

**В. И. Вишняков***Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова***Агломерация частиц дыма в термической плазме**

Рассмотрены условия взаимодействия частиц конденсированной фазы в плазме продуктов сгорания атмосферного давления. Показано, что стремление частиц конденсированной фазы к агломерации соответствует уменьшению свободной энергии плазмы. Предложен механизм дальнего взаимодействия конденсированных частиц в условиях сильной экранировки, основанный на неоднородной ионизации плазмы.

**1. Введение**

Плазма продуктов сгорания или низкотемпературная плазма с конденсированной дисперсной фазой относится к числу объектов, получивших название пылевая термическая плазма или дымовая плазма. Такая плазма состоит из частично ионизированного газа, содержащего в себе полидисперсные частицы, и является одним из наиболее сложных вариантов пылевой плазмы. Это обусловлено многообразием неравновесных процессов, протекающих в такой плазме, например, химические реакции в газовой фазе и на поверхности частиц, испарение и конденсация. Интенсивное межфазное взаимодействие приводит к возникновению заряда частиц и, соответственно заряда газовой фазы. Эксперименты [1] показывают, что частицы в плазме не располагаются равномерно, а имеют тенденцию к группированию и агломерации. В качестве примера на рис.1 приведены микрофотографии отобранных в плазме проб. Данная плазма является продуктами сгорания смешанного топлива с внутренним окислителем. Составы содержат 3% перхлората калия, что обеспечивает концентрацию присадки  $6 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ . Кроме того, составы содержат примесь мелкодисперсных частиц кремния в таком количестве, что в продуктах сгорания их концентрация составляет  $n_p = 5 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-3}$  — рис.1а и  $n_p = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-3}$  — рис.1б.

Существующие модели взаимодействия частиц в плазме [2, 3] не могут полностью объяснить агломерацию частиц одного сорта, которые несут одинаковый заряд.

Поэтому, в настоящей работе мы покажем, что агломерация является результатом стремления плазмы к минимизации свободной энергии и попытаемся определить силы, позволяющие взаимодействовать конденсированным частицам на расстояниях, во много раз превышающих длину дебаевского экранирования.

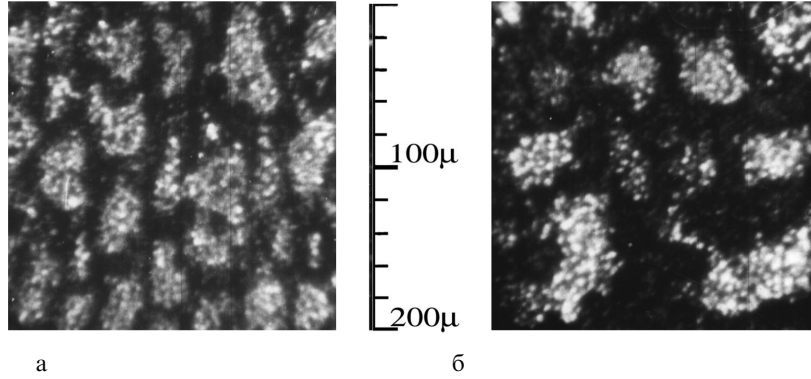


Рис. 1. Микрофотографии проб

## 2. Длина электростатического взаимодействия частиц дыма в плазме

Рассмотрим плазму, состоящую из не ионизируемого буферного газа и ионизируемых атомов одного сорта, ионов и электронов, и содержащую монодисперсные сферические частицы радиуса  $r_p$ . Частицы в плазме сильно экранированы. Плазма продуктов сгорания атмосферного давления существенно столкновительна, поэтому распределение потенциала  $\Phi(r)$  в окрестности частицы описывается нелинейным уравнением Пуассона — Больцмана:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho(r) = \frac{e}{\epsilon_0} \left( n_e^* \exp \frac{e\phi}{kT} - n_i^* \exp \frac{-e\phi}{kT} \right), \quad (1)$$

где  $n_e^*$  и  $n_i^*$  концентрации электронов и ионов в области некоторого нулевого значения потенциала, что не обязательно реализуется в данном объеме плазмы.

