

На правах рукописи

Ситников Алексей Геннадьевич

**ОБРАЗОВАНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ НЕРАВНОВЕСНОГО АЭРОЗОЛЯ  
В ГАЗЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ  
КОРОННО-СТРИМЕРНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА**

01.04.13 — Электрофизика, электрофизические установки

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск — 2006

Работа выполнена в Институте сильноточной электроники  
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор А.В. Козырев

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Ю.Д. Королёв  
(Институт сильноточной электроники СО РАН, г Томск)

доктор физико-математических наук,  
А.А. Землянов  
(Институт оптики атмосферы СО РАН, г Томск)

Ведущая организация: Институт электрофизики УрО РАН,  
г. Екатеринбург

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2006 г. в \_\_\_\_ часов на заседании  
диссертационного совета Д. 003.031.01 в Институте сильноточной электроники  
СО РАН по адресу:  
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института сильноточной  
электроники СО РАН

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Д.И. Проскуровский

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Благодаря развитию физики газового разряда и импульсной техники открываются новые возможности для использования электрофизических явлений в технических приложениях. Например, многочисленные практические применения находят методы генерации заряженных микро- и наночастиц в электрических газовых разрядах разного вида: в дуговом, радиочастотном, сверхвысокочастотном, магнетронном, искровом и коронном<sup>1-7</sup>. Зарядка аэрозоля в коронном разряде применяется в электрофильтрах для очищения воздуха от вредных примесей, что актуально в связи с экологией помещений и охраной окружающей среды<sup>8-10</sup>.

Частицы конденсированной фазы влияют на условия реализации газового разряда. Наличие пылинок в плазме высокочастотного разряда может приводить к упорядоченным структурам типа пылевого кристалла<sup>1</sup>. Аэрозольные частицы являются центрами рекомбинации электронов и ионов. Частицы могут быть и источниками электронов вследствие эмиссионных процессов, что приводит к снижению пороговой напряженности СВЧ поля<sup>11,12</sup>.

Заряженный аэрозоль получают не только в установках с электрическим разрядом, но и в других электрофизических установках. Например, электро-

- 
- <sup>1</sup> Фортов В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы. М: Физматлит, 2004. 528 с.
  - <sup>2</sup> Pfender E. Thermal plasma technology: where do we stand and where are we going? // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1999. Vol. 19. # 1. P. 1-31.
  - <sup>3</sup> Kohno H., Honda S., Yamamoto T., Chang J.S., Berezin A.A. Generation of aerosol particles by spark discharges in a capillary tube under air flow with trace volatile organic compounds // J. Aerosol Sci. 1994. Vol. 25. P. S41-S42.
  - <sup>4</sup> Mäkelä J.M., Aalto P., Gorbunov B.Z., and Korhonen P. Size distribution from aerosol spark generator // J. Aerosol Sci. 1992. Vol. 23. P. S233-S236.
  - <sup>5</sup> Adachi M., Tsukui S., Okuyama K. Nanoparticle formation mechanism in CVD reactor with ionization of source vapor // Journal of Nanoparticle Research. 2003. Vol. 5. P. 31-37.
  - <sup>6</sup> Смирнов Б.М. Процессы в плазме и газах с участием кластеров // УФН. 1997. Т. 167. № 11. С. 1169-1200.
  - <sup>7</sup> Михайлов Е.Ф., Власенко С.С. Образование фрактальных структур в газовой фазе // УФН. 1995. Т. 165. № 3. С. 263-283.
  - <sup>8</sup> Лившиц М.Н., Моисеев В.М. Электрические явления в аэрозолях и их применение. М.-Л.: Изд-во: Энергия, 1965. 224 с.
  - <sup>9</sup> Bologna A., Paur H.-R., Seifert H. Basic principles of fine particle charging in a new type of corona discharge electrostatic collector // European. Aerosol Conference, Budapest, Hungary, September 6-10, 2004. P. 63-64.
  - <sup>10</sup> Швыдкий В.С., Ладыгичев М.Г., Швыдкий Д.В. Теоретические основы очистки газов. М.: Машиностроение-1, 2001. 502 с.
  - <sup>11</sup> Русанов В.Д., Фидман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 415 с.
  - <sup>12</sup> Воздействие лазерного и ВЧ излучения на воздушную среду // под. ред. А.А. Землянова, Новосибирск: Наука, 1992. 189 с.

гидродинамическим распылением жидкости через сопло, на которое подается высокое напряжение<sup>13</sup>. Часто такой аэрозоль попадает в ненасыщенную парогазовую среду, и существует необходимость оценки времени его испарения.

Как правило, аэрозоли в электрическом разряде образуются из летучих веществ, появившихся в среде за счет протекания плазмохимических реакций. Особенно следует отметить, что при определенных условиях метастабильный аэрозоль может образоваться в газовом разряде даже из ненасыщенных паров. Появление такого аэрозоля было обнаружено в газовой среде атмосферного давления под воздействием высоковольтного коронно-стримерного разряда наносекундной длительности из ненасыщенных паров органических соединений<sup>14,15</sup> или воды<sup>16</sup>. Несмотря на то, что давление пара летучих жидкостей в экспериментах, описанных в работах<sup>14,15</sup>, не превышало единиц процентов от упругости насыщенного пара, время существования субмикронного аэрозоля было аномально большим и составляло десятки минут. Классическая теория испарения не позволяет объяснить ни процесс быстрого роста аэрозоля в ненасыщенном паре, ни процесс его медленного испарения впоследствии. Присутствие заряда на капле летучего вещества изменяет ее свободную энергию, и, следовательно, изменяет условия процесса испарения. С одной стороны, над заряженной каплей уменьшается величина давления насыщенного пара, что должно было бы приводить к уменьшению скорости ее испарения. С другой стороны, присутствие свободного заряда может привести к разрыву капли на части, если испаряющаяся капля достигнет размеров, соответствующих пределу устойчивости<sup>17</sup>.

