрации, поэтому следует ожидать, что скорость коагуляции будет зависеть от этих параметров.

В работе выполнен анализ особенностей коагуляции ионизированных продуктов сгорания металлов. Заметим, что после стадии коагуляции в конденсирующихся системах наступает стадия насыщения, в течение которой происходит поглощение крупными частицами более мелких за счет переиспарения последних. Эта стадия конденсации продуктов сгорания металлов нуждается в отдельном рассмотрении, однако, по мнению автора, ее роль в рассматриваемых системах, скорее всего, незначительная из-за малого времени пребывания продуктов сгорания в области высоких температур ( $t \approx 10^{-3} \div 10^{-2}$  с). Интенсивность переиспарения частиц очень сильно падает с понижением температуры в зоне накопления из-за экспоненциальной зависимости давления насыщенных паров от температуры. Несущественна эта стадия для монодисперсных частиц, а также в области размеров частиц, в которой от радиуса частиц зависит коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$ . Для этой области можно приближенно считать, что  $\sigma/r_n \approx \text{const}$  [12] и давление насыщенных паров вблизи поверхности частицы слабо зависит от размера частиц  $r_n$ .

### ДИНАМИКА КОАГУЛЯЦИИ ЧАСТИЦ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ В МИКРОПЛАМЕНАХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Как и при анализе кинетики нуклеации продуктов сгорания сферических частиц металла (среднеарифметический диаметр  $d_{10} \approx$

$5 \div 7$  мкм) в зоне горения пылевого пламени [2], будем считать, что зона горения пламени шириной  $\Delta L \approx 2$  мм состоит из микропламен монодисперсных частиц. Объем  $V_p$ , приходящийся на каждую частицу металла (объем микропламени), определяется счетной концентрацией частиц горючего  $n_p$  с учетом теплового расширения газа в зоне горения ( $V_p = 1/n_p$ ). Микропламя имеет зонную структуру: зона химической реакции, зона конденсации и зона накопления конденсированных продуктов сгорания [2, 13]. Время существования микропламени равно времени горения частицы металла ( $t_b$ ). В течение этого периода зародыши конденсированной фазы поступают из зоны конденсации отдельной частицы в зону накопления, и их коагуляция в этой зоне определяет размер первичных частиц продуктов сгорания. В монодисперсной газозвеси все микропламена идентичны и вместо рассмотрения совокупности частиц можно ограничиться анализом процессов в микропламени [14].

Без учета возможного дробления частиц динамика их коагуляции в зоне накопления микропламени описывается системой кинетических уравнений для функции распределения  $f_n$  частиц по числу молекул в них [15]:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} k_{n-m,m} f_{n-m} f_m - f_n \sum_{m=1}^{\infty} k_{n,m} f_m + W_n, \quad (1)$$

где первая сумма в правой части задает скорость образования частиц из  $n$  молекул в ходе прямого процесса  $A_{n-m} + A_m \rightarrow A_n$ . Второе слагаемое описывает скорость уменьшения частиц из  $n$  молекул в результате присоединения к ним других частиц всех возможных размеров. Третье слагаемое в (1) учитывает объемную скорость поступления новых зародышей из зоны конденсации в зону накопления, т. е.  $W_n \equiv W(n = n_{cr}) = J$ , где  $n_{cr}$  — количество молекул в критическом зародыше,  $J$  — объемная скорость образования критических зародышей в зоне конденсации. Константы скорости коагуляции  $k_{n,m}$  в (1) определяются частотой столкновения частиц, содержащих  $n$  и  $m$  молекул.

Упростим систему (1), предположив, что практически вся масса продуктов сгорания сосредоточена в зародышах, образовавшихся на

начальной стадии горения капли металла. Основанием для этого является то, что скорость диффузионного горения частицы металла массой  $m_p$  максимальна на начальной стадии и уменьшается со временем в результате выгорания кислорода ( $C_{O_2}$ ) в присоединенном объеме и уменьшения радиуса ( $r_p$ ) капли  $\left(\frac{dm_p}{dt} \sim r_p C_{O_2}\right)$ . Сделанное предположение достаточно грубое, но позволяет исключить из системы уравнений (1) источник член, положив  $W_n = 0$ , и провести упрощенный анализ влияния различных параметров системы на размер частиц продуктов сгорания.

Из частицы металла массой  $m_{p0}$  образуется  $m_{p0}\xi/(m_{ox}n_{cr})$  критических зародышей ( $m_{ox}$  — масса молекулы оксида металла,  $\xi$  — стехиометрический коэффициент химической реакции горения), что с учетом теплового расширения среды соответствует их счетной концентрации в зоне накопления  $N_0 = f_{10}/n_{cr} = C_f\xi/(m_{ox}n_{cr})$  (где  $f_{10} = m_{p0}/(m_{ox}V_p)$  — начальная концентрация мономеров в зоне накопления,  $C_f = C_{f0}(300/T_g)$ ,  $C_{f0}$  — массовая концентрация металла в холодной газозвеси,  $T_g$  — температура в зоне накопления). При оценке  $N_0$  учтено, что для условий, близких к экспериментальным [14], объем зоны накопления практически равен присоединенному объему частицы  $V_p$ .

Если радиус зародыша  $r_n = r_W n^{1/3}$ , где  $r_W = (3m_g/4\pi\rho)^{1/3}$  — радиус ячейки Вигнера — Зейтса,  $m_g$  — масса молекулы,  $\rho$  — плотность конденсированной фазы, много больше длины свободного пробега молекул в газе  $l_g$ , то константа скорости коагуляции определяется броуновской диффузией коагулирующих частиц [16]:

$$k_{n,m} = \frac{2k_B T_g}{3\eta} \frac{(n^{1/3} + m^{1/3})^2}{(nm)^{1/3}}, \quad (2)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\eta$  — вязкость газа. Это же уравнение с поправкой Каннингема [16] справедливо и для области  $r_n \approx l_g$ .

В свободномолекулярном режиме ( $r_n \ll l_g$ ) константа скорости коагуляции может быть записана в виде [17]

$$k_{n,m} = k_0 (n^{1/3} + m^{1/3})^2 \sqrt{\frac{n+m}{nm}}, \quad (3)$$

где  $k_0 = \pi r_W^2 \sqrt{8k_B T_g / \pi m_g}$  — константа.

На рис. 1 приведены зависимости константы  $F(n, m) = (n^{1/3} + m^{1/3})^2 \sqrt{(n+m)/nm}$  для свободномолекулярного режима коагуляции (кривая 1) и  $F(n, m) = (n^{1/3} + m^{1/3})^2 / (nm)^{1/3}$  для броуновской коагуляции (кривая 2) от отношения размеров коагулирующих частиц. Зависимости симметричны относительно точки  $n = m$ , поскольку константа скорости коагуляции симметрична относительно перестановки  $k_{n,m} = k_{m,n}$ . Для аэрозолей крупных частиц в широком диапазоне значений  $n$  и  $m$  константа скорости коагуляции (2) слабо зависит от размера частиц (кривая 2) и может быть вынесена в (1) из-под знака суммирования. Во многих случаях это позволяет получить аналитическое решение уравнения коагуляции Смолуховского [17, 18].