Уравнение (1) имеет тривиальное решение ( $\nabla^2 \phi = 0$ ) при некотором значении потенциала:

$$\phi_0 = \frac{kT}{2e} \ln \frac{n_i^*}{n_e^*} \quad (2)$$

и любая из двух замен  $\phi(r) = \phi_0 \pm \varphi(r)$  приводит уравнение (1) к виду:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} \right] = \frac{2en_q}{\epsilon_0} \sinh \frac{e\varphi(r)}{kT} \quad (3)$$

где  $n_q = \sqrt{n_e n_i}$  — квазиравновесная концентрация носителей заряда [4],  $\varphi(r)$  — потенциал, отсчитываемый от потенциала плазмы  $\varphi_0 \equiv \varphi_{pl}$ . При этом измеряемый потенциал представляет собой сумму  $\phi = \varphi_{pl} + \varphi(r)$ .

Уравнение (3) легко приводится к безразмерному виду с помощью множителя автомодельности, который принято называть длиной экранирования Дебая

$$D^2 = \epsilon_0 kT / 2e^2 n_q, \quad (4)$$

при замене переменных  $U(r) = e\phi(r) / kT$ ,  $x = r / D$ :

$$U'' + \frac{2}{x}U' = \sinh(U) \quad (5)$$

Детальное исследование [5] этого уравнения позволило найти асимптотики всех решений, представленные на рис.2. Отсюда видно, что при неизменном значении потенциала на поверхности зерна, напряженность поля у поверхности уменьшается с увеличением радиуса зерна. То есть мелкие зерна экранируются на более коротких дистанциях.

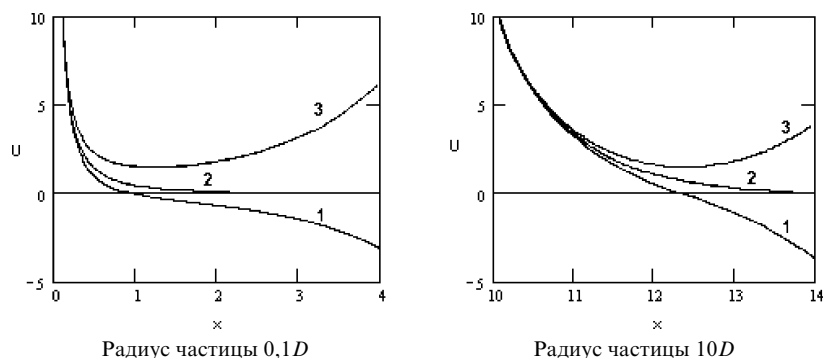


Рис. 2. Решения уравнения (5)

Отсюда видно, что при неизменном значении потенциала на поверхности зерна, напряженность поля у поверхности уменьшается с увеличением радиуса зерна. То есть мелкие зерна экранируются на более коротких дистанциях.

Нас интересует, насколько далеко от поверхности частицы может распространяться поле, то есть, на каком расстоянии существует электрическое взаимодействие между частицами. Поэтому ограничимся только случаем наиболее слабой экранировки, когда радиус частицы настолько велик, что

поверхность можно считать плоской. Тогда в уравнении (5) можно пренебречь членом  $2U'/x$ , а само уравнение можно привести к интегралу

$$\int \frac{dU}{2\sqrt{\sinh^2(U/2) + \delta}} = \mp x \quad (6)$$

Решения такого уравнения представимы в эллиптических функциях Якоби. Это периодические функции с периодом  $4K$ , где  $K$  — полный эллиптический интеграл I рода

$$K(m) = \int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-mt^2)}}, \quad (7)$$

где  $m = 1 - \delta$  для  $\delta > 0$  и  $m = 1/(1 - \delta)$  для  $\delta < 0$ .

Это означает, что на расстоянии  $2K$  функция, описывающая распределение потенциала изменяется от одного бесконечно большого значения потенциала до другого бесконечно большого значения потенциала, то есть толщина слоя плазмы  $L$  ограничена соотношением

$$L/D < 2K \quad (8)$$

Условия существования плазмы предполагают, что размеры слоя плазмы много больше длины экранирования, чему соответствует  $K \gg 1$ . Из свойств интеграла (7) следует, что большим значениям  $K$  соответствует значение параметра  $m = 1$ . Например, значению  $K = 4$  соответствует значение  $m = 0.995$  откуда следует  $\delta = \pm 0.005$ .