Процесс возникновения аэрозоля в газовом разряде отличается от кинетики атмосферного водного аэрозоля, которая исследовалась длительное время. Последняя определяется, главным образом, процессом образования и конденсационного роста зародышей новой фазы из пересыщенного пара на фоне медленно меняющихся условий в газовой среде<sup>18</sup>.

---

<sup>13</sup> Chen D.R., Pui D.Y.H., Kaufman S.L. Electrospraying of conducting liquids for monodisperse aerosol generation in the 4 nm to 1.8  $\mu$ m diameter range // J. Aerosol Sci. 1995. Vol. 26. P. 963-977.

<sup>14</sup> Бугаев С.П., Козырев А.В., Кувшинов В.А., Н.С. Сочугов Образование аэрозоля из ненасыщенных органических паров в плазме импульсного коронного разряда // ДАН. 1998. Т. 361. № 5. С. 612-615.

<sup>15</sup> Бугаев С.П., Козлов В.С., Козырев А.В., Панченко М.В., Сочугов Н.С. Использование наносекундного коронного разряда для генерации микродисперсного аэрозоля из паров органических соединений // Оптика атмосферы и океана. 1999. Т. 12. № 8. С. 736-742.

<sup>16</sup> Paris P., Laan M. et. al. Corona Discharge as Generator of Aerosol // In Proc.: V-th Int. Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry HAKONE-V. Milovy. Czech Republic. 1996. P. 185-189.

<sup>17</sup> Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.

<sup>18</sup> Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // УФН. 2001. Т. 171. № 4. С. 345-385.

При воздействии на газовую среду электрическим разрядом, возникают многочисленные ионы, которые становятся центрами конденсации для молекул пара. Зародышеобразование в этом случае определяется электрофизическими процессами в газовом разряде. Дальнейшая кинетика аэрозоля зависит от относительных скоростей таких взаимосвязанных процессов, как коагуляция заряженных аэрозольных частиц, их перезарядка, испарение (конденсация) и уход на стенки камеры. Существенную роль играют и плазмохимические процессы, т.к. из первичных реагентов будут образовываться вещества с разной степенью упругости пара по отношению к равновесному состоянию. В этой связи, при рассмотрении формирования аэрозоля в газовом разряде атмосферного давления необходим согласованный анализ электрофизических процессов, приводящих к зародышеобразованию, с процессами, определяющими дальнейшую эволюцию аэрозоля. Таким образом, проблема образования конденсированной фазы из ненасыщенных паров в плазме электрического разряда атмосферного давления носит комплексный, фундаментальный характер, и еще достаточно не изучена.

**Цель работы:** выяснение механизма образования аэрозоля из ненасыщенных паров органических соединений в газовой среде под воздействием электрического разряда и установление основных закономерностей эволюции такого аэрозоля.

**Основные задачи** диссертационной работы:

1. Провести измерения параметров аэрозоля (размер, концентрация, распределение по размерам), образующегося в ненасыщенных парах летучего органического соединения в газе атмосферного давления при воздействии на него импульсного коронно-стримерного разряда.
2. Разработать физическую модель поведения заряженных капель летучей жидкости в газовой среде, позволяющую теоретически рассчитать основные параметры процессов испарения-конденсации и коагуляци-распада капель, и на основе этой модели выявить главные факторы, влияющие на кинетику неравновесного аэрозоля.
3. Построить непротиворечивую картину образования и эволюции заряженного аэрозоля в газовой среде атмосферного давления после воздействия импульсного электрического разряда.

**Методы исследования.** Построение картины эволюции неравновесного аэрозоля требует привлечения методов сравнения и обобщения эмпирических и теоретических данных, как полученных в данной работе, так и взятых из других литературных источников.

**Достоверность и обоснованность результатов работы** обеспечивается проведением измерений на стандартной аппаратуре с использованием апробированных и дублирующих методик, на строгом математическом выводе аналитических выражений, согласием экспериментальных результатов и теоретических оценок.

### Защищаемые положения:

1. При воздействии высоковольтного коронно-стримерного разряда с параметрами, типичными для электрофизических установок по удалению газообразных примесей (средний энерговклад  $4 \cdot 10^{-2}$  Дж/см<sup>3</sup>, средняя скорость ионизации среды на уровне  $10^{13}$ – $10^{14}$  см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>), на аргоновую или воздушную среду атмосферного давления, содержащую ненасыщенные пары стирола или *n*-гексана, удастся получить долгоживущий аэрозоль. В первые минуты концентрация аэрозольных частиц зафиксирована на уровне  $10^7$  см<sup>-3</sup> и их средние радиусы лежат в пределах 100–200 нм. По истечении нескольких часов концентрация аэрозоля снижается на один-два порядка, а функция распределения частиц по размерам имеет два максимума. Причем одна группа частиц по-прежнему имеет средний радиус 100–200 нм, а радиусы частиц второй группы достигают микрометрового размера.
2. Разработана физическая модель испарения заряженных капель жидкости с произвольным коэффициентом конденсации в газе среднего давления (0,1–10 атм), позволяющая аналитически рассчитать время жизни капли с учетом перехода от диффузионного к свободномолекулярному режиму движения испаренных молекул. Модель самосогласованно учитывает влияние коэффициента поверхностного натяжения и электрического заряда капли на давление насыщенного пара, понижение температуры капли, а также возможность распада испаряющейся многократно заряженной капли под действием сил электростатического расталкивания.
3. Показано, что испарение многократно заряженной жидкой капли вследствие ее электростатического диспергирования происходит всегда быстрее, чем такой же по размеру незаряженной капли. Именно поэтому не удастся объяснить наблюдаемую в экспериментах аномально низкую скорость испарения аэрозоля только наличием на каплях электрического заряда. Низкая скорость испарения аэрозоля *n*-гексана в аргоновой среде может быть объяснена лишь сильным понижением скорости испарения молекул с поверхности. Это может иметь место, например, при образовании даже малого количества нелетучей или поверхностно-активной примеси в результате протекания плазмохимических реакций.
4. Скорость образования первичных зародышей аэрозоля в ионизированной среде атмосферного давления превышает скорость рекомбинации заряженных частиц даже в случае ненасыщенных паров легких углеводородов. Поэтому начальная массовая концентрация конденсированной фазы стиролового аэрозоля пропорциональна концентрации ионов в разряде. В последующем размер аэрозольных частиц растет, в основном, за счет агломерации, что подтверждается их составной структурой, наблюдаемой в атомно-силовом микроскопе.

