

УДК 536.461:541.182.3

Г. С. Драган

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

МЕЖФАЗНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПЛАЗМЕ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Доповідь зроблено на засіданні наукового семінару
кафедри теплофізики ОНУ 14.11.2002 р.

Приведені результати дослідження міжфазних термодинамічних взаємодій в плазмі продуктів згорання коксу та газових палив з легко іонізуючою добавкою, які приводять до встановлення квазірівноважних концентрацій електронів та іонів газової фази в залежності від способу введення добавки та від властивостей заряджених конденсованих частинок.

Рассмотрены межфазные термодинамические взаимодействия в плазме продуктов сгорания твердых и газообразных топлив с легкоионизирующейся присадкой, приводящие к установлению квазиравновесных концентраций электронов и ионов газовой фазы в зависимости от способа введения присадки и свойств заряженных конденсированных частиц.

The interphase thermodynamics interaction in the combustion plasmas with easy-ionizable addition agent determines a quasi-equilibrium gas electron and gas ion number density is obtained. It is shown, that they are depending from inserting addition agent variants and from the charge condensing particles properties.

Введение. Плазма продуктов сгорания получается при сжигании газообразных, жидких или твердых топлив во внешней окислительной среде, а также смесевых составов с использованием внутреннего окислителя. Температура горения топлив, как правило, не превышает 3000 К, поэтому степень ионизации продуктов сгорания обычно низкая – порядка 10^{-7} . Для многих прикладных задач требуется повышение электропроводности плазмы продуктов сгорания [1,2], что осуществляется введением легкоионизирующейся добавки в виде соединений щелочных металлов, имеющих низкие значения потенциала ионизации. Одной из наиболее распространенных присадок является карбонат калия, из-за его доступности и технологичности. Более эффективной, хотя и более дорогой, присадкой являются соединения цезия.

Многие работы посвящены способам введения легкоионизирующейся присадки [4], кинетике поведения присадки в зоне горения [4,5], электрофизическим характеристикам продуктов сгорания [1,6–10], а также проблемам их диагностики [11]. Некоторые из них [1,2,6–8,10] учитывают одну из наиболее характерных особенностей плазмы продуктов сгорания – наличие конденсированной фазы в виде частиц субмикронной и микронной фракций, которые существенно влияют на ее характеристики.

Частицы конденсированной дисперсной фазы (КДФ) изменяют характер процессов, протекающих в плазме, за счет межфазного термодинамического взаимодействия в виде обмена массой, энергией и зарядами на их поверхности. В таких процессах, как воспламенение и горение частиц дисперсного топлива в окислительной среде, испарение присадки, приобретение электрического заряда поверхностью частиц, межфазное взаимодействие является определяющим. Поэтому исследование межфаз-

ного взаимодействия в плазме продуктов сгорания на различных этапах ее формирования является актуальным как для прикладных, так и для фундаментальных задач, например в области физики плазмы космического пространства [12].

Из многообразия процессов межфазного взаимодействия в плазме продуктов сгорания следует выделить, с одной стороны, наиболее характерные процессы, а с другой стороны, наиболее существенно влияющие на формирование плазменных характеристик продуктов сгорания. Такие процессы проявляются на двух различных этапах.

Первый этап характеризуется способом введения легкоионизирующейся присадки, которая вводится непосредственно в топливную смесь, как, например, в пиротехнических составах, или в камеру сгорания через форсунки в виде водного раствора, а также путем пропитки частиц твердого топлива водными растворами щелочных соединений с последующим выпариванием воды при сушке.

При введении водного раствора карбоната калия в камеру сгорания через форсунку [4] происходит испарение капель, затем разложение и диссоциация молекул до атомарного калия. Механизмы процесса испарения одиночной капли водного раствора карбоната калия в углеводородном пламени изучались в работе [13]. Введение легкоионизирующейся присадки путем пропитки частиц кокса водными растворами калийсодержащих соединений влияет на кинетику их окисления, воспламенения и горения [5,14]. Таким образом, можно полагать, что межфазное термодинамическое взаимодействие играет существенную роль в этих процессах, так как в результате образуется физико-химический состав продуктов сгорания.

Второй этап формирования плазмы продуктов сгорания характеризуется, в основном, взаимодействием плазмы с частицами КДФ. На этом этапе устанавливаются квазиравновесные значения концентраций заряженных частиц, электронов и ионов при наличии локального термодинамического равновесия в продуктах сгорания.

В настоящей работе приведен обзор результатов исследований межфазного термодинамического взаимодействия в плазме продуктов сгорания, выполненных в Одесском национальном университете им. И.И.Мечникова.

Межфазное термодинамическое взаимодействие при окислении, воспламенении и горении частиц кокса, пропитанных водным раствором соединений, содержащих калий.

В работе [5] было предложено введение присадки легкоионизируемых атомов в плазму продуктов сгорания путем пропитки частиц кокса водными растворами калийсодержащих соединений с последующей сушкой. Предполагалось, что соединения калия проникают в поры частиц кокса или адсорбируются на поверхности углерода при выпаривании воды. При сжигании частиц кокса соединения калия диссоциируют в газовой фазе до атомарного калия, повышая степень ионизации. Однако экспериментальные исследования показали [5,14], что, кроме этого, соединения калия, адсорбируясь на поверхности кокса, влияют на поверхностные состояния углерода и, следовательно, на кинетику окислительно-восстановительных процессов. Рассмотрим более детально результаты экспериментов.

1.1. Высокотемпературное окисление частиц кокса, обработанных калийсодержащими соединениями. Эксперименты проводились на установке, содержащей муфельную печь, системы регулирования и контроля температуры. Температура воздуха в печи устанавливалась равной 873 К, 973 К, и 1073 К. В алундовые лодочки помещалось по 200 мг чистого кокса и кокса, обработанного водными растворами марганцовокислого калия и карбоната калия. Предполагалось, что поверхность всех частиц кокса равнодоступна окислителю. Время окисления равнялось 200 с. По исте-

чении заданного времени лодочки с образцами взвешивались и определялась масса окисленного порошка.

Установлено, что масса окислившегося кокса после обработки больше, чем в контрольной пробе, что свидетельствует о влиянии калийсодержащих соединений на процессы низкотемпературного окисления. Наиболее существенное влияние наблюдается в области пониженных температур, причем раствор KMnO_4 оказывается более эффективным, чем K_2CO_3 . При температуре 873 К масса окислившегося кокса, обработанного раствором KMnO_4 , увеличивается на 60% по отношению к аналогичной массе чистого кокса. Проведенные эксперименты позволили предположить, что обработка кокса калийсодержащими растворами приведет также к интенсификации процессов воспламенения и горения.

1.2. Влияние поверхностных процессов на период индукции воспламенения.

Для проведения экспериментов использовался трековый метод В.А.Федосеева. Печь нагревала воздух до температуры, равной 1350 К. Результаты измерения периода индукции воспламенения ($\tau_{\text{инд}}$) частиц чистого кокса (1), обработанного растворами K_2CO_3 (2) и KMnO_4 (3) в зависимости от их размера представлены на рис. 1.

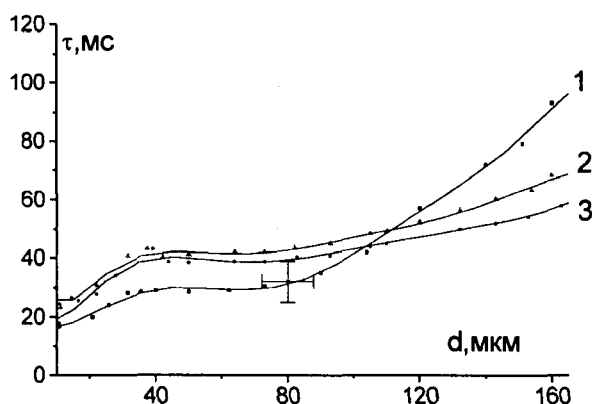


Рис. 1. Зависимости периода индукции воспламенения частиц чистого кокса (1), обработанного раствором K_2CO_3 (2) и KMnO_4 (3) от размера

Как видно из графиков, обработка поверхности кокса не приводит к однозначному результату. Действительно, $\tau_{\text{инд}}$ частиц обработанного кокса размером от 20 до 80 мкм превышает $\tau_{\text{инд}}$ частиц чистого кокса, при этом различие достигает 40%. Обратная ситуация имеет место для частиц, размер которых превышает 100 мкм. Их период индукции оказывается меньше, чем частиц чистого кокса. Например, для частиц с размером 160 мкм эффект достигает почти 100%.