Следовательно, если расстояние между частицами больше  $8D$ , величиной  $\delta$  в уравнении (6) можно пренебречь, и распределение потенциала соответствует случаю полубесконечной плазмы. Это означает, что электрическое поле ни при каких обстоятельствах не распространяется за пределы четырех дебаевских радиусов от поверхности частицы. В реальной плазме среднее расстояние между частицами много больше длины экранирования, поэтому взаимодействие частиц друг с другом на дальних расстояниях не может иметь электрическую природу.

### 3. Свободная энергия дымовой плазмы

Из вышеизложенного следует, что одна дымовая частица вносит в плазму возмущение с максимальным характерным радиусом  $r_p + 4D$ . Тогда все свободные дымовые частицы вносят в плазму суммарное возмущение объемом

$$V_p = \frac{4}{3} \pi (r_p + 4D)^3 N_p. \quad (9)$$

где  $N_p$  — общее количество частиц, коэффициентом плотности упаковки  $\pi/\sqrt{18}$  мы пренебрегаем.

Когда частицы объединяются в агломерат, электрические возмущения, генерируемые каждой частицей, сосредоточены внутри агломерата. Плазму возмущает только потенциал внешнего слоя агломерата (рис.3). Поэтому характерный объем возмущения агломерата равен:

$$V_{ag}(x) = \frac{4}{3}\pi[(r_p + x)N_p^{1/3} + 4D]^3 \quad (10)$$

где  $x$  — половина расстояния между поверхностями частиц.

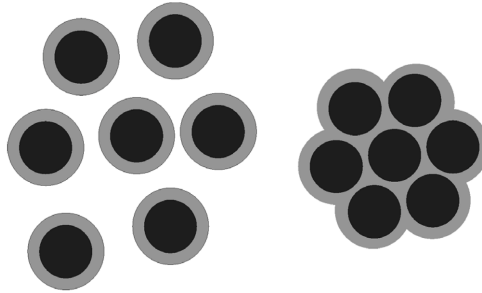


Рис. 3. Возмущения, вносимые частицами в плазму

Из выражений (9) и (10) видно, что когда  $x < 4D$ , возмущение, вносимое агломератом меньше, чем возмущение, вносимое свободными частицами.

Свободная энергия Гельмгольца плазмы зависит от общего объема возмущений, вносимых частицами. Количество возможных состояний электронов и ионов плазмы тем больше, чем меньше вносимые частицами возмущения. Если частицы сближаются на расстояние, меньшее  $4D$ , суммарный объем возмущений уменьшается, соответственно уменьшается свободная энергия плазмы.

В приближении идеального газа свободная энергия компонент газовой фазы плазмы равна [6]:

$$F_j = -N_j kT \left( 1 + \ln \frac{V}{N_j V_{Qj}} \right), \quad (11)$$

где  $N_j$  — количество частиц вида  $j$  ( $j$  равно  $e$  — для электронов,  $i$  — для ионов, и  $a$  — для атомов присадки),  $V$  — объем системы,  $V_{Qj} = (2\pi\hbar^2 / m_j k_B T)^{3/2}$  — квантовый объем компоненты  $j$ .

Мы можем пренебречь вкладом электронов в общую свободную энергию. Когда дымовые частицы собраны в агломерате, невозмущенная плазма занимает объем  $V - V_{ag}(x)$ . Тогда зависимость свободной энергии газовой фазы плазмы от объема возмущений можно представить в виде

$$F_{pl}(x) = -N_{ia} kT \left[ 1 + \ln \frac{V - V_{ag}(x)}{N_{ia} V_{Qa}} \right] \cong F_{pl}^0 + N_{ia} kT \frac{V_{ag}(x)}{V} \quad (12)$$

где  $F_{pl}^0$  — свободная энергия плазмы, занимающей объем  $V$  и не содержащей частиц дыма (11),  $N_{ia}$  — количество ионов и атомов присадки. Также мы приняли во внимание, что  $V \gg V_{ag}$ . Электронным вкладом в общую свободную энергию мы пренебрегаем.