### **Научная новизна:**

1. Предложена оригинальная модель испарения многократно заряженной капли.
2. Впервые получены аналитические выражения для интегрального времени испарения единичной капли с учетом влияния поверхностного натяжения на упругость насыщенного пара вблизи поверхности капли.
3. Впервые получены изображения субмикронных и микрометровых частиц, образованных в результате стимулированной конденсации ненасыщенных паров стирола в аргоновой плазме коронно-стримерного разряда.
4. Экспериментально обнаружено, что при генерации аэрозоля в коронно-стримерном разряде массовая концентрация аэрозоля из *n*-гексана в аргоне уменьшается с ростом начальной концентрации пара.

### **Научная ценность работы:**

1. Систематизация экспериментальных и теоретических данных полученных как лично автором, так и взятых из литературных источников, позволяет получить непротиворечивое и обоснованное объяснение появления и эволюции неравновесного аэрозоля из углеводородов в газовой среде атмосферного давления под влиянием высоковольтного наносекундного разряда.
2. Предложенная модель испарения многократно заряженной капли позволяет самосогласованно учесть влияние кривизны поверхности и заряда капли на давление насыщенного пара, многократный разрыв капель при их испарении и способность капель с равновесным радиусом и единичным зарядом не испаряться в ненасыщенном паре.
3. Дано качественное объяснение аномально низкой скорости испарения аэрозоля, полученного из стирола и *n*-гексана в аргоновой среде атмосферного давления при воздействии на нее коронно-стримерным разрядом.
4. Получены общие аналитические выражения для константы ионизации бинарной газовой смеси, которая позволяет путем подбора констант сечений получить обоснованную количественную оценку скорости ионизации смеси аргона и легких предельных углеводородов (этан – гексан) при произвольной концентрации компонент.

**Практическая значимость.** Исследованный электроразрядный способ генерации аэрозоля из ненасыщенных паров органических соединений может служить основой для получения аэрозольной среды с регулируемыми характеристиками, в том числе для получения твердых полимерных частиц субмикронного размера, а также для разработки электрофизических и плазмохимических технологий очистки газов от органических примесей.

**Апробация результатов.** Материалы работы обсуждались на научных семинарах Института сильноточной электроники СО РАН и доложены на следующих конференциях: VI международная конференция "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем" (Томск, 2002), конференция по физике газового разряда "ФГР-ХI" (Рязань, 2002), XXIX Звенигородская конференция по физике плазмы и УТС (Звенигород, 2002), III Международный симпозиум "Контроль и реабилитация окружающей среды" (Томск, 2002), III школа-семинар молодых ученых "Современные проблемы физики и технологии", (Томск, 2002), I всероссийская конференция "Физика и химия высокоэнергетических систем" (Томск, 2005).

Основные результаты работы опубликованы в 11 печатных трудах, включая 5 статей в рецензируемых научных журналах.

**Личный вклад диссертанта.** В диссертации использованы результаты, в получении которых автору принадлежит определяющая роль. Опубликованные работы написаны либо лично автором, либо в соавторстве. В совместных работах диссертант принимал участие в постановке задач, экспериментах, в расчетах, объяснении и интерпретации результатов. Экспериментальная установка предоставлена Н.С. Сочуговым (Институт сильноточной электроники СО РАН). Образцы осевших аэрозольных частиц получены автором, им же с использованием оптического микроскопа получены цифровые фотографии частиц. Изображения осадка аэрозольных частиц получены на атомно-силовом микроскопе К.В. Оскомовым (Институт сильноточной электроники СО РАН). Расчет функций распределения частиц по радиусу из полученных диссертантом данных оптической диагностики аэрозоля проводили Э.В. Макиенко и Р.Ф. Рахимов (Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск). Все остальные расчеты и теоретический анализ проблемы проведены автором.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем работы составляет 137 страниц, включая 38 рисунков, 10 таблиц, библиографический список из 132 наименований.

### **Краткое содержание работы**

**Во введении** приводится краткое обоснование актуальности темы исследований, сформулированы цель, основные задачи работы, методы исследований, достоверность, научная новизна, научная ценность и практическая значимость полученных результатов. Перечислены выносимые на защиту положения. Дано краткое содержание работы.