При газозвесьном горении металлов образуются высокодисперсные аэрозоли, для которых константа скорости коагуляции имеет вид (3) и зависит от размера частиц достаточно сильно (кривая 1 на рис. 1). Поэтому для определения размеров частиц в случае свободномолекулярного режима коагуляции необходимо численно решать систему кинетических уравнений (1) или интегродифференциальное уравнение Смолуховского:

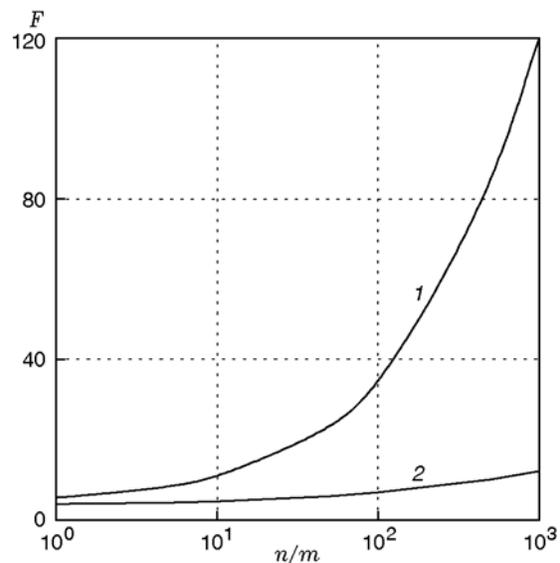


Рис. 1. Влияние размера коагулирующих частиц на константу скорости коагуляции:

1 — коагуляция в свободномолекулярном режиме (3), 2 — коагуляция в режиме броуновской диффузии частиц (2)

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^n k(n-m, m) f(n-m) f(m) dn - f(n) \int_0^\infty k(n, m) f(m) dm. \quad (4)$$

Скорость изменения числа частиц для полидисперсного аэрозоля получим, проинтегрировав уравнение (4) [5]:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty k(n, m) f(n) f(m) dn dm, \quad (5)$$

где  $N(t) = \int_0^\infty f(n, t) dn$  — количество частиц конденсированной фазы в единице объема. Для свободномолекулярного режима коагуляции двойной интеграл в правой части (5) вычислен в [5, 18, 19]:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -3.4k_0 f_l^{1/6} N^{11/6}, \quad (6)$$

где  $f_l(t) = \int_0^\infty n f(n, t) dn$  — плотность связанных молекул в частицах. Значение числовой константы в (6) определено в [19] численным интегрированием (5). Так как все молекулы конденсирующегося газа в зоне накопления входят в зародыши, то  $f_l = f_{10}$ . Если определить средний размер кластера как  $\langle n \rangle = f_{10}/N$ , из (6) получим  $\langle n \rangle = 3.5(k_0 f_{10} t)^{6/5}$ . Учитывая, что  $r_n^3 = r_W^3 n$ , среднекубический радиус частиц полидисперсного аэрозоля в момент времени  $t$  можно оценить по соотношению

$$r_{30} = 1.5r_W(k_0 f_{10} t)^{2/5}. \quad (7)$$

Динамика роста монодисперсного аэрозоля, как известно, определяется уравнением [16]

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{1}{2} k(N) N^2(t). \quad (8)$$

С учетом сделанного выше предположения начальное условие для микропламени имеет вид  $N_0(t=0) = f_{10}/n_{cr}$ . Константа скорости коагуляции в (8) определяется выражениями (2) или (3) с подстановкой  $n = m = f_{10}/N$ .

Несмотря на то, что уравнение (6) применимо как для монодисперсного, так и для полидисперсного аэрозоля, а уравнение (8) справедливо только для монодисперсных частиц, динамика коагуляции и размер образующихся частиц в этих уравнениях практически совпадают (кривые 1 и 2 на рис. 2). Поэтому для определения характерного размера частиц в полидисперсной системе можно использовать более удобное уравнение (8). В то же время динамика коагуляции в режиме броуновской диффузии частиц (кривая 3 на рис. 2) значительно сильнее отличается от динамики этого процесса в свободномолекулярном режиме (кривые 1 и 2). При  $t \approx t_b > 10^{-3}$  с отличие концентраций частиц аэрозоля в этих режимах достигает одного и больше порядка величины.

В таблице приведены результаты расчетов по формуле (7) среднекубического радиуса частиц продуктов сгорания ( $r_{30}$ ) для разных металлов. Экспериментальные данные о времени горения частиц, температуре среды в зоне горения и радиусе частиц  $r_{30}$  (приведенном в скобках) заимствованы из [11, 14]. Концентрация продуктов парофазного горения металлов в воздухе  $f_{10}$ , как и в [2], оценивалась по форму-

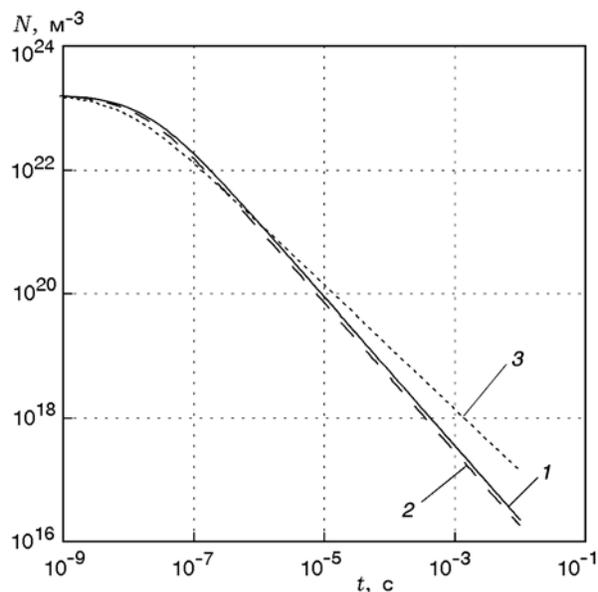


Рис. 2. Зависимость концентрации частиц конденсированной фазы от времени коагуляции:

1, 2 — свободномолекулярный режим коагуляции (1 — монодисперсная газовзвесь, 2 — полидисперсная), 3 — диффузионный режим коагуляции (2)

Характеристики коагуляции продуктов сгорания металлов в пылевом пламени

Металл/оксид металла	$r_p$ , мкм	$t_b$ , мс	$T$ , К	$k_0$ , $10^{-16} \text{ м}^3 \cdot \text{с}$	$f_{10}$ , $10^{23} \text{ м}^{-3}$	$r_{30}$ , нм
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	4	3 200	1.2	3.4	39 (40)
Mg/MgO	3.5	5	2 650	1.0	9.4	42 (80)
Fe/ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	3	1 850	0.82	5.8	40 (44)
Ti/TiO <sub>2</sub>	2.5	4	3 100	1.2	4.8	42 (24)
Zr/ZrO <sub>2</sub>	2.5	5	3 580	1.0	4.2	42 (13)

Примечания. Для  $r_{30}$  в скобках указаны экспериментальные значения. Оценка времени горения частиц магния в воздухе получена обработкой данных по скорости распространения пламени [20].

ле  $f_{10} = a_{ox} \mu_m P / (\mu_{ox} k_B T_g)$ , где  $P$  — давление,  $\mu_{ox}$  и  $\mu_m$  — молекулярные массы газообразного оксида и смеси оксида и нейтрального газа,  $a_{ox}$  — массовая доля газообразных продуктов сгорания в зоне химической реакции. Во всех случаях принималось  $N_0 = f_{10}/2$ . Несмотря на существенное различие температур среды, расчетные значения размера частиц практически одинаковы для разных металлов и по порядку величины согласуются с экспериментальными значениями, разброс которых заметно больше и наиболее вероятно обусловлен температурной зависимостью скорости коагуляции заряженных частиц, которая обсуждается ниже.