Нас интересует только переменная составляющая свободной энергии, поэтому перепишем (12) в виде:

$$\Delta F_{pl}(x) = -N_{ia} kT \ln \frac{V - V_{ag}(x)}{V} \cong N_{ia} kT \left( \frac{V_{ag}(x)}{V} \right), \quad (13)$$

Свободная энергия подсистемы частиц зависит не только от занимаемого ими объема, но и от взаимодействия частиц между собой  $U(x)$ . На расстояниях больших  $8D$  частицы не взаимодействуют между собой. Это равносильно тому, что они распределены равномерно по всему объему  $V$ . Таким образом:

$$\Delta F_p(x) = -N_p kT \ln \frac{\frac{4}{3}\pi(r_p + x)^3}{V} + N_p U(x). \quad (14)$$

где  $N_p$  — количество частиц.

Энергия взаимодействия частиц в агломерате определяется работой электрических сил, которая необходима для перемещения частиц из некоторой существующей конфигурации на расстояние  $4D$ . Компьютерное моделирование показывает, что достаточно учесть влияние 12 ближайших соседей:

$$U(x) \cong 12Q_p \varphi_p \frac{r_p}{r_p + x} \exp \frac{-x}{D}$$

где  $Q_p$  — заряд частиц.

Результирующая зависимость свободной энергии от расстояния между частицами есть сумма (13) и (14).

$$\Delta F \cong N_{ia} kT \left( \frac{V_{ag}(x)}{V} \right) - N_p kT \ln \frac{\frac{4}{3} \pi (r_p + x)^3}{V} + N_p 12 Q_p \phi_p \frac{r_p}{r_p + x} \exp \frac{-x}{D} \quad (15)$$

На рис.4 представлена зависимость свободной энергии от расстояния между частицами для плазмы со следующими параметрами: общая концентрация ионов и атомов  $N_{ia} = 10^{21} \text{ м}^{-3}$ ; концентрация частиц  $n_p = 10^{12} \text{ м}^{-3}$ ; радиус частиц  $r_p = 1 \mu\text{м}$ ; температура  $T = 2300 \text{ К}$  ( $0.2 \text{ эВ}$ ); потенциал ионизации атомов  $I = 4.3 \text{ эВ}$ ; работа выхода электрона из частицы  $W = 3.4 \text{ эВ}$ .

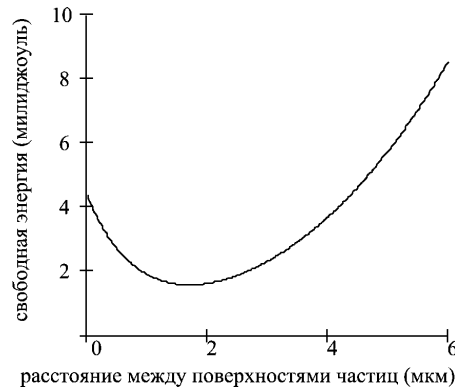


Рис. 4. Зависимость свободной энергии, рассчитанной по формуле (15) от расстояния между поверхностями частиц.

Из графика следует, что расстояние между поверхностями частиц около 2 мкм соответствует равновесию системы.

Таким образом, стремление частиц к агломерации соответствует стремлению пылевой плазмы к состоянию равновесия. Отметим, что незаряженные частицы в плазме вероятно, будут распределены равномерно, так как они не вносят в плазму возмущений, превышающих их размер.

#### 4. Дальнее взаимодействие между частицами дыма

Межфазное взаимодействие в плазме продуктов сгорания приводит к смещению ионизационного равновесия, которое описывается параметром неравновесности  $\Psi$ , определяющим отклонение степени ионизации от формулы Саха [1].

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = K_s \exp \frac{\Psi}{kT}, \quad (16)$$

где  $K_S = 2 \frac{g_i}{g_a} \left( \frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \frac{-I}{kT}$  — константа Саха,  $g_i$ ,  $g_a$  — статистический вес ионов и атомов,  $I$  — потенциал ионизации.