**В первой главе** приводится анализ литературных данных о процессах, которые могут влиять на формирование заряженного аэрозоля в газовой сре-

де под воздействием электрического разряда. Показано, что образование аэрозоля в газовом разряде носит сложный, неравновесный характер и происходит в результате нескольких взаимосвязанных процессов. Возникающие в разряде ионы становятся центрами конденсации для молекул пара. Одновременно с образованием зародышей новой фазы происходит рекомбинация ионов. Дальнейшая кинетика аэрозоля зависит от таких процессов, как коагуляция аэрозольных частиц, испарение и/или конденсация, перезарядка, и осаждение на стенках камеры. Присутствие заряда на капле влияет на условия процесса испарения. С одной стороны, над заряженной каплей уменьшается величина давления насыщенного пара. С другой стороны, присутствие свободного заряда может привести к разрыву капли на части, если испаряющаяся капля достигнет размеров, соответствующих пределу устойчивости. В значительной степени на такую кинетику влияют плазмохимические процессы и ионизационное состояние среды. Исследование разработанности данной проблемы в литературных источниках позволило сформулировать основное направление работы.

**Во второй главе** представлены результаты экспериментального исследования параметров нестационарного аэрозоля, образующегося из ненасыщенных паров стирола и *n*-гексана при осуществлении импульсного коронно-стримерного разряда в воздухе или аргоне атмосферного давления.

Для возбуждения коронно-стримерного разряда использовался генератор высоковольтных наносекундных импульсов, разработанный в Отделе импульсной техники ИСЭ СО РАН. Амплитуда выходного напряжения изменяется в пределах 40-140 кВ в зависимости от режима согласования с нагрузкой. Частота повторения импульсов напряжения может принимать значения 33, 50 или 100 Гц. Максимальная мощность генератора — 50 Вт.

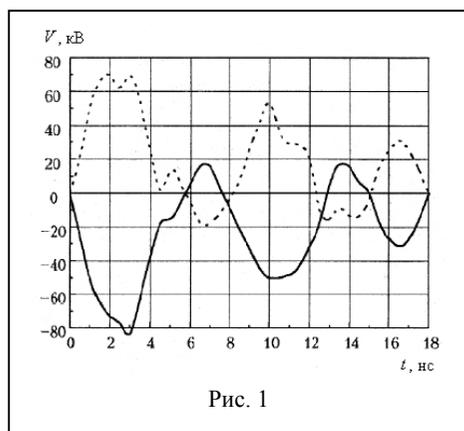


Рис. 1

Оциллограммы положительного и отрицательного импульсов напряжения при частичном рассогласовании приведены на рис. 1. Измерение напряжения проводилось осциллографом С7-10Б через емкостной делитель. Импульс напряжения в этом случае имеет амплитуду около 80 кВ и длительностью по основанию около 5 нс. Относительная погрешность определения амплитуды напряжения и длительности импульса составляет 20% и 5% соответственно. Сопро-тивление коронного разряда меня-

ется от бесконечности в начале импульса до некоторой конечной величины в конце импульса, и полного согласования волнового сопротивления и разряда достичь не удастся. Свидетельством частичного рассогласования волнового сопротивления линии и нагрузки является наличие затухающих колебаний на осциллограммах напряжения на рис. 1.

Энергия в электрическом импульсе определялась интегрированием осциллограммы падающего импульса и составляла 0,03 Дж. Эксперименты проводились при частоте повторения импульсов 100 Гц. Соответственно, средняя вкладываемая в газовую среду мощность равнялась 3 Вт. Относительная погрешность для энергии и средней мощности равна 45%.

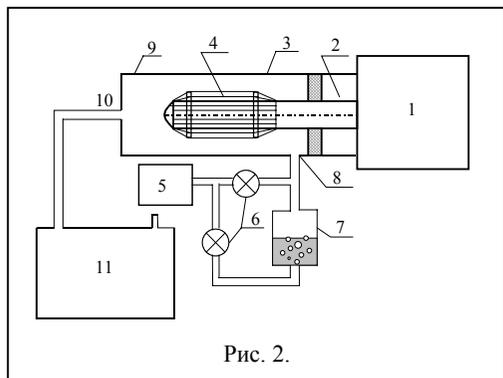


Рис. 2.

Для генерации аэрозоля использовалась электрофизическая установка<sup>15</sup>, разработанная в Лаборатории прикладной электроники ИСЭ СО РАН, но аэрозоль диагностировали в дополнительной аэрозольной камере. Это позволило увеличить время наблюдения параметров аэрозоля на порядки.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Высоковольтный импульс от генератора (1) по коаксиальной линии (2) с волновым сопротивлением 55 Ом подавался на систему электродов, состоящую из заземленного цилиндрического корпуса (3) с внутренним диаметром 110 мм и высоковольтного электрода (4), состоящего из 24 параллельных проволочек длиной 140 мм и диаметром 0,2 мм. Межэлектродное расстояние равнялось 2 см. При подаче напряжения между электродами возбуждается коронно-стримерный разряд. Система прокачки газа состоит из насоса (5), регулировочных вентилей (6) и барботера (7) с жидким углеводородом. Газ носитель, содержащий ненасыщенный пар углеводородной примеси (1-11% от давления насыщения), подавался через входной штуцер (8) в зону разряда объемом 2 л. В зоне разряда инициировался процесс образования аэрозоля. Затем газ поступал в буферную аэрозольную камеру (9). Далее, поток газа проходил через выходной штуцер (10), соединительную трубку и основную аэрозольную камеру (11). Аэрозольная камера (11) имела объем 31 л и была изготовлена из плоского стекла. Объемная скорость прокачки газа составляла 250 л/ч. Расход газа измерялся поплавковым расходомером с погрешностью, не превышающей 10%. При указанных параметрах скорости прокачки газа и мощности генератора удельный энерговклад составил примерно 0,04 Дж/см<sup>3</sup>. Изме-

рение расхода массы углеводорода позволило оценить массовую концентрацию углеводорода в газовой среде  $M_0$  [г/м<sup>3</sup>].

