

Т.И. Рышкевич, Е.Ф. Михайлов, С.С. Власенко

СТРУКТУРНАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Исследованы структурные параметры сажевых частиц различной природы. Рассмотрено влияние паров воды на изменение фрактальной размерности и коэффициента анизотропии формы агрегатов. Проанализированы причины и выявлены механизмы, ответственные за реструктуринг различных типов саж.

Хорошо известно, что сажа является одним из наиболее оптически активных компонентов атмосферного аэрозоля. К основным источникам сажи в атмосфере относятся прежде всего лесные пожары и пиролиз углеводородного сырья в виде нефти и природного газа. Излучение свойств сажевого аэрозоля становится особенно актуальным в связи с возрастанием антропогенного фактора загрязнения атмосферы [1].

Частицы дымов представляют собой агрегаты, образованные в результате коагуляции большого числа мелких (нанометрового размера) сажевых мономеров и в терминах современной физики называются фрактальными кластерами. Специфика свойств таких систем определяется сильно разреженной структурой, что приводит к чрезвычайно низкой плотности порядка 0,01–0,02 г/см³. Физические свойства, особенно аэродинамические и оптические, фракталов сажи существенно отличаются от соответствующих свойств как эквивалентной по массе (или размеру) однородной частицы, так и системы независимых малых частиц [2]. Данное обстоятельство приводит к необходимости углубленного изучения подобного класса аэрозолей с целью более корректного описания их физических свойств в современных численных моделях атмосферы.

Следствием особенности структуры сажевых частиц является ее восприимчивость к внешнему воздействию. В атмосфере одним из определяющих факторов внешнего воздействия является водяной пар. Однако характер взаимодействия фракталов сажи с парами воды практически не изучен. В связи с этим представляется весьма актуальным проанализировать причины и выявить физические механизмы, ответственные за изменение структуры сажевых частиц. В статье представлены результаты лабораторных экспериментальных исследований, направленных на решение данной проблемы.

Для исследований были отобраны образцы сажи, образовавшейся при сжигании сосны, природного газа, западно-сибирской нефти, и углерода, полученного в плазме дугового разряда углеродных стержней. Структурный анализ частиц дымов проводился по данным компьютерной обработки электронных микроскопических изображений.

Для всех типов сажи определялись фрактальная размерность, коэффициент анизотропии формы, средний размер мономеров и средний размер кластера. Усреднение проводилось по выборке порядка пятисот кластеров. Средний размер мономеров для всех типов сажи приблизительно одинаков и составляет $d = (40 \pm 8)$ нм. Все структурные параметры фрактальных агрегатов определялись до и после воздействия водяного пара. Образцы выдерживались в течение 10 мин в атмосфере насыщенного водяного пара при температуре 40°C.

Результаты измерения фрактальной размерности и среднего размера кластера для всех типов саж представлены в таблице.

Изменение структуры сажевых частиц под действием водяного пара

Исходный материал сажевых частиц	Фрактальная размерность частиц		Средний размер частиц, мкм	
	до воздействия	после воздействия	до воздействия	после воздействия
Сосна	1,76	1,88	0,59	0,47
Нефть	1,72	1,85	0,53	0,40
Углерод	1,74	1,76	0,45	0,45