Обратим внимание на важное свойство коагулирующих систем: концентрация частиц  $N$  со временем перестает зависеть от начальных условий ( $N_0$ ). В этом легко убедиться, рассмотрев решение уравнения коагуляции (8) при  $k = \text{const}$ :

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = \frac{1}{2} kt. \quad (9)$$

При достаточно больших значениях  $t$  выполняется неравенство  $N_0 \gg N$ , и тогда справедливо приближенное равенство  $\frac{1}{N} \approx \frac{1}{2} kt$ , не зависящее от начальной концентрации частиц. Указанную особенность коагулирующих систем иллюстрирует рис. 3. За время коагуляции  $t > 10^{-4}$  с зависимости, полученные при разных значениях  $N_0$ , сливаются. Это свойство имеет важное следствие: все предшествующие коагуляции стадии «быстрой» конденсации — химическая, гомогенная или гетерогенная нуклеация — и поверхностный рост частиц, определяющие критический размер зародышей ( $n_{cr}$ ) и начальную их концентрацию  $N_0 = f_{10}/n_{cr}$ , практически не влияют на результат коагуляции и конечный размер частиц

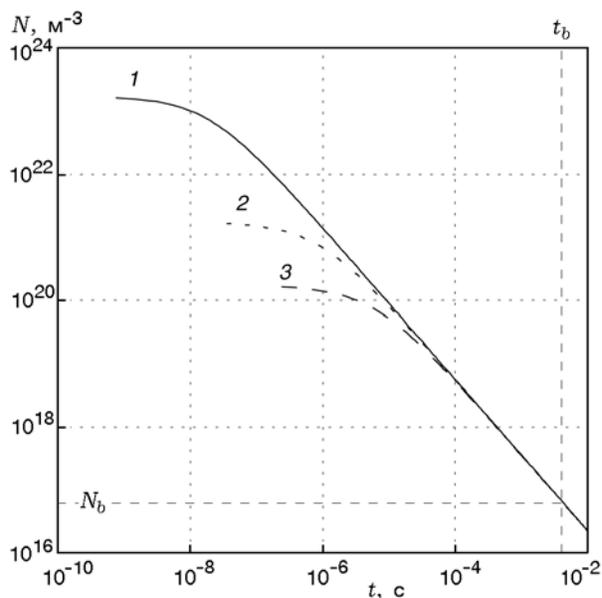


Рис. 3. Зависимость концентрации частиц конденсированной фазы от времени коагуляции при различных начальных концентрациях зародышей:

$N_0$ : 1 —  $3.4 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ , 2 —  $3.4 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ , 3 —  $3.4 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$

$$(r_n = r_W n^{1/3} = r_W (f_{10}/N_b)^{1/3}, \text{ см. рис. 3}).$$

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ ПЛАМЕНИ НА КИНЕТИКУ КОАГУЛЯЦИИ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ МЕТАЛЛОВ

### Термоэмиссионная плазма

Если исходный металл и газовая фаза не содержат примесей легкоионизирующихся атомов (например, атомов щелочных металлов), то основным механизмом зарядки частиц конденсированной фазы в пламени является термо-

электронная эмиссия. Фотоэлектронную эмиссию собственным излучением пламени можно не учитывать, так как зона горения исследуемого масштаба является оптически тонкой [21] и роль излучения в пламени в основном сводится к теплотерям. Термоэмиссионная плазма состоит из электронов и положительно заряженных частиц с зарядовым числом  $Z_n > 0$  и концентрацией  $N_+$ . Для анализа равновесной ионизации в зоне накопления были применены соотношения общей теории равновесной ионизации в дисперсных системах [22], единственным условием применимости которой является идентичность частиц.

Для ионизованной среды концентрацию монодисперсных частиц представим в виде  $N = N_+ + N_0$ , где  $N_0$  — концентрация нейтральных частиц. Тогда  $N^2 = N_+^2 + 2N_+N_0 + N_0^2$  и правую часть уравнения коагуляции монодисперсных частиц (8) запишем в виде [6, 13]

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{2} k_{00} N^2 \times \left[ \frac{k_{++}}{k_{00}} \alpha^2 + 2 \frac{k_{+0}}{k_{00}} \alpha(1-\alpha) + (1-\alpha)^2 \right], \quad (10)$$

где  $\alpha = N_+/N$  — степень ионизации частиц конденсированной фазы,  $k_{++}$ ,  $k_{+0}$ ,  $k_{00}$  — константы скорости коагуляции одноименно заряженных частиц, заряженных и нейтральных частиц, нейтральных частиц ( $k_{00} \equiv k_{nn}$ , (3)) соответственно.

Константы скорости коагуляции одноименно ( $k_{++}$ ) и разноименно ( $k_{+-}$ ) заряженных частиц представим в виде [23]

$$k_{+-} = k_{00} \left( 1 - \frac{U_n}{k_B T_g} \right), \quad (11)$$

$$k_{++} = k_{00} \exp \left( -\frac{U_n}{k_B T_g} \right), \quad (12)$$

где  $k_{00} = 4\sqrt{12k_B T_g r_n / \rho}$  — константа скорости коагуляции незаряженных монодисперсных частиц, содержащих  $n$  молекул,  $U_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_n^2 e^2}{R_{\min}}$  — энергия электростатического взаимодействия частиц с зарядовыми числами  $Z_n$ ,  $e$  — элементарный заряд,  $R_{\min} = 2r_n$  — минимальное расстояние, на которое сближаются частицы радиусом  $r_n$ . Из (11) и (12) следует,

что в случае притяжения частиц разного знака ( $U_n < 0$ ) скорость коагуляции возрастает линейно с ростом модуля  $U_n$ . Для одноименно заряженных частиц ( $U_n > 0$ ) эта скорость экспоненциально падает. При небольшом расстоянии между частицами будем пренебрегать экранированием их электрического поля электронами и ионами газовой фазы.

Взаимодействие заряженных и незаряженных частиц возникает в результате действия поляризационной силы на незаряженную частицу в неоднородном электрическом поле ( $E$ ), создаваемом заряженной частицей [16]:

$$F = 4\pi\epsilon\epsilon_0 \xi_E V \text{grad}(E^2), \quad (13)$$

где  $V$  — объем частицы,  $\xi_E$  — коэффициент, зависящий от формы и диэлектрической проницаемости частицы  $\epsilon_k$  и равный  $\xi_E = \frac{3}{8\pi} \frac{\epsilon_k - 1}{\epsilon_k + 2}$

для непроводящего и  $\frac{3}{8\pi}$  для проводящего шара [16],  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды ( $\epsilon \approx 1$  для воздуха). Тогда для сферически-симметричного электрического поля  $E_n$ , создаваемого проводящей частицей радиуса  $r_n$ , из выражения (13) следует  $F = 4\pi\epsilon_0 r_n^3 E_n \frac{dE_n}{dr} = p \frac{dE_n}{dr}$ , где

$$p = 4\pi\epsilon_0 r_n^3 E_n \quad (14)$$

— индуцированный дипольный момент сферической частицы в электрическом поле. Если предположить, что направления диполей подчиняются распределению Больцмана, средний дипольный момент частицы в электрическом поле можно определить как  $\langle p \rangle = p \langle \cos \varphi \rangle = p^2 E_n / (3k_B T_g)$ , где  $\varphi$  — угол между направлением электрического поля и ориентацией диполя. С учетом (14) потенциальная энергия взаимодействия заряженного и нейтрального кластеров  $U(r) = -\langle p \rangle E_n$  принимает вид

$$U(r) = -\frac{p^2 E_n^2}{3k_B T_g}. \quad (15)$$

Рассматривая взаимодействие заряженной частицы и индуцированного заряда как взаимодействие противоположно заряженных частиц с потенциалом взаимодействия (15), константу скорости нуклеации  $k_{+0}$  с учетом (11) запишем в виде

$$k_{+0} = k_{00} \left( 1 - \frac{U_n}{k_B T_g} \right) = k_{00} \left[ 1 + \frac{1}{3} \left( \frac{p E_n}{k_B T_g} \right)^2 \right], \quad (16)$$

где  $E_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_n e}{R_{\min}^2}$  — напряженность электрического поля, создаваемого заряженной частицей на расстоянии  $R_{\min} = 2r_n$ .

Влияние заряда и размера коагулирующих монодисперсных частиц оксида алюминия при

$T_g = 3150$  К на безразмерные константы скорости коагуляции ( $k_{++}/k_{00}$ ,  $k_{+0}/k_{00}$ ) иллюстрирует рис. 4. Увеличение заряда частиц приводит к очень резкому (на порядки величины) уменьшению скорости коагуляции одноименно заряженных частиц ( $k_{++}/k_{00} \rightarrow 0$ ) и сравнительно слабому увеличению скорости коагуляции заряженных и нейтральных частиц ( $k_{+0}/k_{00} \approx 1 \div 10$ ). При фиксированном заряде частиц (рис. 4, б) влияние электрического взаимодействия очень велико для частиц радиусом  $r_n < 0.5 \div 1.0$  нм и быстро убывает с увеличением размера частиц (константы коагуляции асимптотически стремятся к скорости коагуляции незаряженных частиц).