После заполнения аэрозолем камеры (11) вход и выход ее закрывались и генератор отключался. Методом оптической диагностики были измерены изменения с течением времени спектральной зависимости коэффициента аэрозольного ослабления для стирола и *n*-гексана в аргоне и воздухе в диапазоне длин волн 360-750 нм. На основе решения обратной задачи по результатам измеренного коэффициента аэрозольного ослабления была восстановлена эволюция функции распределения частиц по размерам. На рис. 3 представлена динамика объемного распределения по радиусу для аэрозольных частиц, полученных из гексана в аргоновой среде под действием импульсного электрического разряда при  $M_0=3,8$  г/м<sup>3</sup>. Оптическая диагностика показала, что концентрация аэрозольных частиц на начальном этапе была около  $10^7$  см<sup>-3</sup>, среднекубический радиус частиц лежал в диапазоне 100-300 нм, а форма спектра размеров была одномодальной или близкая к одномодальной. В течение нескольких часов функция распределения аэрозольных частиц по размерам приобретала бимодальную структуру, а граница спектра размеров сдвигалась в микрометровый диапазон. Эксперименты показали, что максимальные значения массовой концентрации  $M_V$  получены для стиролового аэрозоля в аргоне ( $M_V = 0,27$  г/м<sup>3</sup>) и аэрозоля из гексана в воздухе ( $M_V = 0,57$  г/м<sup>3</sup>). При увеличении начальной концентрации пара *n*-гексана в аргоне, массовая концентрация аэрозоля уменьшается.

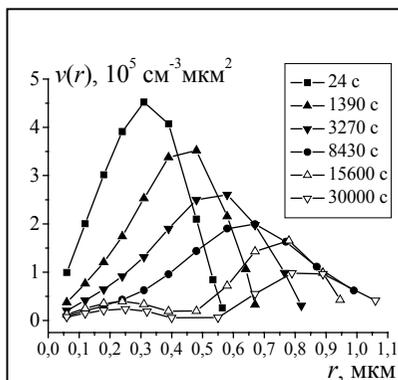


Рис. 3.

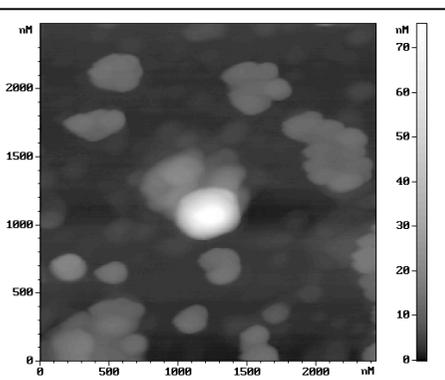


Рис. 4.

Диагностика размеров частиц из стирола, полученных в аргоновой среде, на атомно-силовом и оптическом микроскопах согласуется с данными оптической диагностики: на начальном этапе большинство аэрозольных частиц имеют радиусы сотни нанометров, на конечном — микрометры. На рис. 4 представлены полученные на атомно-силовом микроскопе

NT-MDT Solver P47 изображения аэрозольных частиц, выдутых из аэрозольной камеры на предметное стекло через 5 минут после выключения генератора при  $M_0 = 1,5 \text{ г/м}^3$ .

Показано, что для выяснения механизма образования аэрозоля из ненасыщенных паров и его аномально медленного испарения необходим теоретический анализ процесса испарения заряженной капли в условиях, близких к экспериментальным.

**В третьей главе** рассматривается модель процесса испарения единичной атмосферической капли в диффузионном и свободномолекулярном режимах в газе атмосферного давления. В модели принимается во внимание понижение температуры капли и упругости пара вблизи ее поверхности при произвольных значениях коэффициентов конденсации  $\alpha_c$  и поверхностного натяжения  $\sigma$ . Получены общие аналитические выражения для времени полного испарения капли в зависимости от ее начального радиуса. Применимость модели испарения капли рассматривалась на примере воды, ртути и *n*-гексана. Модель позволяет оценить значения коэффициента конденсации, исходя из экспериментальных зависимостей интегрального времени испарения капли от ее начального радиуса. Показано, что наблюдаемую в представленных в главе 2 экспериментах аномально низкую скорость испарения аэрозольных частиц можно качественно объяснить понижением коэффициента конденсации. Известно, что даже малые количества (проценты) нелетучей или поверхностно-активной примеси к жидкости капли могут понижать коэффициент конденсации на порядки.

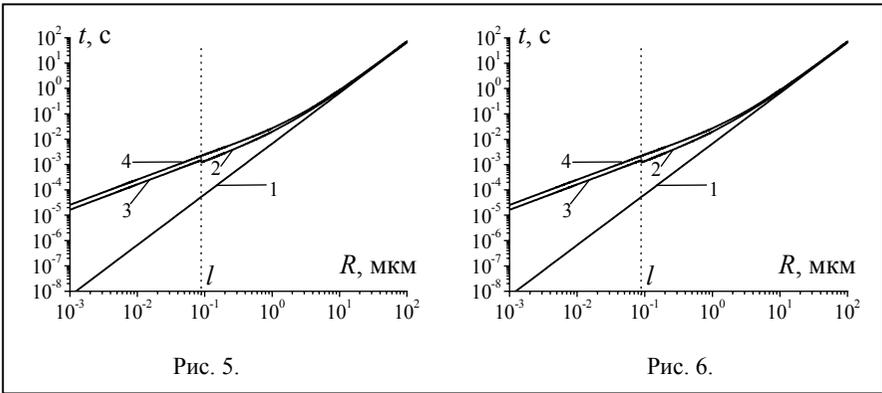


Рис. 5.

Рис. 6.