Таким образом, установлено влияние поверхностной обработки частиц кокса на кинетику предпламенных процессов при их нагреве в окислительной среде, что свидетельствует о возможном влиянии обработки на температуру воспламенения частиц, которая характеризует реакцию способность топлива и используется при расчете камер сгорания.

1.3. Температура воспламенения и время горения.

Температура воспламенения, равно как и время горения частиц, определялась на трековой установке. Установлено, что обработка поверхности частиц кокса ведет к снижению температуры их воспламенения, причем для частиц размером 160 мкм снижение температуры достигает 125°C (рис.2).

Обработка результатов экспериментов позволила построить графики зависимостей времени горения частиц кокса от квадрата диаметра. Показано, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую. Это свидетельствует о выполнении закона Срезневского, следовательно, частицы кокса горят в диффузионном режиме. Константа горения чистого кокса равна $(0,5 \pm 0,1)10^{-6} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, для кокса, обработанного водными растворами KMnO_4 и K_2CO_3 , – $(1,7 \pm 0,3)10^{-6} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ и $(2,0 \pm 0,4)10^{-6} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Таким образом, обработка частиц кокса калийсодержащими соединениями приводит к возрастанию скорости горения частиц кокса размерами 100 – 160 мкм в несколько раз.

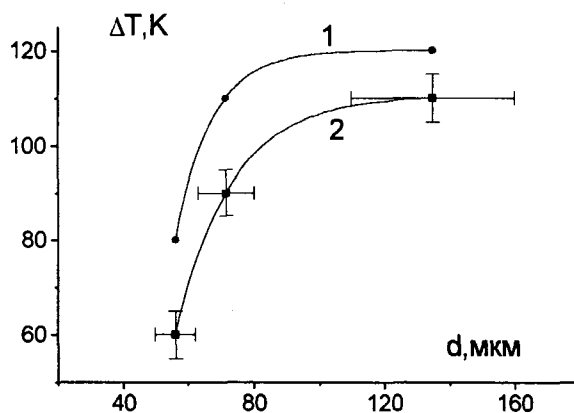


Рис.2. Снижение температуры воспламенения частиц кокса, обработанного растворами KMnO_4 (1) и K_2CO_3 (2), для различных фракций частиц

Результаты определения температуры воспламенения и скорости горения частиц кокса согласуются с данными по периоду индукции воспламенения. Для более крупных частиц каталитическое влияние калийсодержащих соединений более заметно, чем для мелких частиц. Это можно объяснить тем, что соединения калия на поверхности мелких частиц нарушают теплообмен, покрывая большую часть поверхности. Кроме того, часть энергии химического реагирования расходуется на их нагрев. Частицы крупных размеров имеют более пористую структуру, в результате чего соль не покрывает полностью их поверхность. Интенсификация процессов реагирования в присутствии соединений калия происходит, вероятно, за счет их химического взаимодействия с углеродом.

1.4. Механизмы влияния обработки частиц твердого топлива на их поверхностные свойства.

Из полученных результатов следует, что поверхностные свойства частиц кокса влияют на температуру воспламенения, период индукции воспламенения и время горения частиц. Причем влияние обработки особенно заметно на стадии низкотемпературного окисления. При окислении коксового порошка масса окислившегося кокса

с обработкой всегда превышает таковую для чистого кокса. Заметно снижается температура воспламенения, достигая максимального снижения (125 К) для крупных частиц размером 100–160 мкм.

Формально это объясняется изменением эффективной энергии активации, величина которой в приближении равнодоступной поверхности определяется соотношением [15]:

$$\left(\frac{d}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = A \quad (1.1)$$

где A – константа, зависящая от физико-химических свойств исследуемых частиц; E – энергия активации, равная для кокса [16] – 140030 Дж/моль; d – эффективный диаметр частицы; T – температура воспламенения.

Константа A определялась по известной величине T для частиц кокса заданного размера и равнялась $5,9 \cdot 10^{-10}$ мкм²/К². Тогда эффективная энергия активации $E_{эфф}$, найденная из графика зависимости $\ln(d/(T-\Delta T(d)))$ от $1/(T-\Delta T(d))$, оказывается равной $E_{эфф} = (95 \pm 5)$ кДж/моль, что почти в 1,5 раза ниже, чем для чистого кокса.

Исследования концентрации парамагнитных центров $N_{ц}$ на поверхности частиц методом ЭПР показали [14], что увеличение реакционной способности угля происходит в результате разрыва связей углерода с неспаренными электронами. Поэтому для выяснения механизмов процессов, протекающих на поверхности обработанного кокса, исследовались зависимости концентрации $N_{ц}$ от температуры термообработки порошков.

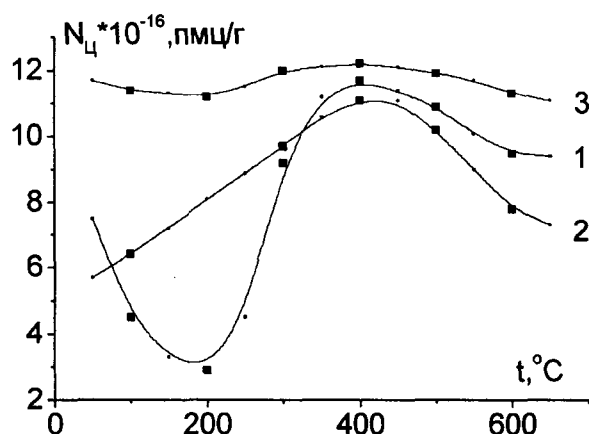


Рис.3. Зависимость концентрации парамагнитных центров от температуры термообработки (1 – чистый кокс; 2 – механическая смесь кокса с K_2CO_3 ; 3 – кокс, обработанный раствором K_2CO_3)

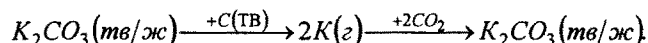
Эксперименты проводились на радиоспектрометре РЭ-1301. Результаты экспериментов приведены на рисунке 3. Кривая 1 описывает зависимость концентрации парамагнитных центров $N_{ц}$ чистого кокса от температуры термообработки; кривая 2 – механической смеси кокса с сухим порошком K_2CO_3 (10% по весу) и кривая 3 – кокса, обработанного водным раствором K_2CO_3 (10% K_2CO_3 по весу).

Как видно из графиков, с повышением температуры термообработки $N_{ц}$ для чистого кокса возрастает и при температуре 400°C достигает максимума. При температуре выше 700°C сигнал ЭПР исчезает. Механическая смесь кокса с порошком K_2CO_3 дает ЭПР-сигнал, аналогичный чистому коксу. Наблюдается некоторое повышение $N_{ц}$ при температуре ниже 400°C и уменьшение $N_{ц}$ – при более высоких значениях температуры. Наиболее заметное увеличение $N_{ц}$ происходит при обработке кокса раствором K_2CO_3 . Кривая зависимости носит практически линейный характер с небольшим максимумом, совпадающим с максимумом для чистого кокса.

Известно [17], что кокс является полимером с плоскими ароматическими сетками атомов углерода и с боковыми линейными органическими цепями. Энергия связи атомов в сетке и энергия боковых цепей различны. Поэтому при различной температуре термообработки разрываются те или иные связи. До температуры, равной 350°C , разрушаются только периферийные части макромолекулы кокса, а при температуре выше 450°C резко растет количество углеродных сеток, снижая тем самым концентрацию парамагнитных центров.

Вероятно, что рост $N_{ц}$ чистого кокса на первом этапе связан с перегруппировкой боковых цепей макромолекулы углерода, которая приводит к образованию свободных радикалов. Эти радикалы имеют неспаренные электроны и являются парамагнитными центрами. При более высокой температуре разрушение боковых цепей завершается и начинается формирование новых углеродных сеток, что ведет к снижению неспаренных связей и, соответственно, парамагнитных центров.