Влияние электрических взаимодействий на концентрацию коагулирующих частиц и, следовательно, на их размер существенно зависит от степени ионизации частиц  $\alpha$ . Значение  $\alpha$  в процессе коагуляции не остается постоянным. Например, в факеле частиц алюминия при быстрой нуклеации на начальной стадии роста частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  концентрация зародышей ( $N$ ) по порядку величины близка к концентрации конденсирующихся паров  $f_{10} \approx 10^{23} \text{ м}^{-3}$  (см. таблицу). В предположении однократной термической ионизации частиц ( $Z_n = 1$ ) из теории [22] следует уравнение ионизационного равновесия, аналогичное уравнению Саха для газов:

$$\frac{n_e^2}{N - n_e} = K, \quad (17)$$

где  $K = 2 \left( \frac{m_e k_B T_g}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{W}{k_B T_g} \right)$  — константа равновесия,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $W$  — работа выхода электрона. Так как при однократной ионизации  $n_e = N_+$ , из (17) получаем квадратное уравнение  $N_+^2 + K N_+ - N K = 0$ , положительный корень которого равен  $N_+ = \frac{K}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4N}{K}} - 1 \right)$ . Тогда при  $T_g \approx 3150$  К для оксида алюминия  $K \approx 10^{19} \text{ м}^{-3}$  и  $\alpha = \frac{N_+}{N} = \frac{K}{2N} \left( \sqrt{1 + \frac{4N}{K}} - 1 \right) \ll 1$ . Согласно (10) константа скорости коагуляции близка к  $k_{00}$ , и коагулируют в основном незаряженные частицы.

В результате коагуляции концентрация частиц  $N$  в зоне накопления микропламени уменьшается, степень ионизации  $\alpha = N_+/N$

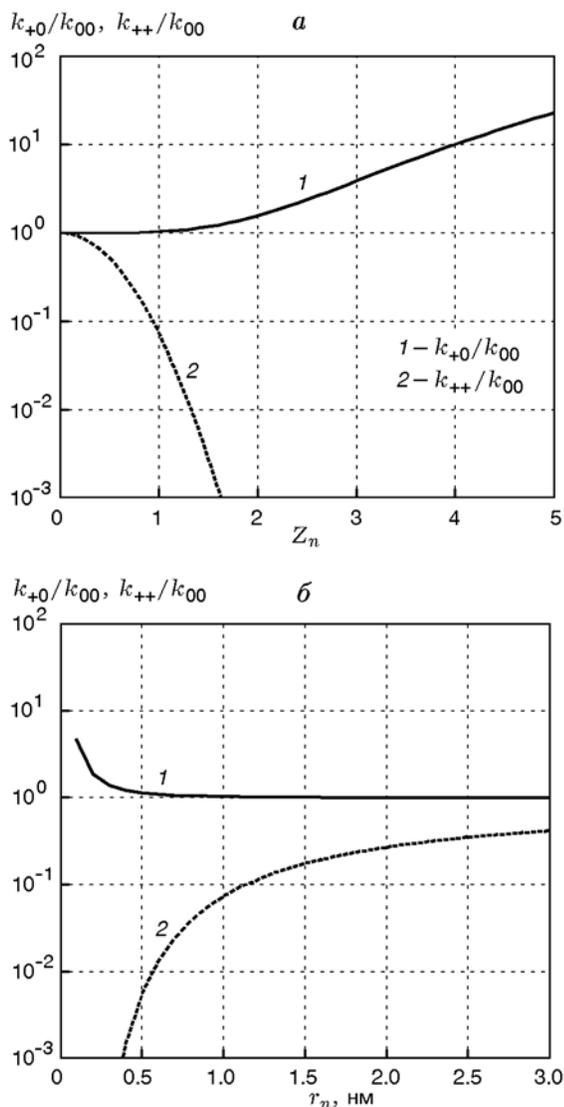


Рис. 4. Зависимости безразмерных констант скорости коагуляции частиц от зарядового числа (при  $r_n = 1$  нм) (а) и размера частиц (при  $Z_n = 1$ ) (б)

стремится к единице и уравнение (10) принимает вид

$$\frac{dN}{dt} \approx -\frac{1}{2} k_{++} N^2. \quad (18)$$

Когда концентрация электронов в зоне накопления превышает концентрацию частиц ( $n_e/N > 1$ ), ионизация частиц становится многократной ( $Z_n > 1$ ). Средний заряд частиц для термоэмиссионной плазмы оценивался из решения трансцендентного уравнения [17, 21, 24]:

$$Z_n = \frac{4\pi\epsilon_0 r_n k_B T_g}{e^2} \ln \frac{n_{e,s}}{Z_n N}, \quad (19)$$

где  $n_{e,s} = 2 \left( \frac{m_e k_B T_g}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{W}{k_B T_g} \right)$  — равновесная концентрация электронов вблизи поверхности частицы.

Рост зарядов частиц приводит к экспоненциальному уменьшению константы скорости коагуляции  $k_{++}$  (12) и торможению коагуляции. Это иллюстрируют расчетные зависимости (кривые 1 на рис. 5), полученные решением уравнения (18) с учетом ионизации частиц с помощью уравнений (17) (для степени

ионизации меньше единицы) и (19), а также полученная для нейтральных частиц (кривая 2 на рис. 5).

Отметим, что наличие униполярного заряда у частиц приводит к уменьшению размера частиц с ростом температуры (кривые 1 на рис. 5). При температурах 2 900, 3 000 и 3 150 К размер частиц  $r_n = r_W (f_{10}/N)^{1/3}$  уменьшается соответственно до 23, 20 и 16 нм. Такой характер данной зависимости подтверждают данные экспериментов [25], в которых для приведенных температур получены радиусы частиц 38, 32 и 28 нм соответственно.

Интересной является зависимость 3 на рис. 5, полученная для не изменяющегося в процессе коагуляции заряда частиц конденсированной фазы ( $Z_n = 1.3$ ). Уменьшение  $Z_n$  приводит к смещению кривой 3 влево в область меньших времен. По наклону зависимостей 2 и 3 видно, что наличие заряда у зародышей значительно увеличивает скорость коагуляции. Согласно кривой 3 очень быстрая коагуляция заряженных зародышей начинается через время  $t$ , превышающее время горения частицы  $t > t_b$ , т. е. частицы покидают зону горения пылевого пламени, фактически минуя стадию коагуляции. В этом случае размер частиц продуктов сгорания будет минимально возможным и определяется размером закритических зародышей, которые образуются в зоне конденсации на стадии нуклеации.

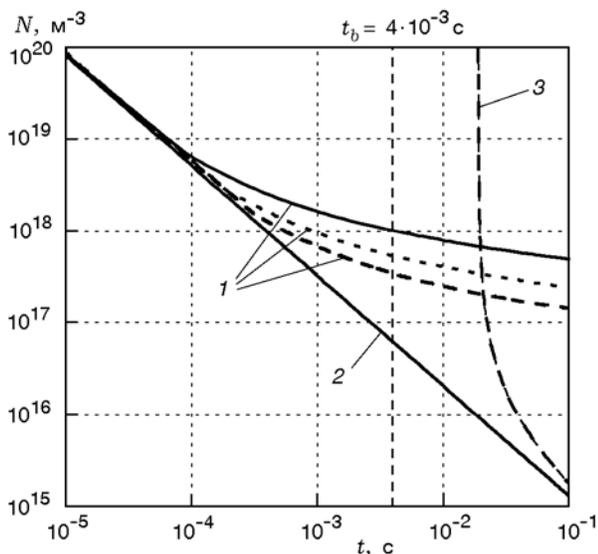


Рис. 5. Коагуляция частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с учетом термической ионизации:

1 — ионизация частиц по уравнению Саха (17) и (19), 2 — без учета ионизации частиц ( $Z_n = 0$ ,  $T_g = 3\,000$  К), 3 — постоянный заряд частиц ( $Z_n = 1.3$ ,  $T_g = 3\,000$  К); сплошная линия —  $T_g = 3\,150$  К, пунктирная —  $T_g = 3\,000$  К, штриховая —  $T_g = 2\,900$  К

### Термическая ионизация пламени с помощью примесей

Кроме эмиссионных процессов, сильное влияние на ионизационное равновесие в зоне горения пылевого пламени оказывают естественные или специально введенные в пламя примеси атомов веществ, обладающих низким потенциалом ионизации (обычно это атомы щелочных металлов) или высоким сродством к электронам (молекулы кислорода, хлора, субоксиды металлов). Тепловая ионизация примесей приводит к перераспределению зарядов между конденсированной и газовой фазами, изменению зарядов частиц и, следовательно, к изменению скорости их коагуляции.