Увеличение времени испарения при уменьшении коэффициента конденсации иллюстрируют рис. 5 и 6, где представлено время  $t$  полного испарения капли воды в зависимости от радиуса  $R$  для относительной влажности 50%. На рис. 5 представлены графики для  $\alpha_c = 0,04$ , что соответствует чистой воде. На рис. 6 представлены кривые, рассчитанные с заниженным  $\alpha_c = 0,001$ . Рас-

чет кривой 1 проводился по классической формуле Максвелла. Кривые 2 и 3 рассчитывались, соответственно, по полученным в данной работе формулам для  $R > l$  (диффузионный режим) и для малых капель с  $R < l$ , где  $l$  — длина свободного пробега молекул пара. При расчете кривой 2 по общей формуле для времени испарения принималось  $\sigma = 0$ . Кривая 4 представляет кинетический расчет без учета поверхностного натяжения<sup>19</sup>. Видно, что время испарения капель линейно зависит от начального радиуса вплоть до радиуса  $r_0 \approx 4l/3\alpha_c$ . Из сравнения рис. 5 и 6 заметно, что время испарения капель для низкого коэффициента конденсации при  $R < r_0$  может быть больше на порядки, чем время для чистых веществ, и на 2–4 порядка превышает время жизни, вытекающее из теории Максвелла. Также видно, что полученные в данной работе формулы имеют хорошее согласие с кинетическим расчетом.

Образованные в газовом разряде аэрозольные частицы имеют электрический заряд. В этой связи, предложена модель испарения многократно заряженной жидкой капли. Модель позволяет самосогласованно учесть основные

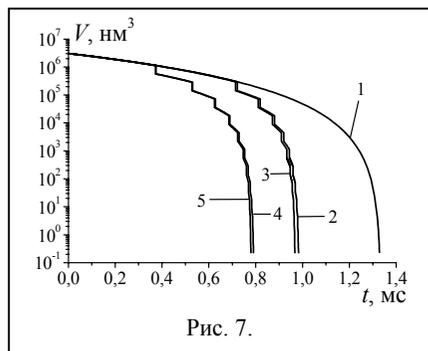


Рис. 7.

факторы, влияющие на процесс испарения заряженной капли: влияние кривизны поверхности и заряда капли на давление насыщенного пара, многократный разрыв капель при испарении согласно критерию устойчивости Релея. Показано, что капли с единичным зарядом при достижении равновесного радиуса не испаряются даже в ненасыщенном паре. Получена аналитическая формула, позволяющая оценить такой равновесный радиус для

ненасыщенного пара. Получены аналитические зависимости, позволяющие рассчитать интегральное время жизни заряженной капли с учетом ее распада на более мелкие капли.

Выражения для времени испарения заряженной капли могут также применяться для оценок времени заряженного аэрозоля, полученного электрогидродинамическим диспергированием. На рис. 7 представлена динамика уменьшения объема капли воды при относительной влажности 50% для различного количества элементарных зарядов  $Z$ : 1 —  $Z = 0$ ; 2 и 3 —  $Z = 1024$ ; 4 и 5 —  $Z = 2048$ . Такие значения  $Z$  ( $\leq 60\%$  от критерия Релея) типичны для электрогидродинамического аэрозоля. При расчете кривых 3 и 5 учитывалось влияние заряда и поверхностного натяжения на давление насыщенных паров,

<sup>19</sup> Ивченко И.Н., Мурадян С.М. Об испарении сферических капель в бинарной газовой смеси при произвольных числах Кнудсена // Изв. АН СССР. Сер. МЖГ. 1982. № 1. С. 112–118.

а при расчете кривых 2 и 4 изменения давления насыщения не учитывались. Из рис. 7 видно, что время испарения заряженных капель заметно меньше времени испарения незаряженных капель.

Разрывом заряженных капель при испарении можно объяснить наличие моды мелких капель в спектре размеров частиц, которая экспериментально наблюдалась на последних этапах эволюции неравновесного аэрозоля в релаксирующей плазме.

**Четвертая глава** посвящена теоретическому расчету скорости ионизации бинарной газовой смеси. Необходимость такого расчета связана с тем, что формирование зародышей конденсированной фазы в газовой среде определяется процессами рождения и гибели заряженных частиц в электрическом разряде.

На основе приближенной модели столкновений электронов с молекулами получены аналитические формулы для количественной оценки константы ударной ионизации смеси аргона с этаном или *n*-гексаном.

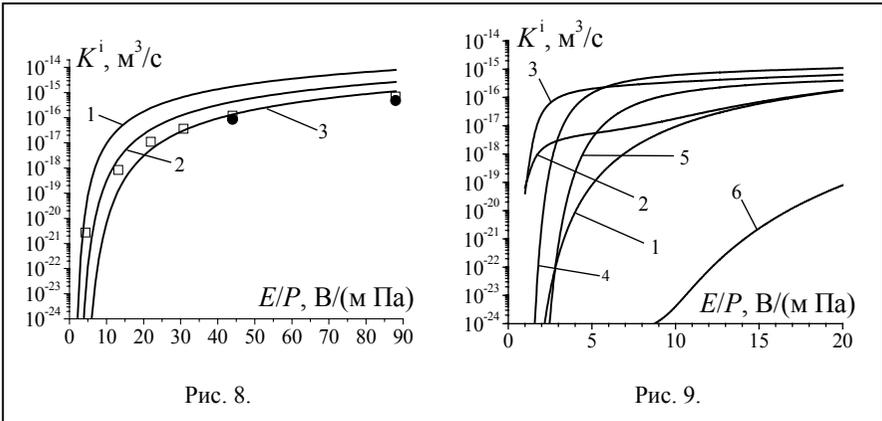


Рис. 8.

Рис. 9.