Параметр неравновесности линейно связан с потенциалом плазмы [7]:  $\Psi = -e\phi_{pl}$ . Величина параметра неравновесности определяется свойствами поверхности частиц дыма и характером межфазного обмена. Плазма продуктов сгорания обычно содержит полидисперсную конденсированную фазу, которая состоит из частиц разного химического состава с разной работой выхода. Тогда равновесию на границе раздела фаз частиц разного сорта соответствуют различные значения потенциала плазмы и параметра неравновесности  $\Psi$ . Отсюда следует, что потенциал плазмы не может быть одинаковым для всего объема плазмы, кроме случая монодисперсного распределения частиц одного сорта.

Обратимся к уравнению Пуассона (1). Заметим, что всеми свойствами тривиального решения обладает любое решение уравнения Лапласа  $\nabla^2 \phi = 0$  и все решения уравнения (1) будут симметричны относительно функции вида

$$\phi_{pl}(r) = a/r + b. \quad (17)$$

Аналогично может изменяться и параметр неравновесности, а следовательно и квазиравновозмущенная концентрация. Это означает, что ионизационное возмущение, вносимое в плазму частицей, не распространяется на всю плазму, а затухает по гиперболическому закону. Частицы каждого сорта вносят в плазму свои возмущения, которые затухают по мере удаления от частиц и образуют некоторые усредненные значения потенциала плазмы, параметра неравновесности и квазиравновозмущенной концентрации.

Термодинамические силы, возникающие в результате существования градиента параметра неравновесности не подвержены экранировке, поэтому обладают достаточным дальним действием для обеспечения взаимодействия частиц друг с другом.

Рассмотрим перенос импульса на единицу площади  $\Delta S$  частицы. Суммарный импульс определяется импульсами электронов, ионов и атомов. Импульсом, переносимым электронами можно пренебречь. Тогда остается

$$p_i = -\frac{1}{3} \lambda_i \bar{C}_i m_i \nabla(n_i v_i) \Delta S \Delta t, \quad p_a = -\frac{1}{3} \lambda_a \bar{C}_a m_a \nabla(n_a v_a) \Delta S \Delta t, \quad (18)$$

где  $\lambda$  — длина свободного пробега,  $\bar{C}_j = \sqrt{8kT/\pi m_j}$  — тепловая скорость,  $v$  — скорость компоненты в направлении, нормальном к поверхности частицы.

Учтем, что скорость атомов определяется только тепловой скоростью

$v_a = \bar{C}_a$ , тогда, как ионы обладают кроме тепловой скорости, еще и дрейфовой скоростью в поле частицы  $v_i = \bar{C}_i + v_E$ , при этом для ионов и атомов можно положить равными массу  $m_i \cong m_a$ , , тепловую скорость  $\bar{C}_i \cong \bar{C}_a$  и длину свободного пробега  $\lambda_i \cong \lambda_a$ . Концентрации атомов и ионов присадки удовлетворяют соотношению  $n_i + n_a = N_A = Const$ .

Тогда из (18) получим:

$$p = p_i + p_a = -\frac{1}{3}\lambda\bar{C}m\nabla(n_i v_E)\Delta S\Delta t \quad (19)$$

Неравновесная концентрация ионов в слое пространственного заряда частицы определяется выражением [4]:

$$n_i = n_q \exp \frac{-e\varphi}{kT} = n_0 \exp \frac{\psi/2 - e\varphi}{kT}, \quad (20)$$

где  $n_0$  — невозмущенная концентрация, определяемая по уравнению Саха.

Выразим дрейфовую и тепловую скорости через время жизни иона (атома):  $v_E = e \frac{\tau}{m} E$ ,  $\bar{C} = \frac{\lambda}{\tau}$ .

Тогда из (19) и (20) получим для поверхностной плотности силы, действующей на дымовую частицу в результате столкновений с ионами и атомами:

$$f = -\frac{1}{3}\lambda^2 n_i e \left[ \nabla E_s + \frac{e}{kT} E_s^2 + \frac{1}{2kT} E_s \nabla \psi \right] \quad (21)$$

Сила, действующая на частицу, определяется суммированием по поверхности плотности силы (21). При этом, если расстояние между частицами превышает  $8D$ , то электрическое поле возбуждается только данной частицей и является, поэтому, радиально симметричным. Следовательно, в выражении для силы остается

$$F = -\frac{\lambda^2 e n_0 E_s \exp(-e\varphi_s / kT)}{6kT} \exp \frac{\psi_s}{2kT} \int_s \nabla \psi \cdot dS \quad (22)$$

Заметим, что мы вынесли из под знака интегрирования поверхностное значение параметра неравновесности  $\psi_s$ , так как это значение определяется только равновесием на границе раздела фаз и не зависит от влияния других частиц, в то время, как градиент параметра неравновесности определяется и данной частицей и соседними.