Обработка поверхности кокса водным раствором карбоната калия приводит к тому, что на поверхности осаждается K_2CO_3 , который может находиться также в порах частиц. При повышении температуры K_2CO_3 играет роль катализатора. Согласно [5,18], карботермическое восстановление окисленной формы катализатора происходит по циклической схеме:



Таким образом, механизм каталитического влияния карбоната калия на низкотемпературное окисление и горение частиц кокса можно представить в виде указанной циклической схемы, описывающей восстановление катализатора углеродом с последующим окислением его кислородсодержащим газом. Причем необходимым условием газокаталитического механизма карботермического восстановления является восстановление карбоната калия до газообразного калия. Вероятно, что процесс карботермического восстановления калия сопровождается образованием новых парамагнитных центров на поверхности частиц кокса за счет разрыва углеродных связей. Это приводит к активации процесса низкотемпературного окисления кокса и снижению температуры воспламенения, периода индукции и времени горения частиц кокса.

2. Кинетика испарения капли водного раствора карбоната калия в углеводородном пламени.

Исследование испарения капель водного раствора карбоната калия, распыленных форсункой в камере сгорания при горении газообразного углеводородного топлива, проведено в работах [4,19]. Такой подход не позволил изучить механизмы протекающих процессов. Поэтому была проведена серия экспериментов по изучению кинетики испарения одиночной капли водного раствора карбоната калия в углеводородном пламени [13]. Эксперименты проводились методом подвешенной капли, при

котором капля подвешивалась на вольфрам-рениевую термопару с диаметром спая 0,2 мм и вводилась в пропан-бутановое пламя с температурой продуктов сгорания 1380 ± 20 К. Изменение размера капли с течением времени определялось при помощи видеосъемок. Исследовались капли водного раствора карбоната калия с концентрацией от 5% до 60%. Было обнаружено четыре различных стадии процесса испарения.

На первой стадии в течение 1,5-2 с происходит инертный прогрев капли размером около 4 мм без значительного изменения ее размера до температуры кипения раствора.

Вторая стадия процесса характеризуется линейной зависимостью $d^2(t)$, что соответствует закону Срезневского:

$$d^2(t) = d_0^2 - K_0 t, \quad (2.1)$$

где d_0 – начальный диаметр капли; K_0 – константа испарения. При этом температура капли слабо возрастает, несколько превышая температуру кипения чистой воды. Длительность процесса является линейной функцией концентрации раствора $C(\%)$ согласно эмпирическому соотношению:

$$t_2 = (7,10 \pm 0,07) - (0,105 \pm 0,005) \cdot C. \quad (2.2)$$

Скорость испарения равнялась $(4,5 \pm 0,5)$ мм²/с.

На третьей стадии процесса испарения были обнаружены резкие изменения размера капли (пульсации) с периодом, зависящим от концентрации раствора:

$$t_n = (0,34 \pm 0,01) + (3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} C, \quad (2.3)$$

Причем отношение максимального диаметра к минимальному в процессе пульсаций составляет величину равную $1,4 \pm 0,2$. Температура капли продолжает медленно возрастать, а затем быстро увеличивается до температуры, несколько превышающей температуру разложения K_2CO_3 , которая равна 1164 К. На границе третьей и четвертой стадий процесса появляется белый осадок растворенного вещества.

В течение четвертой стадии процесса диаметр капли монотонно уменьшается до полного испарения присадки.

Подобным образом выглядят зависимости $d^2(t)$ и $T(t)$ для капель с различными значениями концентраций растворов. Температура кипения раствора с 5% содержанием K_2CO_3 равняется 375К и увеличивается до значения 386К для капли с 60% содержанием K_2CO_3 . При этом концентрационная зависимость температуры носит явно нелинейный характер. На протяжении второй и третьей стадий процесса температура капли несколько возрастает, что особенно заметно для капель с более низкой концентрацией раствора.

Анализ результатов экспериментов в приближении приведенной пленки с молекулярным теплопереносом в ее пределах показал, что в данном случае критерий Нуссельта Nu можно принять равным 2, поэтому толщину приведенной пленки можно полагать равной радиусу капли r_0 . Тогда внешний радиус пленки равен:

$$r_{nl} = 2r_0.$$

Для сравнения радиус пленки определим, используя измеренное значение dS/dt в предположении, что вблизи капли водяной пар является насыщенным, а на внешней поверхности пленки плотность пара равна нулю. Предположим также, что внешний радиус пленки равен: $r_{nl} = \alpha r_0$, где α – число подобия. Тогда в рамках сделанных приближений получим:

$$\frac{dS}{dt} = 8\pi D \frac{\alpha \rho_n}{(\alpha - 1) \rho_{жк}}, \quad (2.4)$$

где ρ_n – плотность насыщенного пара при атмосферном давлении; $\rho_{жк}$ – плотность раствора; D – коэффициент диффузии паров, который оценивался при температуре пламени.

Оценки по результатам измерения скорости испарения показали, что $\alpha = 1,9 \pm 0,2$, то есть приближение приведенной пленки вполне оправдано.

Предположим, что на второй стадии процесса происходит испарение только воды. Тогда концентрация раствора не должна влиять на величину теплоты испарения воды из капли раствора.

Для проверки этого предположения рассмотрим в приближении приведенной пленки теплообмен капли с пламенем, который обеспечивает необходимую скорость испарения. Исходя из энергетического баланса, для сферически симметричного случая несложно установить связь между удельной теплотой парообразования и параметрами системы:

$$q = \frac{32 \pi^2 \lambda \alpha (T_{пл} - T_k)}{\rho_{жк} (\alpha - 1) dS / dt}, \quad (2.5)$$

где λ – эффективный коэффициент теплопроводности; $T_{пл}$ – температура пламени.

В выражение (2.5) входит неизвестная величина λ , которую можно определить, используя результаты исследования на стадии инертного прогрева капли (первая стадия). Решение уравнения теплового баланса для шара с начальной температурой T_0 и радиусом r_0 , помещенного в среду с температурой $T_{пл}$, позволяет по результатам экспериментов найти величину λ :

$$\lambda = \frac{c r_0^2 \rho_{жк} (\alpha - 1) (T_k - T_0)}{3 \alpha t_1 (T_{пл} - T_k)}, \quad (2.6)$$

где c – удельная теплоемкость раствора, которая принималась равной таковой для чистой воды; t_1 – время инертного прогрева.

Величина эффективного коэффициента теплопроводности, определенная с использованием экспериментальных данных, оказалась равной: $\lambda = (0,21 \pm 0,08)$ Вт/мК. Подставляя это значение, а также экспериментальные значения α , $T_{пл}$, T_k , dS / dt в выражение (2.5), найдем величину удельной теплоты парообразования, которая в исследуемом диапазоне концентраций растворов оказалась равной: $q = (2,4 \pm 1,2) \cdot 10^6$ Дж/кг, что в пределах погрешностей экспериментов согласуется с литературными данными для воды: $q = 2,27 \cdot 10^6$ Дж/кг.

Очевидно, что испарение воды с поверхности капли приводит к повышению концентрации раствора в поверхностном слое и к появлению градиента концентрации карбоната калия в направлении центра капли. Тогда температура кипения раствора в центральных областях оказывается ниже, чем в поверхностных слоях. Возникают тепловые потоки, которые приводят к повышению температуры центральных областей капли и превышению ее значения по отношению к температуре кипения раствора с данной концентрацией. Такой перегрев в центральных областях капли может привести к образованию пузырька пара, особенно в присутствии частиц примеси.

Образование пузырька пара в капле за время, равное периоду пульсаций $\Delta t \approx 1$ с возможно при некотором перепаде температуры ΔT между температурами поверхностного слоя и центральной области капли. Пусть размер пузыря равняется исходному размеру капли. Тогда количество теплоты, необходимое для испарения раствора массой m_n , определится выражением:

$$q = \frac{4 \pi r_0 \lambda \Delta T \Delta t}{m_n} \quad (2.7)$$

Полагая пар идеальным газом, легко получить:

$$\Delta T = \frac{q P_r \mu r_0^2}{3 R T \lambda} \quad (2.8)$$

где P_r – давление пара; μ – молярная масса; R – универсальная газовая постоянная.