На рис. 8 представлены зависимости константы ионизации для чистого аргона от отношения  $E/P$  при разных  $\sigma_{01}$ : кривая 1 —  $\sigma_{01}=1,8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ , 2 —  $\sigma_{01}=5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ , 3 —  $\sigma_{01}=10^{-18} \text{ м}^2$ . Здесь  $E$  — модуль напряженности электрического поля,  $P$  — давление газа,  $\sigma_{01} = \text{const}$  — максимум зависимости транспортного сечения от энергии электрона. Экспериментальные данные, взятые из литературных источников, обозначены точками. Видно, что изменение всего одного параметра модели  $\sigma_{01}$  приводит к согласию по порядку величины теоретической зависимости  $K^i(E/P)$  с экспериментальными данными в широком диапазоне напряженности поля.

Константа ионизации смеси немонотонно изменяется по мере увеличения в аргоне относительного содержания примеси  $N$ . Это иллюстрирует рис. 9, где представлены зависимости константы ионизации для смеси аргона

и гексана от отношения  $E/P$  для разных  $N$ : 1 —  $N \rightarrow 0$  (чистый аргон); 2 —  $N = 0,001$ ; 3 —  $N = 0,1$ ; 4 —  $N = 0,5$ ; 5 —  $N = 0,9$ ; 6 —  $N \rightarrow 1$  (чистый гексан).

К немонотонной зависимости  $K^1$  от  $N$  приводит влияние двух факторов: изменения средней энергии электронов и трансформации функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ). При малых добавках этана в аргон ФРЭЭ не изменится значительно, но порог ионизации гексана меньше, чем порог ионизации аргона. И частота актов ионизации возрастет за счет ионизации молекул гексана, что приводит к увеличению константы ионизации смеси. При малом отношении  $E/P$  константа ионизации увеличивается на порядки, что видно из сравнения кривых 2, 3 и 1 на рис. 9. По мере увеличения содержания гексана средняя энергия электронов уменьшается. И хотя количество легко ионизируемых атомов примеси возрастет, концентрация электронов, способных их ионизовать снизится. Это приведет тому, что, достигнув при некотором значении  $N$  максимального значения, константа ионизации при дальнейшем увеличении  $N$  будет уменьшаться (кривые 4 и 5) пока не достигнет константы ионизации для чистого гексана (кривая 6).

Предложенная модель процесса ударной ионизации молекул газа электронами позволяет качественно объяснить отмеченную в главе 2 экспериментальную зависимость: при увеличении начальной концентрации пара  $n$ -гексана в аргоне, массовая концентрация аэрозоля, образованного в коронно-стримерном разряде, уменьшается. Концентрации ионов аргона и гексана немонотонно зависят от процентного содержания гексана. При малых примесях гексана, чем больше его молекул в смеси, тем больше их ионизируется, и участие ионов гексана в процессе зародышеобразования может быть затруднено в результате их электростатического рассеяния.

Заключительная **пятая глава** посвящена обобщению полученных экспериментальных данных и их теоретического анализа для построения непротиворечивой схемы кинетики формирования аэрозоля из ненасыщенных паров углеводородов в газовой среде атмосферного давления при воздействии на нее высоковольтным газовым разрядом наносекундной длительности.

Оценки концентрации ионов  $n_i$ , способных стать центрами конденсации, сделаны исходя из вкладываемой электрическим разрядом в газовую среду энергии. В аргоновой среде  $n_i$  имеет порядок  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , а в воздушной среде  $n_i$  порядка  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Начальный радиус зародышей жидкой фазы стирола или  $n$ -гексана оценен по полученной в главе 3 формуле для равновесного радиуса заряженной капли и примерно равен 0,45 нм. Показано, что рекомбинация ионов за время образования зародыша уменьшает концентрацию центров конденсации менее чем на 80%. Уход аэрозольных частиц на стенки буферной аэрозольной камеры и проводящей аэрозоль трубки, приводит к уменьшению концентрации аэрозоля не более чем на 10%.

Показано, что именно характеристики генератора высоковольтных наносекундных импульсов позволяют достичь условий, необходимых для образования и роста неравновесных аэрозольных частиц в коронно-стримерном разряде. Благодаря большой амплитуде импульса напряжения и его короткой длительности, в газовой среде атмосферного давления удастся обеспечить достаточно высокую и однородную по объему начальную концентрацию ионов. Малая величина среднего энерговклада обеспечивает низкую эффективность плазмохимической трансформации углеводорода в аргоновой среде, и аэрозоль остается неравновесным. В газоразрядной плазме возможны реакции разложения, окисления и полимеризации углеводородов. Такие реакции происходят при участии свободных радикалов. Энергетические затраты на образование конечных продуктов составляют десятки эВ на молекулу. В нашем случае, удельный энерговклад  $0,04 \text{ Дж/см}^3$ , и, при концентрации молекул  $2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , на одну молекулу приходится всего около  $0,01 \text{ эВ}$ . Поэтому, большая часть углеводорода в аргоновой среде не должна подвергнуться химическим изменениям.

Низкую скорость испарения аэрозоля в химически нейтральной аргоновой среде в экспериментах можно объяснить частичной полимеризацией углеводородов в результате плазмохимических реакций, что можно учитывать понижением коэффициента конденсации. В свою очередь расчеты показывают, что аэрозоль из гексана может иметь такую аномально низкую скорость испарения при значении коэффициента конденсации порядка  $10^{-9} - 10^{-10}$ .

В предположении, что начальная концентрация аэрозоля примерно равна концентрации ионов на момент образования зародышей жидкой фазы сделаны оценки для параметров аэрозоля. Показано, что основным процессом роста размеров частиц является коагуляция. В случае со стироловым аэрозолем в аргоне для зависимости радиуса частицы  $R$  от времени  $t$  предложена простая формула:

$$R \approx R_c (1 + Kn_t)^{1/3}$$

где  $R_c$  — равновесный радиус зародышевой капли,  $K$  — константа коагуляции. Для стиролового аэрозоля в аргоновой среде теоретические оценки концентрации и радиуса частиц по порядку величины согласуются с экспериментальными данными.