Для атомов щелочных металлов в [26] выполнен упрощенный анализ ионизационного равновесия в зоне горения пылевого факела частиц алюминия. Показано, что при  $T_g \approx 3\,000$  К можно пренебречь термической иониза-

цией молекул  $N_2$  и  $O_2$  и вкладом капель металла в ионизационное равновесие двухфазной среды. Появление в зоне накопления микропламени электронов в результате эмиссионных процессов с поверхности частиц конденсированной фазы приводит к ионизации молекул электроотрицательных газов. Молекулы азота, имеющие нулевую энергию сродства к электронам, по этому механизму не ионизируются ( $n_{N_2}^- \cong n_{N_2}^+ \approx 0$ ).

В настоящей работе, как и в [26], концентрации положительных и отрицательных ионов и электронов ( $n_i^+$ ,  $n_i^-$ ,  $n_e$ ) и зарядовые числа частиц ( $Z_n$ ) в зависимости от концентраций атомов электроположительного  $n_{A+}$  и электроотрицательного газов  $n_{A-}$  определялись из решения системы уравнений ионизационного равновесия (в предположении локального термодинамического равновесия в зоне накопления микропламени):

$$\begin{aligned} \frac{n_e n_i^+}{n_{a+}} &= \frac{2g_i^+}{g_{a+}} \nu_e \exp\left(-\frac{I}{k_B T_g}\right), \\ \frac{n_e n_{a-}}{n_i^-} &= \frac{2g_{a-}}{g_i^-} \nu_e \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_g}\right), \\ Z_n &= \frac{4\pi\varepsilon_0 r_n k_B T_g}{e^2} \ln \frac{n_{e,s}}{n_e}, \\ n_e &= n_i^+ - n_i^- + Z_n N, \end{aligned} \quad (20)$$

где  $n_{a+} = n_{A+} - n_i^+$  и  $n_{a-} = n_{A-} - n_i^-$  — концентрация неионизированных атомов электроположительных и электроотрицательных газов примеси,  $g_{a-}$  и  $g_i^-$  — степень вырождения для молекулы и иона электроотрицательного газа,  $g_i^+$  и  $g_{a+}$  — степень вырождения для ионов и атомов электроположительного газа,  $\nu_e = 2\left(\frac{m_e k_B T_g}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$  — эффективная плотность состояния электронов. Первое и второе уравнение системы (20) представляют собой уравнения Саха для ионизации атомов газа, третье — уравнение для зарядовых чисел частиц конденсированной фазы, четвертое — уравнение квазинейтральности пылевой плазмы.

Концентрации ионов и зарядовые числа частиц оксида алюминия ( $r_n = 10$  нм) в зоне горения ламинарного пламени частиц алюминия с концентрацией металла  $C_f = 0.4$  кг/м<sup>3</sup> и температурой  $T_g = 3150$  К, полученные из

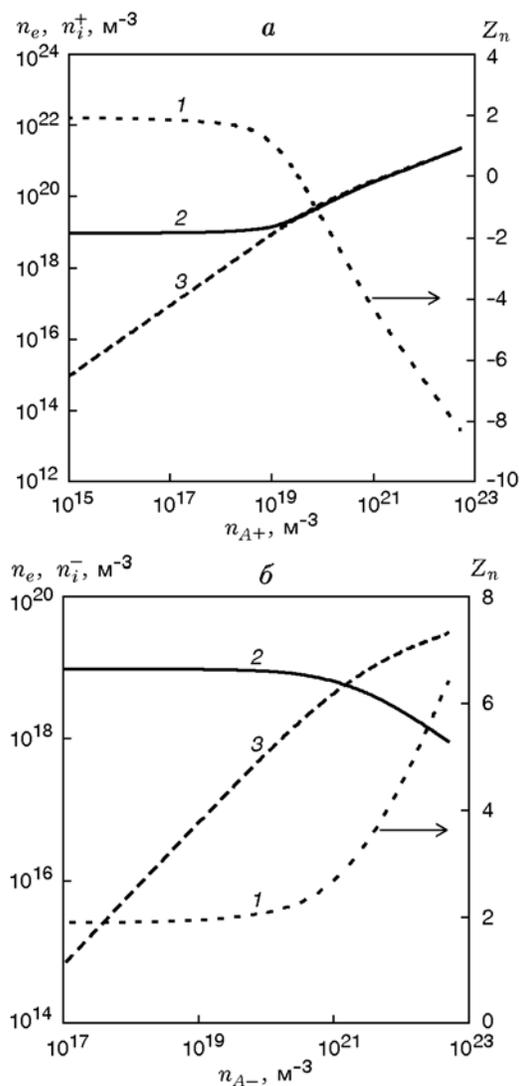


Рис. 6. Зависимость концентраций компонентов плазмы от концентрации атомов ионизирующей добавки ( $C_f = 0.4$  кг/м<sup>3</sup>,  $T_g = 3150$  К,  $r_n = 10$  нм):

*a* — электроположительный газ ( $n_{A+}$  — концентрация атомов калия,  $I = 4.34$  эВ), *б* — электроотрицательный газ ( $n_{A-}$  — концентрация атомов хлора,  $\varepsilon_{Cl} = 3.61$  эВ); 1 — зарядовое число  $Z_n$ , 2 — концентрация электронов  $n_e$ , 3 — концентрация ионов  $n_{i+}$  или  $n_{i-}$

решения системы уравнений (20), приведены на рис. 6. Отношение степеней вырождения во всех уравнениях принималось равным единице. Рассмотрены случаи, когда ионизация зоны горения осуществлялась с помощью добавок к горючему атомов калия (рис. 6, *a*,  $I = 4.34$  эВ,  $n_{A+} \gg n_{A-}$ ) и атомов хлора, которые обладают высоким сродством к электронам (рис. 6, *б*,

$\varepsilon_{\text{Cl}} = 3.61$  эВ,  $n_{A-} \gg n_{A+}$ ). При концентрации атомов калия  $n_{A+} < 10^{18}$  м<sup>-3</sup> концентрация электронов определяется термоэлектронной эмиссией ( $n_e \gg n_i^+$ ). Поэтому уравнение квазинейтральности в (20) может быть записано в виде  $n_e \approx Z_n N$ . В этом случае частицы конденсированной фазы заряжены положительно и их средние зарядовые числа рассчитываются из решения трансцендентного уравнения (19).

При  $n_{A+} > 10^{19}$  м<sup>-3</sup> концентрация ионов  $n_i^+$  становится сопоставимой с концентрацией электронов ( $n_e \approx n_i^+$ ). В этом случае  $n_e$  определяется уже не эмиссией электронов, а ионизацией атомов калия. Когда концентрация электронов в межчастичном пространстве становится больше равновесной концентрации электронов вблизи поверхности частицы ( $n_e > n_{e,s}$ ), возникает поток электронов к поверхности частицы. При дальнейшем увеличении концентрации атомов примеси положительный заряд частицы начинает уменьшаться, проходит через нуль и изменяет знак на отрицательный (кривая 1 на рис. 6).

При  $n_{A+} > 10^{19}$  м<sup>-3</sup> термоэлектронная эмиссия практически не влияет на ионизационное равновесие в зоне накопления (кривые 2, 3 на рис. 6,а). Отрицательный заряд частиц и, соответственно, константа скорости коагуляции ( $k_{--} = k_{++}$ ) определяются концентрацией атомов добавки.