После подстановки в (2.8) соответствующих значений получаем $\Delta T \approx 1 K$, что взаимосвязано с перепадом концентрации карбоната калия ΔC между

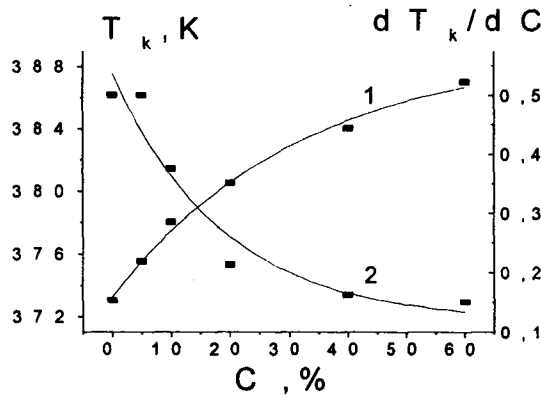


Рис. 4. Зависимость температуры кипения (1) и ее производной по концентрации (2) от концентрации карбоната калия в капле раствора

поверхностными и центральными слоями:

$$\Delta T \approx \Delta C \frac{dT_k}{dC} \approx 1. \quad (2.9)$$

Как показала обработка результатов экспериментов (рис.4, кривая 2), производная температуры по концентрации хорошо описывается формулой:

$$\frac{dT_k}{dC} = 0,12 + 0,42 \exp\left(-\frac{C}{18,5}\right), \quad (2.10)$$

где концентрация измеряется в %.

Величины ΔC для различных значений концентрации раствора представлены в таблице 1. Как видно, с увеличением концентрации раствора для перехода в пульсационный режим испарения необходимо возрастание перепада концентрации ΔC , которое происходит за время развития второй стадии процесса t_2 .

Таблица 1

$C_0, \%$	5	10	20	40
$\Delta C, \%$	2,3	2,7	3,8	5,9
$t_2, \text{с}$	6,6	6	4,9	2,9

Время t_2 определяется из выражения:

$$\Delta C = C_0 \left(\exp\left(\frac{t_2}{\tau}\right) - 1 \right), \quad (2.11)$$

где τ – характерное время роста концентрации в поверхностном слое. Для значений концентраций в диапазоне $C = 5\% - 40\%$ величина $\tau = (18 \pm 4)$ с.

Для образования и роста пузырька необходимо, чтобы давление пара в нем превышало атмосферное давление P_a с учетом давления Лапласа. Это условие можно представить в виде:

$$P_a \leq P_n \exp\left(-\frac{2\sigma\mu}{r_n \rho_n N_a k T_k}\right) = P_r, \quad (2.12)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения воды; P_n, P_r – давление пара над плоской и под искривленной поверхностью при температуре T_k ; ρ_n – плотность пара.

Легко видеть, что P_r возрастает с увеличением r_n и при определенном значении r_n , равном $r_{кр}$, неравенство (2.12) выполняется.

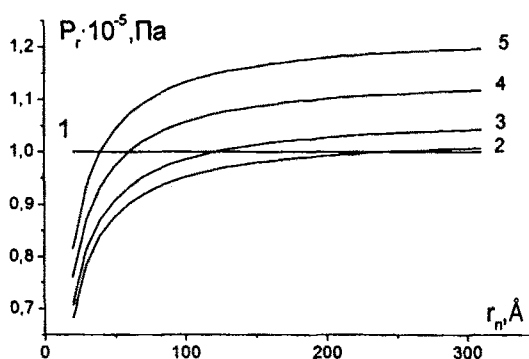


Рис. 5. Зависимость давления пара в пузырьке от его размера при температурах: кривая 2 – $T_{нар} = 375$ К; 3 – 376 К; 4 – 379 К; 5 – 384 К. Кривая 1 определяет уровень атмосферного давления

На рис.5 представлены графики зависимостей $P_r(r_n)$ при различных температурах $T_{нар}$ в области образования пузырьков пара для 5% раствора карбоната калия (кривая 2 при $T_{нар} = 375$ К; 3 – 376 К; 4 – 379 К; 5 – 384 К). Кривые 2–5 пересекаются с кривой 1, задающей уровень атмосферного давления. Точки пересечения кривых определяют критический радиус $r_{кр}$ и играют роль критических: при $r_n < r_{кр}$ пузырек схлопывается, если r_n превысит $r_{кр}$, то процесс его увеличения становится необра-

тимым. С повышением температуры $T_{пар}$ критические условия наступают при меньших значениях $r_{кр}$.

Величина $r_{кр}$ зависит от $T_{пар}$ и от разницы ее значения с температурой кипения раствора: $\Delta T_{пар} = T_{пар} - T_k$ (рис.6). При $\Delta T_{пар} = 1^\circ$ радиус пузырька равняется 200 \AA , а при $\Delta T_{пар} = 4^\circ - r_{кр} = 50 \text{ \AA}$. Дальнейшее увеличение перегрева раствора слабо отражается на величине $r_{кр}$ (рис.6, кривая 1). Как видно, полученные значения $r_{кр}$ достаточно велики для гомогенного зарождения пузырька. Поэтому можно предположить, что зародышеобразование происходит на частицах примеси, которых в растворе много. Образование пузырька произойдет в той области капли раствора, где радиус центра парообразования будет соответствовать определенному значению $\Delta T_{пар}$.

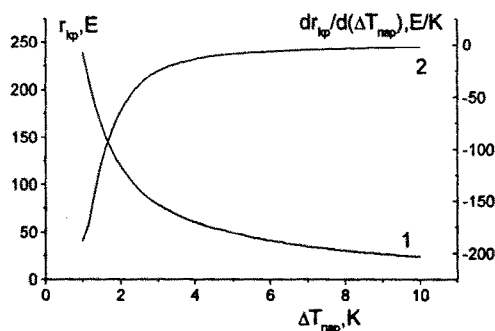


Рис. 6. Зависимость критического радиуса пузырька (1) и его производной по $\Delta T_{пар}$ (2) от величины $\Delta T_{пар}$

Проведенные оценки показали, что для формирования пузырька в капле раствора карбоната калия необходимо обеспечить выполнение следующих условий:

1. Скорость испарения молекул воды поверхностного слоя капли должна обеспечить концентрационный градиент примеси, при котором разность температур поверхностного слоя капли с ее значением в центральных областях равна величине не менее 1° .

2. Тепловой поток к центральным областям капли должен обеспечить превышение температуры пара над температурой кипения раствора не менее чем на $1^\circ \text{ C} - 3^\circ \text{ C}$, что является необходимым условием образования пузырька при радиусе зародыша равном $100-200 \text{ \AA}$.

3. Влияние межфазного термодинамического взаимодействия на равновесные значения концентраций электронов, ионов и зарядов на поверхности частиц в плазме продуктов сгорания.

В результате сжигания топливных смесей образуется факел, верхняя часть которого находится в состоянии, близком к состоянию локального термодинамического равновесия [1,21]. Температура конденсированной фазы близка по значению к температуре газовой фазы, химические реакции завершены. Физической моделью такой

системы является равновесная плазма с конденсированной дисперсной фазой, или так называемая пылевая плазма.

В литературе известно достаточно большое количество работ, представленных в обзорах [1,2,6,7,12,24] и посвященных разработке теоретических моделей пылевой плазмы. Большинство из этих моделей не учитывает в полной мере межфазные термодинамические взаимодействия на поверхности конденсированных частиц, что не позволяет корректно описать взаимное влияние ионизационных процессов конденсированной и газовой фаз. В результате ни одна из моделей не может объяснить агломерацию частиц в низкотемпературной плазме или возникновение упорядоченных структур в продуктах сгорания [20] и в газоразрядной плазме [22,23].

Поэтому мы будем рассматривать равновесную плазму с конденсированной дисперсной фазой как единую термодинамическую систему, состоящую из двух подсистем. Газовая подсистема содержит электронную, ионную и атомарную компоненты, а конденсированная состоит из монодисперсных частиц сферической формы.

Рассмотрим общие представления о плазме с конденсированной дисперсной фазой. Обозначим общую концентрацию легкоионизирующихся атомов через N_a , концентрацию ионов через n_i , а концентрацию атомов, оставшихся неионизированными, через n_a . Тогда условие сохранения присадки выглядит следующим образом:

$$N_a = n_i(\mathbf{r}) + n_a(\mathbf{r}) \quad \text{и} \quad N_a = \bar{n}_i + \bar{n}_a, \quad (3.1)$$

где $n_i(\mathbf{r}), n_a(\mathbf{r})$ – локальные значения, \bar{n}_i, \bar{n}_a – средние значения концентрации ионов и атомов.