**В заключении** сформулированы основные выводы:

1. При воздействии коронно-стримерным электрическим разрядом на аргоновую или воздушную среду, содержащую ненасыщенный пар углеводорода (стирола или  $n$ -гексана), образуется неравновесный аэрозоль. Время жизни такого аэрозоля составляет несколько часов, а радиусы аэрозольных частиц могут достигать микрометрового диапазона.
2. Обнаружено, что при генерации аэрозоля в коронно-стримерном разряде массовая концентрация аэрозоля из  $n$ -гексана в аргоне уменьшается с ростом начальной концентрации пара.

3. Исследования образцов аэрозольных частиц из стирола, полученных в аргонной среде, на атомно-силовом и оптическом микроскопах выявили: частицы с радиусами меньше 0,5 мкм являются агломератами из капелек с радиусом порядка 0,1 мкм, а более крупные капли представляют собой цельные капельки вещества. Агломерированный вид капель свидетельствует о том, что рост частиц определяется коагуляцией.
4. Разработана теория испарения единичной сферической капли в газовой среде, учитывающая основные особенности процесса. В рамках данной теории получены аналитические зависимости от начального радиуса для относительной упругости пара вблизи испаряющейся капли, ее температуры и времени полного испарения. Эти выражения дают корректные оценки в свободномолекулярном, диффузионном и промежуточном режимах испарения. Показано, что в связи с неизбежным делением в процессе своего испарения, наличие многократного заряда на капле приводит к более быстрому ее исчезновению.
5. Предложенная модель процесса ударной ионизации электронами молекул бинарной газовой смеси позволяет аналитически описать немонотонное изменение зависимости константы ионизации от напряженности электрического поля с увеличением процентного содержания легко ионизируемой примеси в аргоне. Эта модель позволяет качественно объяснить уменьшение массовой концентрации аэрозоля при увеличении начальной концентрации пара *n*-гексана в аргоне.
6. Показано, что характеристики генератора высоковольтных наносекундных импульсов позволяют достичь условий, необходимых для образования и роста неравновесных аэрозольных частиц в коронно-стримерном разряде. Благодаря большой амплитуде импульса напряжения и его короткой длительности, в газовой среде атмосферного давления удастся обеспечить достаточно высокую и однородную по объему начальную концентрацию заряженных частиц. Малая величина среднего энерговклада обеспечивает низкую эффективность плазмохимической трансформации углеводорода в аргонной среде, и аэрозоль остается термодинамически неравновесным.
7. Аномально низкую скорость испарения аэрозоля в экспериментах можно объяснить лишь сильным понижением скорости испарения молекул с поверхности. Это имеет место, например, при образовании даже малого количества нелетучей или поверхностно-активной примеси в результате протекания плазмохимических реакций. В случае с аэрозолем из *n*-гексана, образованным в инертной аргонной среде, влияние плазмохимических процессов на испарение капель можно учесть понижением коэффициента конденсации.

### Список публикаций по теме диссертации

1. Козырев А.В., Ситников А.Г., Сочугов Н.С. Эволюция параметров неравновесного аэрозоля в плазме коронно-стримерного разряда // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 11. С. 58-64.
2. Козырев А.В., Ситников А.Г. Испарение сферической капли в газе среднего давления // УФН. 2001. Т. 171. № 7. С. 765-774.
3. Козырев А.В., Ситников А.Г. Испарение заряженных капель // Изв. вузов. Физика. 2003. Т. 46. № 7. С. 10-17.
4. Козырев А.В., Ситников А.Г. Испарение малых сферических капель в газе // Изв. вузов. Физика. 2004. Т. 47. № 3. С. 66-73.
5. Козырев А.В., Ситников А.Г. Расчет скорости ударной ионизации смеси аргона с углеводородом в слабоионизованной плазме объемного разряда // Изв. вузов. Физика. 2005. Т. 48. № 1. С. 81-87.
6. Козырев А.В., Ситников А.Г. Генерация аэрозоля из ненасыщенных паров в коронно-стримерном разряде // Тезисы докладов XXIX Звенигородской конференции по физике плазмы и УТС (25 февраля - 1 марта 2002 г.). М.: Научный совет РАН по физике плазмы. С. 225.
7. Козырев А.В., Ситников А.Г. Очистка газов от органических примесей малых концентраций с помощью коронно-стримерного разряда // Материалы докладов III Международного симпозиума "Контроль и реабилитация окружающей среды" (10-12 июля 2002 г., г. Томск), С. 185-186.
8. Ситников А.Г. Процесс каскадного испарения заряженной капли // III школа-семинар молодых ученых "Современные проблемы физики и технологии" (30 января — 1 февраля 2002 г., г. Томск). Томск: СФТИ, С. 151-153.
9. Козырев А.В., Ситников А.Г., Макиенко Э.В., Рахимов Р.Ф. Стимулированное образование аэрозоля в коронно-стримерном разряде // Тезисы докладов XI конференции по физике газового разряда "ФГР-XI". Часть 1. Рязань, 2002. С. 45-47.
10. Козырев А.В., Ситников А.Г. Формирование неравновесного аэрозоля в плазме коронно-стримерного разряда // Сборник научных трудов VI международной конференции "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем". М.: МИФИ, 2003. С. 91-95.
11. Ситников А.Г. Генерация неравновесного аэрозоля в коронно-стримерном разряде // Сборник материалов I всероссийской конференции "Физика и химия высокоэнергетических систем" (Томск, 26 - 29 апреля 2005). Томск: ТГУ, С. 337-338.