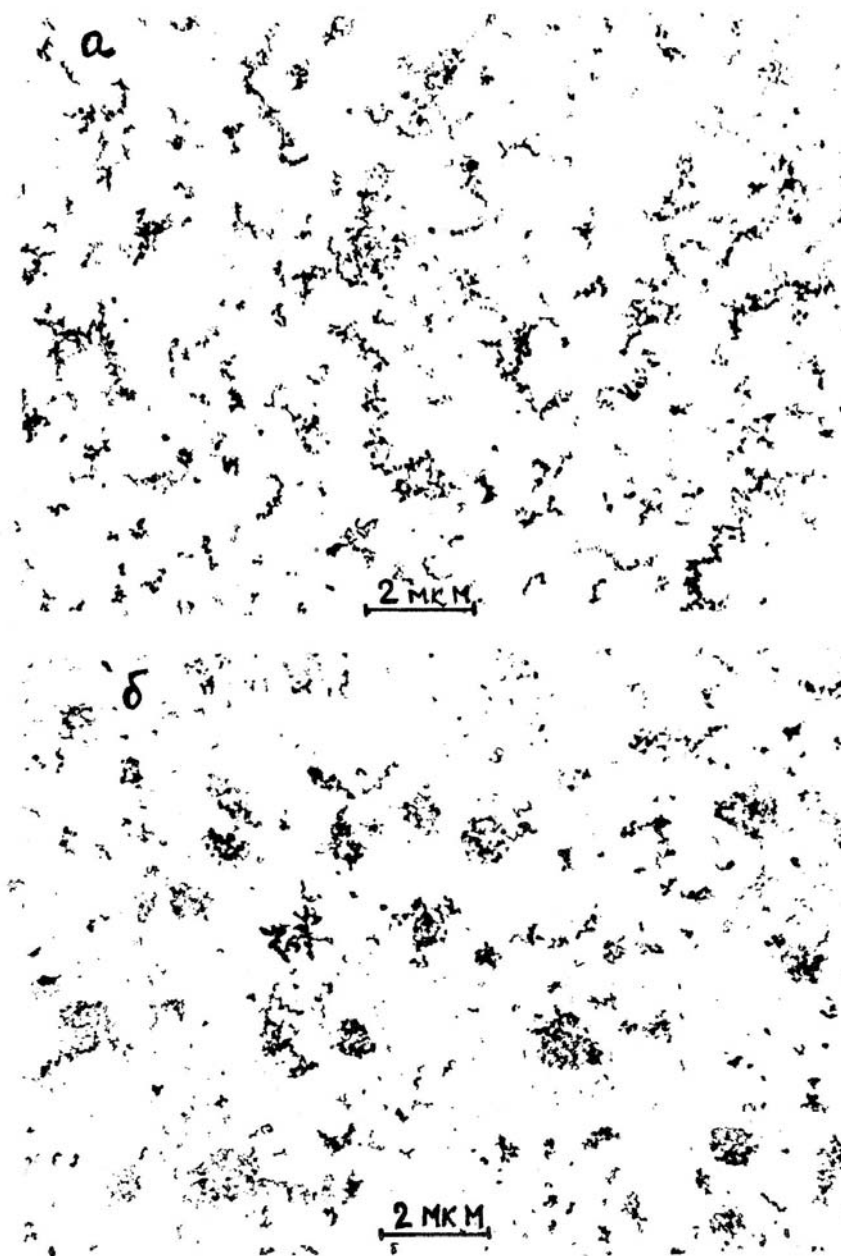


Рис. 1. Микрофотографии кластеров сажи, полученной при сжигании нефти: *a* – до воздействия; *б* – после воздействия паров воды

Из приведенных данных видно, что средний размер образцов сажи, полученной при сжигании сосны и нефти, уменьшается приблизительно на 25%, а фрактальная размерность увеличивается на 10%, что отражает результат изменения плотности. Факт изменения структуры наглядно демонстрируют микрофотографии, изготовленные до и после воздействия паров воды (рис. 1).

Вторым важным параметром, отражающим изменение структуры фрактальных агрегатов, является коэффициент анизотропии формы, который представляет собой отношение длины к ширине прямоугольника, описывающего отдельный агрегат. Результаты измерений, полученные в виде зависимости коэффициента анизотропии формы от размера кластера, представлены на рис. 2.