## 5. Заключение

Из вышеизложенного следует, что взаимодействие сильно экранированных частиц в плазме можно объяснить их возмущением ионизационного равновесия. При этом, возмущение, вносимое частицей затухает по гиперболическому закону и действует на соседние частицы в виде анизотропии плотности потока импульса, передаваемого частице в результате столкновений с атомами и ионами плазмы.

Таким образом, для положительных частиц передача импульса осуществляется преимущественно столкновениями с атомами. При этом, чем меньше расстояние между соседними частицами, тем выше степень ионизации. Соответственно концентрация атомов понижается. Концентрация атомов выше со стороны большего расстояния между частицами и существует несбалансированный импульс, сближающий частицы.

Для отрицательных частиц существенным оказываются столкновения с ионами, так как ионы ускоряются в поле частицы. При сближении частиц в данном случае степень ионизации уменьшается. В результате концентрация ионов выше со стороны большего расстояния между частицами и опять существует несбалансированный импульс, сближающий частицы.

Как мы видим, неоднородность степени ионизации плазмы приводит к сближению одноименно заряженных частиц. Когда частицы сближаются на расстояние меньшее  $8D$ , то существенным оказывается электрическое отталкивание, которое вместе со столкновительными процессами приведет к некоторому стационарному расположению частиц.

## Литература

1. Вишняков В.И., Драган Г.С., Маргашук С.В. Межфазные взаимодействия в низкотемпературной плазме. Химия плазмы. Вып. 16 — М.: Энергоатомиздат, 1990. — С. 98-120.
2. Фролов Ю. В., Гладун В. Д. Агломерация при горении высокометаллизированных составов // Физика аэродисперсных систем. — Киев — Одесса: Вища школа, 1978. — Вып. 18. — С. 54-58.
3. Локотеш Т. В., Маломуж Н. П., Морозов А. Н. Флуктуационно — мультипольный механизм дальнедействующих межчастичных взаимодействий в дисперсных системах // Физика аэродисперсных систем. — Одесса: Астропринт, 1998. — Вып. 37. — С. 25-31.
4. Драган Г.С. Влияние концентрации легкоионизирующейся присадки на поверхностные процессы в пылевой плазме // Физика аэродисперсных систем. — Одесса: Астропринт, 2002. — №39. — С. 249-256.
5. Вишняков В.И., Драган Г.С., Евтухов В.М., Маргашук С.В. Распределение электростатического потенциала в сферически симметричной плазме. Деп. ВИНТИ № 8791, 1986, реф. ТВТ. — 1987. — Т. 25. — С. 620.
6. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1977. — С. 255.

7. Драган Г. С. Межфазные термодинамические взаимодействия в плазме продуктов сгорания // Вестник Одес. гос. ун-та. — 2003. — Т. 8, вып.2. Физ.-мат. науки. — С. 163-185.

***В. І. Вишняков***

**Агломерація часток диму у термічній плазмі**

**АНОТАЦІЯ**

Розглянуті умови взаємодії часток конденсованої фази у плазмі продуктів згорання атмосферного тиску. Показано, що спрямованість часток конденсованої фази до агломерації згідно зменшенню вільної енергії плазми. Запропоновано механізм дальньої взаємодії конденсованих часток в умовах сильної екраніровки, ґрунтований на неоднорідній іонізації плазми.

***Vishnyakov V. I.***

**Agglomeration of the smoke particles in thermal plasmas**

**SUMMARY**

Conditions of the condensed phase particles interaction in plasma of combustion products of atmospheric pressure are investigated. It is shown, that the aspiration of condensed phase particles to agglomeration corresponds to diminution of a free energy of plasma. The mechanism of long-range interaction of the condensed particles in requirements of the strong shielding, based on the non-homogeneous ionization of plasma is offered.