Добавка электроотрицательных атомов приводит также к увеличению заряда частиц (рис. 6,б). Как и для термоэмиссионной плазмы, основным механизмом зарядки частиц остается термоэлектронная эмиссия. Термоэлектроны газовой фазы «прилипают» к атомам газа, обладающим высокой энергией сродства к электрону. Концентрация электронов в газовой фазе уменьшается ( $n_e = Z_n N - n_i^-$ ), что согласно (19) приводит к увеличению положительного заряда частиц (кривая 1 на рис. 6,б) и уменьшению скорости их коагуляции.

Результаты численного решения уравнения (18) с константой скорости коагуляции (12) при различных концентрациях атомов легкоионизирующейся добавки в микропламени приведены на рис. 7. Согласно расчетам увеличение концентрации атомов калия в диапазоне  $n_{A+} = 3.3 \cdot 10^{19} \div 3.3 \cdot 10^{22}$  м<sup>-3</sup> приводит к заметному торможению процесса коагуляции и

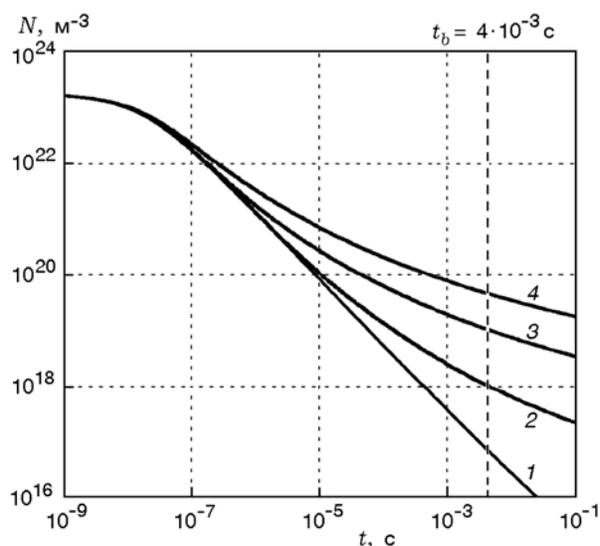


Рис. 7. Коагуляция частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при горении Al с добавками  $\text{K}_2\text{CO}_3$ :

$n_{A+}$ : 1 —  $3.3 \cdot 10^{19}$  м<sup>-3</sup>, 2 —  $3.3 \cdot 10^{20}$  м<sup>-3</sup>, 3 —  $3.3 \cdot 10^{21}$  м<sup>-3</sup>, 4 —  $3.3 \cdot 10^{22}$  м<sup>-3</sup>

значительному увеличению дисперсности продуктов сгорания. Точкам пересечения прямой  $t_b = 4 \cdot 10^{-3}$  с зависимостями  $N = f(t, n_A)$  соответствуют размеры частиц  $r_n = 39, 16, 7, 5$  нм. Заряд частиц в зависимости от их текущего размера определялся из решения системы (20).

Однако в [26, 27] экспериментально был обнаружен экстремальный (с минимумом) характер зависимости среднего размера частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от концентрации атомов калия. Например, при использовании в качестве добавки соли карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  концентрациям  $n_{A+} = 3.3 \cdot 10^{20}, 1.7 \cdot 10^{21}, 3.3 \cdot 10^{21}, 1.7 \cdot 10^{22}$  м<sup>-3</sup> соответствовали среднекубические радиусы частиц  $r_{30} = 30, 17, 23, 38$  нм. Аналогичная экстремальная зависимость размера частиц от концентрации атомов примеси экспериментально получена для соли KCl в [27]. В [26] показано, что наблюдаемая в экспериментах зависимость размера частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от концентрации легкоионизирующейся добавки обусловлена взаимодействием пылевой и ионной подсистем плазмы продуктов сгорания в зоне горения факела. При высокой концентрации ионов ( $n_i > 10^{20}$  м<sup>-3</sup>) это взаимодействие приводит к увеличению скорости коагуляции частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и росту размера частиц.

Сравним влияние на характерный размер частиц продуктов сгорания примесей электро-

положительных (рис. 8, кривая 1) и электроотрицательных атомов (кривая 2). Зависимости получены из совместного решения уравнений (18) и (20). Острый максимум на кривой 1 соответствует концентрации примеси  $n_K \approx 10^{18} \div 10^{19} \text{ м}^{-3}$ , при которой частицы конденсированной фазы изменяют знак с положительного на отрицательный (см. рис. 6, а, кривая 1). В этой точке константа скорости коагуляции имеет максимальное значение  $k_{00}$ , соответствующее незаряженным частицам. В целях уменьшения размера частиц продуктов сгорания добавка электроположительных атомов представляется предпочтительнее по сравнению с электроотрицательными. Однако на практике применение электроотрицательной добавки может оказаться более перспективным. В этом случае, как видно из сравнения кривых 1 и 3 на рис. 6, а и 6, б, увеличение положительного заряда частиц происходит при значительно более низких концентрациях ионов, чем при ионизации среды электроположительными атомами. Поэтому не достигается концентрация ионов  $n_i > 10^{20} \text{ м}^{-3}$  (кривая 3 на рис. 6), и влияние сил ионного увлечения частиц [26] на скорость коагуляции будет меньше, чем в случае добавки электроположительных атомов.

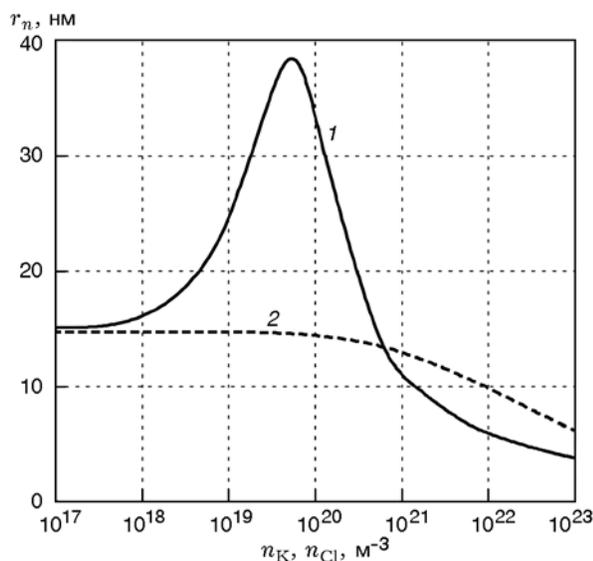


Рис. 8. Зависимость радиуса частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от концентрации атомов ионизирующих добавок: 1 — добавка электроположительных атомов калия ( $I = 4.43 \text{ эВ}$ ), 2 — электроотрицательных атомов хлора ( $\epsilon_{\text{Cl}} = 3.61 \text{ эВ}$ )

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЫЛЕВОГО ПЛАМЕНИ НА ДИСПЕРСНОСТЬ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Из уравнений коагуляции (6) или (8) следует, что основными параметрами, определяющими конечный размер частиц, являются время коагуляции и константа ее скорости. Поэтому влияние параметров пылевого пламени на дисперсность продуктов сгорания в значительной мере сводится к их влиянию на время и константу скорости коагуляции.

Как показано выше, зона горения пылевого пламени представляет собой либо термоэмиссионную (электроны и положительно заряженные частицы конденсированной фазы), либо комплексную (ионы, электроны, заряженные частицы) пылевую плазму. И том и в другом случае частицы конденсированной фазы заряжены одноименно и динамика коагуляции частиц такого аэрозоля описывается уравнением (18) с константой скорости, определяемой соотношением (12).