В равновесной газовой плазме соблюдается условие электронейтральности:

$$\bar{n}_e = \bar{n}_i, \quad (3.2)$$

где \bar{n}_e – среднее значение концентрации электронов, а ионизационное равновесие описывается уравнением Саха:

$$\frac{\bar{n}_e \bar{n}_i}{\bar{n}_a} = K_S; \quad K_S = \frac{g_i}{g_a} v_e \exp \frac{-I}{kT}, \quad (3.3)$$

где K_S – константа Саха; $v_e = g_e \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2}$ – эффективная плотность состояний электронов; g_e, g_i, g_a – статистический вес электронов, ионов и атомов соответственно; m_e – масса электрона; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; T – температура; I – потенциал ионизации атомов.

В пылевой плазме частицы приобретают поверхностный заряд, а плазма объемный заряд, и поэтому условие электронейтральности представляется в виде:

$$\bar{n}_e = \bar{n}_i + Z \bar{n}_p, \quad (3.4)$$

где Z – среднее значение заряда частиц в единицах заряда электрона, \bar{n}_p – концентрация частиц.

При наличии объемного заряда в газовой фазе происходит смещение ионизационного равновесия по отношению к аналогичной газовой плазме [1,7]. Представим данное смещение через некоторое эффективное значение потенциала ионизации: $I_{\psi} = I - \psi$. Тогда константа Саха (3.3) преобразуется к виду:

$$K_S^* = \frac{g_i}{g_a} v_e \exp \frac{-I + \psi}{kT} = K_S \exp \frac{\psi}{kT}, \quad (3.5)$$

где ψ – параметр неравновесности плазмы.

Для определения физического смысла параметра неравновесности ψ рассмотрим термодинамическое равновесие в плазме с конденсированной дисперсной фазой, как это было проделано в [1,25–27], откуда получается выражение в виде:

$$\mu_e + \mu_i - \mu_a = - \sum_j \left\{ \left[\mu_j + Z_j (\mu_a - \mu_i) \right] \frac{\partial N_j}{\partial N_e} \right\} \equiv \mu_p \quad (3.6)$$

где μ_j – химический потенциал идеального газа частиц, обладающих зарядом eZ_j , μ_e , μ_i , μ_a – химические потенциалы электронов, ионов и атомов соответственно, N_j – количество этих частиц в плазме, N_e – количество свободных электронов.

Преобразуем второе слагаемое в квадратных скобках выражения (3.6) к виду:

$$(\mu_a - \mu_i) \sum_j Z_j \frac{\partial N_j}{\partial N_e} = -(\mu_a - \mu_i) \frac{1}{e} \frac{\partial Q}{\partial N_e},$$

где Q – объемный заряд плазмы.

Отсюда видно, что эта часть химического потенциала частиц зависит от заряда плазмы, который возникает в результате взаимодействия плазмы с частицами. Для определения заряда необходимо знать распределение потенциала в окрестности заряженной частицы с учетом поверхностных процессов на границе частица – плазма, которые также дают вклад в величину химического потенциала частиц.

Распределение потенциала в плазме описывается самосогласованным уравнением Пуассона - Больцмана, которое в сферической симметрии имеет вид:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} \right] = \frac{e}{\varepsilon_0} [n_e(\varphi) - n_i(\varphi)]. \quad (3.7)$$

Возмущение электростатического потенциала, вызываемое частицами или границей объема плазмы, быстро затухает. Как следует из детального анализа уравнения Пуассона – Больцмана [28,29], уменьшение потенциала от бесконечно большого значения до значения $0,1 kT/e$ происходит в слое плазмы толщиной $4\kappa^{-1}$, где

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 \sqrt{n_{i0} n_{e0}}}{\varepsilon_0 kT} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

является постоянной экранирования, отличающейся от постоянной экранирования Дебая – Хюккеля тем, что вместо среднего значения концентрации электронов в данном случае концентрация свободных зарядов представлена средним геометрическим от невозмущенных концентраций электронов и ионов.

Тривиальным решением уравнения Пуассона – Больцмана является:

$$n_{e0} \exp \frac{e\varphi_0}{kT} = n_{i0} \exp \frac{-e\varphi_0}{kT},$$

откуда следует:

$$\varphi_0 = \frac{kT}{2e} \ln \frac{n_{i0}}{n_{e0}}, \quad (3.9)$$

где φ_0 – потенциал плазмы, определяющий уровень отсчета потенциала в плазменном пространстве. Если $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0$, то плазма электронейтральна и тогда

$n_e(\varphi_0) = n_i(\varphi_0)$. Значения n_{e0} и n_{i0} называют невозмущенной концентрацией электронов и ионов соответственно.

Из равенства (3.9) следует, что φ_0 зависит от зарядового состояния плазмы [30]. Тогда потенциал плазмы можно определить как физическую величину, которая выражает отклонение объема плазмы от электронейтрального состояния.

Таким образом, распределение потенциала в плазме следует описывать относительно φ_0 , так как потенциал плазмы является общей характеристикой всего объема плазмы, а отклонение потенциала от φ_0 происходит только в областях избыточного заряда, то есть в областях межфазного взаимодействия.

Необходимо отметить, что φ_0 не обязательно является постоянной величиной, так как всеми свойствами тривиального решения уравнения Пуассона обладает любая функция, являющаяся решением уравнения Лапласа $\Delta\varphi_0 = 0$. В сферической системе координат это означает, что потенциал плазмы может изменяться обратно пропорционально координате. То есть в окрестности некоторой частицы радиуса r_p , возбуждающей вблизи своей поверхности потенциал плазмы φ_{0s} , распределение потенциала плазмы может иметь вид:

$$\varphi_0(r) = \varphi_{0s} \frac{r_p}{r}, \quad (3.10)$$

при этом везде, где измеряемое значение потенциала не отличается от значения φ_0 , плазма остается электронейтральной:

$$n_e(\varphi_0) = n_{e0} \exp \frac{e\varphi_0(r)}{kT} = n_{i0} \exp \frac{-e\varphi_0(r)}{kT} = n_i(\varphi_0).$$

В общем случае плазмы с конденсированной фазой редко возникает ситуация, когда газовая фаза электронейтральна, поэтому потенциал плазмы обычно не равен нулю.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие частиц конденсированной фазы с плазмой может приводить к возникновению значительного заряда на поверхности частиц и соответственно к такому значению поверхностного потенциала, что $e\varphi_s \gg kT$. Поэтому, прежде чем применять то или иное приближенное решение уравнения Пуассона–Больцмана (3.7), необходимо это обосновать. Численными методами был определен следующий удобный критерий. Если потенциал поверхности частицы φ_s удовлетворяет соотношению:

$$\left| \frac{e\varphi_s}{kT} \right| \leq 2 \ln \frac{16}{\kappa r_p}, \quad (3.11)$$

то распределение потенциала вокруг частицы удовлетворительно описывается дебаевским потенциалом:

$$\varphi(r) = \varphi_s \frac{r_p}{r} \exp(\kappa r_p - \kappa r), \quad (3.12)$$

$$\frac{d\varphi(r)}{dr} = -\kappa\varphi(r) \left(\frac{1}{\kappa r} + 1 \right). \quad (3.12a)$$

Если же для поверхностного потенциала справедливо:

$$\left| \frac{e\varphi_s}{kT} \right| > 2 \ln \frac{16}{\kappa r_p}, \quad (3.11a)$$

то распределение потенциала хорошо совпадает с решением уравнения Пуассона-Больцмана для плоскости [7,24,29]:

$$\varphi(r) = 2 \frac{kT}{e} \ln \left[\frac{1 + \operatorname{th} \left(\frac{e\varphi_s}{4kT} \right) \exp(\kappa r_p - \kappa r)}{1 - \operatorname{th} \left(\frac{e\varphi_s}{4kT} \right) \exp(\kappa r_p - \kappa r)} \right], \quad (3.13)$$

$$\frac{d\varphi(r)}{dr} = -2\kappa \frac{kT}{e} \operatorname{sh} \left[\frac{e\varphi(r)}{2kT} \right]. \quad (3.13a)$$

В этом случае распределение $\varphi(r)$ у поверхности частицы практически не зависит от радиуса частицы.