Экспоненциальная зависимость  $k_{++}$  от зарядов частиц обуславливает достаточно сильное влияние на скорость коагуляции тех параметров системы, которые влияют на заряды частиц, — температуры среды и концентрации частиц в конденсированной фазе, работы выхода электронов, концентрации ионов в газовой фазе. Это влияние можно оценить, если предположить, что коагуляция одноименно заряженных частиц практически прекращается, когда выполняется условие  $k_{00}/k_{++} \geq e$ . Тогда из уравнения (12) следует неравенство

$$k_B T_g \leq \frac{Z_n^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}, \quad (21)$$

из которого видно, что для торможения коагуляции энергия кулоновского отталкивания частиц должна быть больше их тепловой энергии. В случае термоэмиссионной плазмы зарядовые числа, удовлетворяющие неравенству (21), могут быть найдены из решения неравенства

$$Z_n \geq 2 \left( \ln \frac{n_{e,s}}{Z_n N} \right)^{-1}, \quad (22)$$

полученного из совместного рассмотрения неравенства (21) и уравнения (19). Здесь  $N$  — концентрация частиц в конденсированной фазе,

$$n_{e,s} = 2 \left( \frac{m_e k_B T_g}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{W}{k_B T_g} \right).$$

При ионизации среды примесями легко-ионизирующихся атомов (комплексная пылевая плазма), когда концентрация электронов в межчастичном пространстве определяется концентрацией ионов примеси  $n_e \approx n_i$ , из условия (21) и третьего уравнения системы (20) легко получить условия, определяющие момент прекращения коагуляции:

$$r_n \geq \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 k_B T_g \ln^2(n_{e,s}/n_i)}, \quad (23)$$

$$Z_n \geq 2 \left( \ln \frac{n_{e,s}}{n_i} \right)^{-1}. \quad (24)$$

Неравенства (21)–(24) позволяют анализировать влияние параметров пылевой плазмы в микропламени на условия торможения коагуляции первичных частиц продуктов сгорания.

Основываясь на приведенных результатах, рассмотрим влияние основных параметров пылевого пламени частиц металлов — концентраций горючего и кислорода, размера частиц, температуры горения и давления — на размер частиц продуктов сгорания и их согласие с экспериментальными данными.

Концентрация частиц в конденсированной фазе ( $N = 3C_f \xi / 4\pi r_n^3 \rho$ ) в зоне горения пылевого пламени возрастает с увеличением концентрации горючего  $C_f$ . В термоэмиссионной электронно-пылевой плазме при постоянной температуре заряд частиц уменьшается с ростом их концентрации (см. уравнение (19)). С помощью уравнений (21) и (22) легко убедиться, что увеличение  $N$  приводит к росту  $r_n$  и  $Z_n$ , при которых коагуляция прекращается, что качественно согласуется с экспериментальными данными [14], согласно которым  $r_n \sim \sqrt{C_f}$ .

Согласно экспериментальным и теоретическим данным работы [14]  $r_n \sim 1/\sqrt{C_{O_2}}$ . С увеличением концентрации кислорода в газовой фазе уменьшается время горения частицы металла и, следовательно, время коагуляции частиц продуктов сгорания. Кроме этого, повышение температуры горения с ростом концентрации кислорода увеличивает заряды коагулирующих частиц. Меньшее время коагуляции и кулоновское отталкивание частиц приводят к уменьшению размера частиц продуктов сгорания, что качественно согласуется с экспериментальными данными.

Если исходить из развиваемого в работе подхода о преимущественно коагуляционном происхождении конденсированных продуктов сгорания металлов, то размер частиц продуктов ( $r_n$ ) должен увеличиваться с ростом размера частиц горючего ( $r_p$ ), особенно для металлов, горящих в диффузионном режиме, для которых  $t_b \sim r_p^2$ . Для незаряженных частиц из (9) следует  $r_n = r_w (f_{10}/N)^{1/3} = (f_{10} k t)^{1/3} \sim r_p^{2/3}$ . По данным экспериментальных исследований эта зависимость значительно слабее: для парофазного горения частиц магния [28] и алюминия [29, 30] она близка к логарифмической, а для газозвесей мелких частиц алюминия практически отсутствует [14, 31]. При горении неподвижных относительно газа одиночных частиц конвективные потоки уносят продукты сгорания и корреляция между временем горения частиц металла и размером первичных частиц продуктов отсутствует. Для одиночных частиц, неподвижных относительно газа, температура вдали от частицы близка к температуре окружающей среды ( $T \approx 300$  К). При пониженной температуре среды частицы оксидов практически не заряжены, и их коагуляция в окрестности горящей частицы может продолжаться в течение всего периода горения. Это приводит к увеличению размера частиц продуктов сгорания, и, по-видимому, должна появиться их зависимость от размера частиц исходного горючего. Для плотных газозвесей частиц горючего температура среды в межчастичном пространстве высокая и ионизация частиц продуктов сгорания в микропламени приводит к ранней по сравнению с временем горения частицы металла остановке коагуляции, вызванной кулоновским отталкиванием заряженных частиц, и к уменьшению корреляции времени горения частицы и размера частиц продуктов сгорания.

Зависимость размера частиц продуктов сгорания от температуры среды экспериментально исследовалась для магния в [28] и для газозвеси частиц алюминия в [25]. Для электрически нейтрального аэрозоля слабый рост размера частиц с увеличением температуры ( $r_{30} \sim T_g^{1/5}$ ) следует из уравнения (7). Такая же зависимость наблюдалась экспериментально для взвеси частиц магния размером  $d_{10} = 12$  мкм при давлении  $P = 8$  МПа [28, 32]. Температурам среды  $T = 2250, 1730$  и  $1420$  К соответствовали диаметры частиц оксида маг-

ния  $d_{30} = 270, 230$  и  $190$  нм. Однако в опытах наблюдалась и обратная зависимость размера частиц от температуры. В [25] для факела частиц алюминия экспериментально обнаружено увеличение дисперсности продуктов сгорания с ростом температуры. Температурам конденсированной фазы в зоне горения 2 900, 3 000, 3 100 К соответствовали средние диаметры частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $d_{10} = 67, 64, 56$  нм. На наш взгляд, это объясняется рассмотренной выше (см. рис. 5) зависимостью скорости коагуляции заряженного аэрозоля от температуры.

При повышении давления увеличивается концентрация молекул мономера в зоне накопления микропламени  $f_{10} \sim P/k_B T_g$ . Время парофазного горения частиц металлов при повышении давления уменьшается. Например, для алюминия  $t_b \sim 1/P^{0.1}$  [33]. Поэтому из уравнения (19) следует  $r_n = r_w(f_{10}/N)^{1/3} \sim P^{1/3}$ . Тенденция к увеличению размера частиц продуктов сгорания газозвесей частиц алюминия при повышенном давлении экспериментально зафиксирована в [31]. Для частиц магния диаметром 2, 12 и 76 мкм в экспериментах [32] также наблюдался рост размера частиц продуктов сгорания с увеличением давления в диапазоне  $P = 2 \div 11$  МПа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ влияния ионизации газовой и конденсированной фаз в зоне горения ламинарного пылевого пламени частиц металлов на динамику коагуляции продуктов их парофазного или газофазного горения показал, что наиболее сильное влияние на скорость коагуляции оказывает электростатическое отталкивание одноименно заряженных частиц конденсированной фазы. Кулоновское отталкивание частиц может приводить к прекращению коагуляции за время, меньшее времени пребывания продуктов сгорания в зоне горения пламени, и, как следствие, к увеличению дисперсности продуктов сгорания. Другие виды электростатического взаимодействия — притяжение разноименно заряженных частиц и поляризационное взаимодействие заряженных и электрически нейтральных частиц — значительно слабее влияют на скорость коагуляции.

Зависимость заряда частиц от их температуры и концентрации влечет появление зависимости характерного размера частиц продуктов

сгорания от этих параметров. Для изменения зарядов коагулирующих частиц в пламени могут использоваться добавки к металлическому горючему атомов электроотрицательных или электроположительных газов. Добавка к горючему атомов с низкой работой выхода электронов (атомы щелочных металлов) обуславливает увеличение концентрации электронов в зоне горения и перезарядку частиц. Добавка атомов с высокой энергией сродства к электрону приводит к поглощению термоэлектронов атомами примеси и смещению ионизационного равновесия в сторону больших положительных зарядов частиц конденсированной фазы. Возможно также применение внешних ионизаторов — фотоэлектронная эмиссия или ионизация с помощью электрических разрядов, например высокочастотные стримерные разряды. Во всех случаях ионизация пламени вызывает резкое уменьшение константы скорости коагуляции в результате кулоновского отталкивания униполярно заряженных частиц.