Рассмотрим поверхностные процессы. Соотношение между работой выхода электрона из частицы в плазму W и потенциалом поверхности частицы φ_s согласно [31] имеет вид:

$$W = -e\varphi_s - \mu_e. \quad (3.14)$$

Величина потенциального барьера в плазме на границе раздела фаз $e\varphi_s$ определяется, как и контактная разность потенциалов, разностью работы выхода электрона из частицы в вакуум W_p и из плазмы в вакуум W_{pl} :

$$-e\varphi_s = W_p - W_{pl}. \quad (3.15)$$

Работу выхода из плазмы в вакуум можно найти через высоту потенциального барьера на границе плазма-вакуум, которая уподобляется поглощающей стенке и определяется выражением:

$$-e\varphi_v = \frac{1}{4} kT \ln \frac{m_i}{m_e}.$$

Тогда получим:

$$W_{pl} = \frac{1}{4} kT \ln \frac{m_i}{m_e} - \mu_e. \quad (3.16)$$

Из выражений (3.15) и (3.16) определим высоту потенциального барьера на границе частица-плазма:

$$-e\varphi_s = W_p - \frac{1}{4} kT \ln \frac{m_i}{m_e} + \mu_e. \quad (3.17)$$

Таким образом, работа выхода из частицы в плазму, как следует из выражений (3.14), (3.15) и (3.16), равна:

$$W = W_p - \frac{1}{4} kT \ln \frac{m_i}{m_e}. \quad (3.18)$$

Работа выхода электрона из частицы в плазму оказывается меньше работы выхода из частицы в вакуум. Разница определяется отношением тепловых скоростей ионов и электронов и потенциалом плазмы. Например, для калиевой плазмы, при $T = 2000\text{K}$ работа выхода $W = W_p - 0.47\text{eV}$.

Рассмотрим условие равновесия потоков рекомбинации ионизации атомов на границе раздела фаз [32]. Принимая равенство тепловых скоростей ионов и атомов и учитывая, что $n_{as} = N_a - n_{is}$, получаем:

$$\frac{n_{is}}{N_a} = \frac{\beta_s}{\beta_s + \gamma_s}. \quad (3.19)$$

Следует обратить внимание, что в дальнейшем мы будем, учитывая низкую степень ионизации плазмы продуктов сгорания, полагать $N_a \cong n_a$, где n_a – концентрация атомов в невозмущенной области плазмы – вдали от частиц.

Коэффициенты поверхностной ионизации и рекомбинации зависят от материала частиц и наличия поверхностных состояний и определяются степенью ионизации отраженных от поверхности частицы потоков [1,33]:

$$\beta_s = \frac{\alpha^{ion}}{1 + \alpha^{ion}} \exp \frac{-\epsilon_i}{kT}, \quad \gamma_s = \frac{1}{1 + \alpha^{rec}} \exp \frac{-\epsilon_a}{kT}, \quad (3.20)$$

где α^{ion} – степень ионизации отраженного потока при поверхностной ионизации атомов; α^{rec} – степень ионизации отраженного потока при поверхностной рекомбинации ионов; ϵ_a – энергия активации десорбции атомов; ϵ_i – энергия активации десорбции ионов.

Для металлических частиц конденсированной фазы при ионизации атома электрону необходимо перейти с уровня E_a на уровень Ферми частицы F , который при равновесии совпадает с уровнем электрохимического потенциала плазмы $\bar{\mu}$. Для осуществления этого перехода электрону необходимо обладать энергией E_s^{ion} , которая, как видно из энергетических диаграмм (рис.7), равна: $E_s^{ion} = I - \psi + \mu_e + e\phi_s = I - \psi - W$.

Тогда, с учетом статистического веса ионов и атомов, степень ионизации отраженного потока при поверхностной ионизации атомов равна:

$$\alpha^{ion} = \frac{g_i}{g_a} \exp \frac{-E_s^{ion}}{kT} = \frac{g_i}{g_a} \exp \frac{W - I + \psi}{kT}.$$

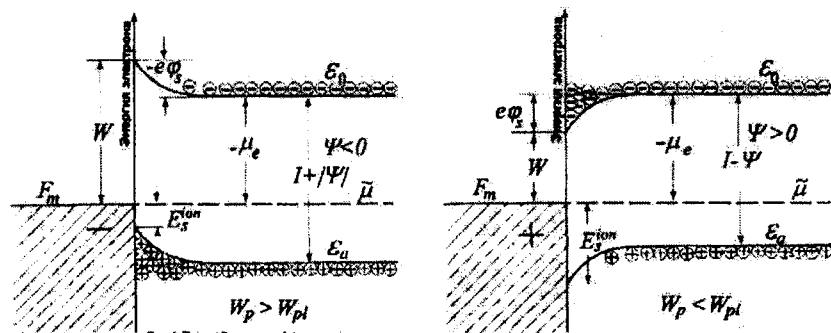


Рис.7. Энергетические диаграммы контакта металл – плазма

Учитывая выражения (3.14) и Больцмановские распределения концентраций заряженных частиц, предыдущую формулу можно преобразовать к виду:

$$\alpha^{ion} = \frac{n}{n_a} \exp \frac{-e\varphi_s}{kT} \cong \frac{n_{is}}{N_a} \quad (3.21)$$

Для поверхностной рекомбинации ионов необходим переход электронов с уровня Ферми частицы на уровень валентного электрона атома. В данном случае барьер отсутствует, однако вероятность рекомбинации зависит от сечения иона $\sigma_i = \pi r_i^2$ (r_i – радиус иона) и концентрации электронов в слое пространственного заряда внутри частицы. Например, с увеличением положительного заряда частицы eZ_p , вероятность рекомбинации уменьшается, а при отрицательном заряде частицы – увеличивается.

Количество электронов на поверхности металлической частицы радиуса r_p равно:

$$N_{metS} = 4\pi r_p^2 \lambda_{met} n_{metV} - Z_p,$$

где $n_{metV} \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$ – объемная концентрация электронов в металле, $\lambda_{met} \approx 1 \text{ нм}$ – длина свободного пробега электрона в металле. В данном случае не имеет смысла применять длину экранирования, так как она составляет доли ангстрема, тогда как расстояние между узлами решетки – единицы ангстрем.

Степень ионизации отраженного потока при поверхностной рекомбинации ионов определяется соотношением между площадью частицы, приходящейся на один электрон, и сечением иона:

$$\alpha^{rec} = \frac{4\pi r_p^2}{\sigma_i N_{metS}}. \quad (3.22)$$

Объединив выражения (3.19) – (3.22) получим соотношение, связывающее характеристики плазмы и металлической частицы:

$$\frac{1 + \alpha^{ion}}{1 - \alpha^{ion}} = (1 + \alpha^{rec}) \exp \frac{\epsilon_a - \epsilon_i}{kT}.$$

Энергия ϵ_a связана с поляризацией атома в поле частицы и много меньше энергии активации десорбции иона ϵ_i , которая определяется потенциальным барьером в плазме на границе раздела фаз $e\varphi_s$. В результате получаем для металлической частицы:

$$\frac{N_a + n_{is}}{N_a - n_{is}} \exp \frac{-e\varphi_s}{kT} = 1 + \frac{4\pi r_p^2}{\sigma_i N_{metS}}$$

Статистика электронов и ионов.

В состоянии термодинамического равновесия в плазме существует некоторое распределение электронов по квантовым состояниям. Электроны, как известно, подчиняются статистике Ферми–Дирака. Однако для низкотемпературной плазмы можно воспользоваться функцией распределения Максвелла–Больцмана, когда вероятность того, что электрон будет находиться в квантовом состоянии с энергией E , определяется выражением:

$$f(E, T) = \exp \frac{\mu - E}{kT}, \quad (3.23)$$

где μ – уровень электрохимического потенциала, который в нашем случае можно представить в виде суммы химического потенциала электронов μ_e и энергии электрона в электрическом поле. В невозмущенной области плазмы это среднее значение электростатической энергии, которое в случае электронейтральности равно нулю:

$$\mu = \mu_e - e(\varphi_0 + \Phi). \quad (3.24)$$

Энергия электрона равна:

$$E = E_0 + \frac{p_e^2}{2m_e},$$

где p_e – квазиимпульс электрона, E_0 – минимальная энергия свободного электрона. В невозмущенной области плазмы $E_0 = -e(\varphi_0 + \Phi) \equiv -e\varphi_0$.

Интегрированием по всем состояниям электрона из (3.23) получаем концентрацию электронов:

$$n_e = \nu_e \exp \frac{\mu_e}{kT}, \quad (3.25)$$

где ν_e – эффективная плотность состояний электрона.

Для концентрации ионов справедливо

$$\frac{n_i}{n_a} = \frac{1-f}{f} = \frac{g_i}{g_a} \exp \frac{-\mu_e - I}{kT}. \quad (3.26)$$

Последнее выражение справедливо только для электронейтральной плазмы. Существование объемного заряда не позволяет описывать электроны и ионы единой функцией распределения (3.23). Для описания неравновесных систем в физике полупроводников [34,35] применяется известная модель Шокли, предлагающая формальное использование различных уровней электрохимического потенциала для разных подсистем. Следуя этой модели, введем два уровня электрохимического потенциала:

μ – для подсистемы электронов,

μ^* – для подсистемы ионов.

Отметим, что μ – это действительно уровень электрохимического потенциала, представленный в выражении (3.23), тогда как μ^* – формальный параметр, показывающий, каким бы мог быть уровень электрохимического потенциала, если бы концентрация электронов равнялась действительной концентрации ионов.

Разница

$$\mu - \mu^* \equiv \psi \quad (3.27)$$

отражает неравновесный характер плазмы, а именно тот факт, что полное количество электронов N_e не равно полному количеству ионов N_i в системе, то есть существует объемный заряд плазмы:

$$Q = e(N_i - N_e) \quad \text{или} \quad \rho = en_i - en_e. \quad (3.28)$$

Фактически предлагается ввести две функции распределения электронов:

$$f(E, T) = \exp \frac{\mu - E}{kT} \quad \text{– для подсистемы электронов и}$$

$$f^*(E, T) = \exp \frac{\mu^* - E^*}{kT} \quad \text{— для подсистемы ионов.}$$

Величина объемного заряда (3,28) определяет некоторое среднее значение потенциала, от которого зависит минимальное значение энергетического спектра свободных электронов $E_0 = -e(\varphi_0 + \bar{\varphi})$. Для подсистемы ионов, учитывая положительный заряд иона, минимум энергетического спектра $E_0^* = +e(\varphi_0 + \bar{\varphi})$. Отсюда величина расщепления уровня электрохимического потенциала из-за влияния объемного заряда плазмы будет равна:

$$\psi = -2e(\varphi_0 + \bar{\varphi}). \quad (3.29)$$

Тогда для концентрации ионов будет справедливо:

$$\frac{n_i}{n_a} = \frac{1 - f^*}{f^*} = \frac{g_i}{g_a} \exp \frac{-\mu_e^* - I}{kT} = \frac{g_i}{g_a} \exp \frac{-\mu_e - I + \psi}{kT}. \quad (3.30)$$

Таким образом, использование модели Шокли позволяет обобщить соотношения статистики на неравновесные состояния плазмы. Действительно, если объемный заряд отсутствует и $N_e = N_i$, то $\psi = 0$ и выражение (3.5) переходит в (3.3).

Перемножив концентрации электронов (3.25) и ионов (3.26) для электронейтральной плазмы, получим известную формулу Саха (3.3). При наличии объемного заряда плазмы для концентрации ионов следует использовать (3.30), откуда получим выражение (3.5).

Концентрацию ионов можно определить не только в виде (3.30), но и через собственный химический потенциал ионов μ_i [30,32]:

$$n_i = g_i \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \frac{\mu_i}{kT} = v_i \exp \frac{\mu_i}{kT}. \quad (3.31)$$

Из (3.30) и (3.31) для химического потенциала ионов следует:

$$\mu_i = kT \ln \frac{n_a}{g_a \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2}} - \mu_e - I + \psi.$$

Тогда, учитывая, что $m_i \approx m_a$ и химический потенциал атомов равен:

$$\mu_a = kT \ln \frac{n_a}{g_a \left(\frac{2\pi m_a kT}{h^2} \right)^{3/2}} - I,$$

получим следующее выражение:

$$\mu_e + \mu_i - \mu_a = \psi \quad (3.32)$$

Заметим, что в электронейтральной плазме, как следует из (3.29), выражение (3.32) переходит в известное соотношение $\mu_{e0} + \mu_{i0} - \mu_{a0} = 0$.

Сравнив выражение (3.6) с формулами (3.27) и (3.32), отметим, что величина расщепления уровня электрохимического потенциала (параметр неравновесности) определяет значение химического потенциала частиц конденсированной фазы. Поэтому под величиной μ_κ следует понимать химический потенциал системы частиц данного

сорта, а для описания ионизационного равновесия в окрестности одиночной частицы необходимо использовать параметр неравновесности ψ_k .

Если в плазме существует несколько сортов частиц k , то для каждого сорта частиц, используя представленные выше уравнения, можно определить такие средние значения, как радиус частиц r_k , их заряд Z_k , потенциал поверхности ϕ_k , потенциал плазмы ϕ_{0k} и параметр неравновесности ψ_k , возбуждаемые данными частицами. Для расчета этих параметров необходимо решить систему уравнений, описывающих баланс токов на границе раздела фаз.

Например, для металлической частицы, объединив все вышеизложенное, можно записать систему уравнений (3.33), в которой учтено, что $n_a \cong N_a$ и $e\phi \ll \psi, e\phi_s$, $\delta W = \frac{1}{4} kT \ln(m_i / m_e) - W_p - \mu_{e0}$. Указанных уравнений достаточно для определения потенциала частицы и параметра неравновесности плазмы у поверхности частицы. Отсюда не трудно вычислить заряд частицы $eZ_p = 4\pi\epsilon_0 r_p (1 + \kappa r_p) \phi_s$ и концентрацию носителей заряда:

$$\begin{aligned} e\phi_s &= \delta W - \psi_{es}, \\ \frac{N_a + n_{is}}{N_a - n_{is}} \exp \frac{-e\phi_s}{kT} &= \frac{1}{\gamma_s}, \\ n_{is} &= n_0 \exp \frac{\psi_{is} - e\phi_s}{kT}, \\ \psi_{es} &= \psi_{is} = \psi / 2. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Потенциал плазмы у поверхности частицы $\phi_{0s} = -\psi_{es}$, постоянная экранирования

$$\kappa_s = \kappa_0 \exp \frac{\psi}{4kT}, \quad \kappa_0 = \sqrt{\frac{2e^2 n_0}{\epsilon_0 kT}},$$

где n_0 – равновесное значение невозмущенной концентрации носителей заряда, определяемое уравнением (3.9).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что у поверхности частицы может быть более высокая или более низкая степень ионизации по сравнению с отдаленными от частицы электронейтральными областями плазмы. Если параметр неравновесности больше нуля $\psi > 0$, то степень ионизации возрастает за счет снижения значения эффективного потенциала ионизации (3.5), если наоборот, то степень ионизации уменьшается.

Неравновесная ионизация у поверхности частицы является следствием равновесия на границе частица–плазма и не зависит от наличия других частиц и расстояния между ними. Учитывая распределение потенциала плазмы в окрестности заряженной частицы обратно пропорциональное расстоянию от ее поверхности (3.10), а также принимая во внимание взаимосвязь между потенциалом плазмы и параметром неравновесности (3.29), можно предположить наличие градиента параметра ψ . Последнее может существенно изменить существующие представления о характере взаимодействия заряженных частиц в низкотемпературной плазме.

Выводы.

Проведенные исследования межфазного термодинамического взаимодействия в плазме продуктов сгорания позволяют сделать следующие выводы:

1. Введение легкоионизирующейся присадки путем обработки частиц кокса растворами калийсодержащих соединений сопровождается интенсификацией процессов низкотемпературного окисления, воспламенения и горения, что объясняется каталитическим воздействием их на поверхностные окислительные процессы.

2. Обработка частиц кокса калийсодержащими соединениями приводит к увеличению концентрации парамагнитных центров на поверхности частиц в виде радикалов с неспаренными электронами в процессе протекания перегруппировки боковых цепей макромолекулы углерода.

3. Обнаружен пульсационный режим испарения капли водного раствора карбоната калия в углеводородном пламени, который реализуется в результате повышения концентрации примеси при интенсивном выпаривании воды из поверхностных слоев капли, и последующего образования пузырьков пара внутри капли.

4. Установлено, что для перехода процесса испарения в пульсационный режим необходимо обеспечить такой тепловой поток к капле, при котором превышение температуры пара в пузырьке над температурой кипения раствора равно 1° – 3° С. Образование пузырька происходит при радиусе зародыша, равном 100–200 Å.