По мнению автора, коагуляция частиц является основным механизмом, который определяет размер частиц продуктов сгорания металлов и позволяет непротиворечиво объяснить имеющиеся экспериментальные данные по влиянию параметров пылевого пламени на размер частиц продуктов сгорания. Это приводит к важному заключению: механизм образования зародышей конденсированной фазы в результате быстрой нуклеации — гомогенной, гетерогенной ион-индуцированной или химической конденсации, как и их критический размер, по-видимому, не должен существенно влиять на дисперсность продуктов сгорания. С другой стороны, если на выходе из зоны конденсации степень ионизации зародышей будет достаточно высокой, то в результате кулоновского отталкивания коагуляция зародышей может не начаться во время пребывания продуктов сгорания в зоне горения пылевого пламени. Тогда размер первичных частиц продуктов сгорания будет определяться размером закритических зародышей, образовавшихся на стадии нуклеации.

Для выявления влияния ионизации пламени на вид функции распределения частиц по размерам необходимо совместное численное решение системы уравнений (1) и (20) с учетом зависимости константы скорости коагуляции (2) или (3) от зарядов коагулирующих частиц.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Лушников А. А., Сутугин А. Г.** Современное состояние теории гомогенной нуклеации // *Успехи химии*. — 1976. — Т. 45, вып. 3. — С. 385–415.
2. **Полетаев Н. И.** Образование конденсированных продуктов сгорания в пылевых пламенах металлов: стадия нуклеации // *Физика горения и взрыва*. — 2015. — Т. 51, № 3. — С. 19–33.
3. **Ulrich G. D.** Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames // *Combust. Sci. Technol.* — 1971. — V. 4. — P. 47–57.
4. **Cozzy C., Cadorin D.** Nucleation, growth and coagulation of solid particles in flames // *Combust. Sci. Technol.* — 1972. — V. 5. — P. 213–218.
5. **Xing Ya., Rosner D.** Prediction of spherule size in gas phase nanoparticles synthesis // *J. Nanoparticles Res.* — 1999. — V. 1. — P. 277–291.
6. **Haynes B. S., Jander H., Wagner H. G.** The effect of metal additives on the formation of soot in premixed flames // *Seventeenth Symp. (Intern.) on Combustion*. — Leeds, England, 1978. — P. 1365–1374.
7. **Helble J. J.** Combustion aerosol synthesis of nanoscale ceramic powder // *J. Aerosol Sci.* — 1998. — V. 29, N 5/6. — P. 721–736.
8. **Kammler H. K., Madler L., Pratsinis S. E.** Flame synthesis of nanoparticles // *Chem. Eng. Technol.* — 2001. — V. 24, N 6. — P. 583–596.
9. **Pratsinis S. E.** History of manufacture of fine particles in high-temperature aerosol reactors // *Aerosol Science and Technology: History and Reviews* / D. S. Ensor (Ed.). — RTI Press, 2011. — P. 475–507.
10. **Полетаев Н. И., Флорко А. В.** Спектральные исследования газового компонента пылевого факела частиц алюминия // *Физика горения и взрыва*. — 2008. — Т. 44, № 4. — С. 72–79.
11. **Poletayev N. I., Zolotko A. N., Florko A. V., Vovchuk J. I.** Combustion synthesis and investigation of metal oxide nanopowders properties // *Chemie Ingenieur Technik*. — 2001. — Bd 73, N 6. — S. 711.
12. **Русанов А. И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967.
13. **Золотко А. Н., Полетаев Н. И., Вовчук Я. И.** Газодисперсный синтез наночастиц оксидов металлов // *Физика горения и взрыва*. — 2015. — Т. 51, № 2. — С. 125–143.
14. **Полетаев Н. И., Золотко А. Н., Дорошенко Ю. А.** Дисперсность продуктов сгорания металлов в ламинарном пылевом факеле // *Физика горения и взрыва*. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 30–44.
15. **Smoluchowski M. V.** Drei Vorträge über Diffusion, brownische Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen // *Physik. Z.* — 1916. — Bd 17. — S. 557–585.
16. **Фукс Н. А.** *Механика аэрозолей*. — М.: Изд-во АН СССР, 1955.
17. **Смирнов Б. М.** Кластерная плазма // *Успехи физ. наук*. — 2000. — Т. 170, № 5. — С. 495–534.
18. **Смирнов Б. М.** Процессы в плазме и газах с участием кластеров // *Успехи физ. наук*. — 1997. — Т. 167, № 11. — С. 1169–1200.
19. **Friedlander S. K.** *Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior*. — New York: Wiley-Interscience, 1977.
20. **Сидоров А. Е., Шевчук В. Г.** Ламинарное пламя в мелкодисперсных пылях // *Физика горения и взрыва*. — 2011. — Т. 47, № 5. — С. 24–28.
21. **Полетаев Н. И., Флорко А. В.** Излучательные характеристики пылевого факела алюминия. Конденсированная фаза // *Физика горения и взрыва*. — 2007. — Т. 43, № 4. — С. 49–58.
22. **Аршинов А. А., Мусин А. К.** Равновесная ионизация в дисперсных системах // *Радиотехника и электроника*. — 1962. — № 5. — С. 890–899.
23. **Олеванов М. А., Манкелевич Ю. А., Рахимова Т. В.** Механизмы коагуляции и роста пылевых частиц в низкотемпературной плазме // *Журн. эксперим. и теор. физики*. — 2004. — Т. 125, вып. 2. — С. 324–344.
24. **Einbinder H.** Generalized equations for the ionization of solid particles // *J. Chem. Phys.* — 1957. — V. 26, N 4. — P. 948.
25. **Doroshenko J. A., Poletayev N. I., Vishnyakov V. I.** Dispersion of dust sizes in the plasma of aluminum dust flame // *Phys. Plasmas*. — 2009. — V. 16, N 9. — 094504.
26. **Полетаев Н. И., Дорошенко Ю. А.** Влияние добавок карбоната калия к порошку алюминия на дисперсность наночастиц  $Al_2O_3$ , образующихся в ламинарном пылевом факеле // *Физика горения и взрыва*. — 2013. — Т. 49, № 1. — С. 31–44.
27. **Poletayev N. I., Zolotko A. N., Doroshenko Y. A., Khlebnikova M. E.** Growth of  $Al_2O_3$  particles in a complex plasma of combustion of aluminum dust flame // *Proc. of the 4th Intern. Conf. «Dusty Plasmas in Applications»*, Odessa, Ukraine, 25–29 August, 2013. — P. 96–101.
28. **Гусаченко Е. И., Стесик Л. Н., Фурсов В. П., Шевцов В. И.** Исследование конденсированных продуктов горения магниевых порошков. II. Зависимость от размера частиц // *Физика горения и взрыва*. — 1974. — Т. 10, № 5. — С. 669–676.
29. **Карасев В. В., Онищук А. А., Хромова С. А., Глотов О. Г., Зарко В. Е., Пилюгина Е. А., Тсай Ч.-Цз.** Образование наночастиц оксида металла при горении капель титана и алюминия // *Физика горения и взрыва*. — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 33–47.
30. **Глотов О. Г., Онищук А. А., Карасев В. В.** Размер и морфология нанооксидного

- аэрозоля, образующегося при горении частицы алюминия // Докл. АН. — 2007. — Т. 412, вып. 2. — С. 206–209.
31. **Ягодников Д. А., Гусаченко Е. И.** Экспериментальные исследования дисперсности конденсированных продуктов сгорания аэрозвеси частиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 2. — С. 33–41.
32. **Гусаченко Е. И., Стесик Л. Н., Фурсов В. П., Шевцов В. И.** Исследование конденсированных продуктов горения магниевых порошков. I. Зависимость от давления // Физика горения и взрыва. — 1974. — Т. 10, № 4. — С. 548–554.
33. **Бекстед М. В.** Анализ данных по временам горения частиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 55–69.

*Поступила в редакцию 17/III 2014 г.,  
в окончательном варианте — 2/IV 2014 г.*

---