5. Получено выражение для термодинамического равновесия в пылевой плазме, описывающее смещение ионизационного равновесия в газовой фазе по отношению к аналогичной газовой плазме путем введения значения эффективного потенциала ионизации атомов.

6. Показано, что распределение электростатического потенциала в плазме описывается относительно потенциала плазмы, который определяется как тривиальное решение нелинейного уравнения Пуассона–Больцмана через невозмущенные концентрации свободных зарядов. В электронейтральной плазме потенциал плазмы равен нулю, а в заряженной плазме может принимать положительные или отрицательные значения.

7. Определены критериальные условия применимости выражений для распределения электростатического потенциала в окрестности заряженных частиц в зависимости от их размера. Показано, что для мелких частиц применимо дебаевское распределение, а для крупных – приближение плоскости.

8. Смещение ионизационного равновесия в газовой фазе пылевой плазмы определяется через параметр наравновесности, который зависит от зарядового состояния плазмы и поверхностных свойств границы раздела частица – плазма. Определен физический смысл параметра неравновесности путем применения теории Шокли как разности химических потенциалов равновесной и неравновесной концентраций заряженных частиц.

1. Вишняков В.И., Драган Г.С., Маргашук С.В. Межфазные взаимодействия в низкотемпературной плазме. // Химия плазмы.– М.: Энергоиздат, 1990.– вып. 15. – С. 98–119.
2. Соу С. Гидродинамика многофазных систем. – М.: Мир, 1971.– 536 с.
3. Lampe M., Joyce G., Ganguli G., Gavrishchaka V. Interactions between dust grains in a dusty plasma. // Phys. Plasmas.– 2000.– Vol. 7, №10.– С. 3851–3861.
4. Стырикович М.А., Захарко Ю.А., Мостинский И.Л. и др. Проблемы ввода и вывода ионизирующейся присадки на установке У-25 // ТВТ. – 1974.– Т.12, №2.– С. 440–445.

5. Горенчук В.Е., Драган Г.С., Каримова Ф.Ф. О механизме каталитического влияния карбоната калия на воспламенение и горение угольной частицы // Физика аэродисперсных систем. – Одеса, 1996. – Вып. 35. – С. 46–52.
6. Einbinder H. Generalized equations for the ionization of solid particles. // J. Chem. Phys. – 1957. – Vol. 26, №4. – P. 948–956.
7. Yakubov I.T., Khrapak A.G. Thermophysical and Electrophysical Properties of Low-Temperature Plasma with Condensed Disperse Phase. // Sov. Tech. Rev. B. Therm. Phys. – 1989. – Vol. 2. – P. 269–337.
8. Dragan G.S. Ionization balance displacement in the phase of dust plasma // V-th European Workshop on Dusty and Colloidal Plasmas. – Potsdam (Germany) – 2001. – P. 39.
9. Драган Г.С., Кадыров Т.Н., Мальгота А.А., Соколов Ю.В., Чесноков М.Н. Экспериментальное определение коэффициента диссоциативной рекомбинации // ФГВ. – 1981. – №1. – С. 144–147.
10. Драган Г.С. Определение концентрации электронов в высокотемпературной среде // Физика аэродисперсных систем. – Киев; Одесса: Вища школа, 1982. – вып. 21. – С. 74–77.
11. Вишняков В.И., Драган Г.С., Соколов Ю.В. Применимость многозондового метода измерения проводимости плазмы. // Тез. докл. III Всесоюзн. совещ. по физике низкотемп. плазмы с конд. дисп. фазой. – Одесса. – 1988. – С. 67.
12. Shukla P.K. A survey of dust plasma physics. // Phys. Plasmas. – 2001. – Vol. 8, №5. – С. 1791–1803.
13. Драган Г.С. Пульсирующий режим испарения капли водного раствора карбоната калия в углеводородном пламени // Докл. НАНУ. – 2003. – №1. – С. 87–94.
14. Драган Г.С. Влияние обработки частиц кокса водными растворами калийсодержащих соединений на кинетику их окисления, воспламенения и горения // Физика аэродисперсных систем. – Одесса: Астропринт, 2002. – вып. 38. – С. 82–89.
15. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
16. Головина Е.С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. – М., Энергоатомиздат, 1983. – 173 с.
17. Сидоров А.А., Ануфриенко В.Ф. Изучение спектров ЭПР углей и полукоксов // Кинетика и катализ. – 1966. – Т. 7, №6. – С. 74–81.
18. Львов Б.В., Илюхин А.В., Штэрк Х.И. Каталитическая активность соединений щелочных и щелочно-земельных металлов при окислении графита диоксидом углерода // ХТГ. – 1988. – №1. – С. 118–121.
19. Захарко Ю.А., Мостинский И.Л., Пинхасик М.С., Черкас В.Л. О роли разложения карбоната калия при испарении его капель в высокотемпературном газовом потоке // ТВТ. – 1976. – т. 13, №2. – С. 386–391.
20. Драган Г.С., Мальгота А.А., Протас С.К., Смагленко Т.Ф., Соколов Ю.В., Чесноков М.Н. Экспериментальное исследование конденсированной дисперсной фазы продуктов сгорания твердого топлива. // Тр. междунаучн.-техн. совещания по МГДЭС на угле. – Алма-Ата, 1982. – С. 77–80.
21. Драган Г.С., Чесноков М.Н. Продукты сгорания конденсированных веществ и их электрофизические свойства. – Киев; Одесса: Вища школа, 1984. – Вып. 26. – С. 72–75.
22. Chu J.H., I L., Direct observation of Coulomb crystals and liquids in strongly coupled dusty plasmas // Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 72. – P. 4009–4012.
23. Nefedov A.P., Petrov O.F., Molotkov V.I., Fortov V.E. Formation of Liquidlike and Crystalline Structure in Dusty Plasmas // JETP Lett. – 2000. – Vol. 72, №4. – P. 218–226.
24. Фортов В.Е., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы. – Черноголовка: АН СССР, 1984. – 263 с.
25. Драган Г.С., Маргашук С.В., Чесноков М.Н. Константа равновесной ионизации плазмы с КДФ // Источники и ускорители плазмы. – 1982. – Вып. 6. – С. 92–96.
26. Драган Г.С., Зимин Э.П., Маргашук С.В., Петрущенко Г.Ю. Ионизация в плазме с конденсированной дисперсной фазой // Матер. междунар. научн.-техн. совещ. стран членов СЭВ по МГДЭС на тверд. топливе. – Киев, 1984. – С. 117–120.

27. **Маргашук С.В., Соколов Ю.В.** Условие неидеальности плазмы с конденсированной дисперсной фазой // Физика аэродисперсных систем.– Киев; Одесса: Вища школа.– 1987.– вып. 31.– С. 37–44.
28. **Вишняков В.И., Драган Г.С., Евтухов В.М., Маргашук С.В.** Распределение электростатического потенциала в сферически симметричной плазме // ТВТ.– 1987. – Т.25, №3. – С. 620.
29. **Вишняков В.И., Драган Г.С.** Распределение электростатического потенциала в низкотемпературной плазме во внешнем электрическом поле плоского конденсатора.– Одесса, 1986.– Деп. в УкрНИИТИ № 2295– Ук86.
30. **Вишняков В.И., Драган Г.С.** Условие электронейтральности низкотемпературной плазмы во внешнем электрическом поле // Физика аэродисперсных систем.– Киев; Одесса: Вища школа.– 1987.– Вып. 31.– С. 139–145.
31. **Драган Г.С.** Влияние концентрации легкоионизирующейся присадки на поверхностные процессы в пылевой плазме // Физика аэродисперсных систем.– Одесса: Астропринт, 2003.– Вып.39.– С. 91–97.
32. **Вишняков В.И.** Свойства изотермического контакта металл–плазма продуктов сгорания // Физика аэродисперсных систем.– Киев; Одесса: Вища школа. – 1989.– Вып. 32.– С. 147–157.
33. **Зандберг Э.Я., Ионов Н.И.** Поверхностная ионизация.– М.: Наука, 1969.– 432 с.
34. **Милнс А., Фойхт Д.** Гетеропереходы и переходы металл – полупроводник.– М.: Мир, 1975.– 342 с.
35. **Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г.** Физика полупроводников.– М.: Наука, 1977.– 672 с.

Получено 19.02.2003 г.