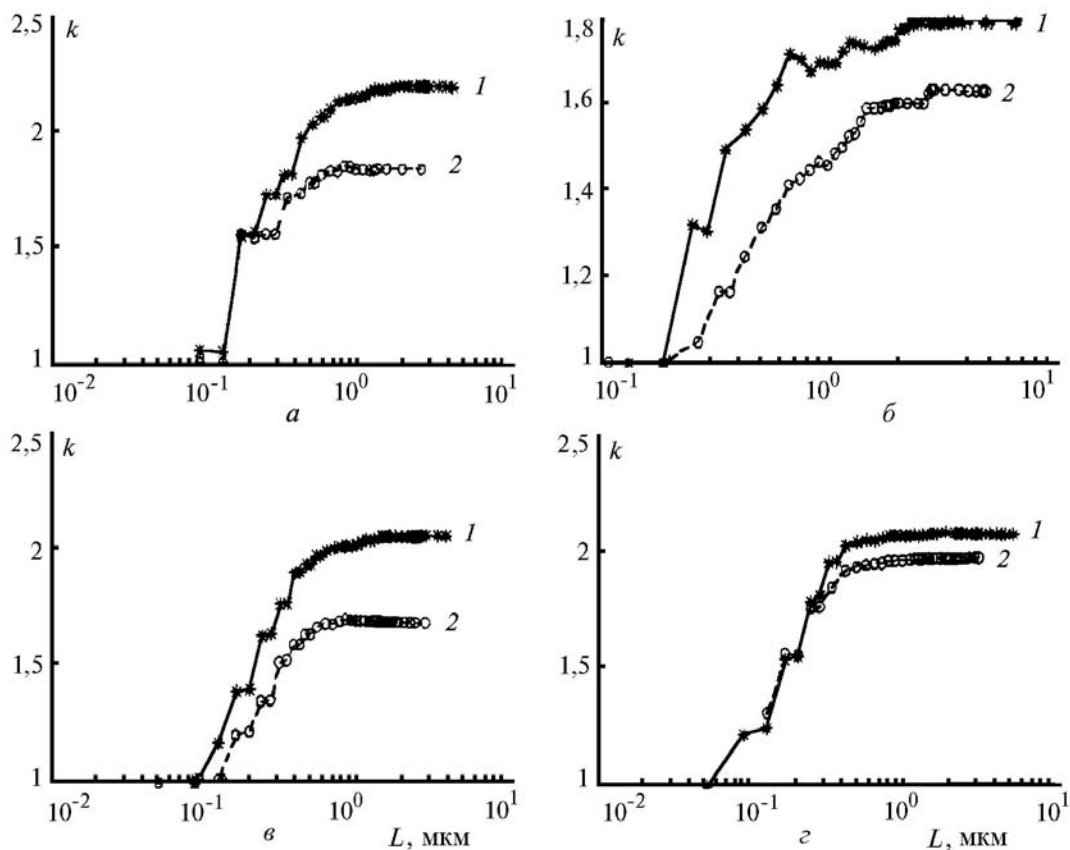


Рис. 2. Зависимость коэффициента анизотропии формы от размера кластера сажи, полученной при сжигании: *a* – сосны; *б* – природного газа; *в* – нефти; *г* – чистого углерода, полученного при испарении углеродных стержней в плазме дугового разряда. Во всех случаях кривая 1 – до воздействия; 2 – после воздействия паров воды

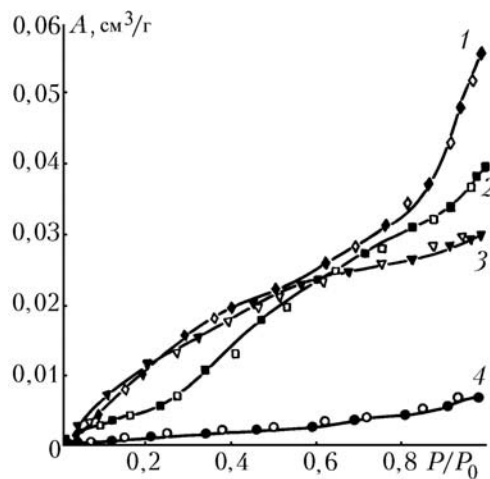


Рис. 3. Экспериментальные изотермы адсорбции паров воды при температуре образца 25°C для сажи, полученной при сжигании: 1 – сосны; 2 – нефти; 3 – природного газа; 4 – чистого углерода, полученного испарением углеродных стержней в плазме дугового разряда. Заштрихованные символы относятся к адсорбционной ветви; незаштрихованные к десорбционной

Сравнительный анализ графиков показывает, что сажа разных типов неодинаково восприимчива к воздействию водяного пара. Во всех случаях заметно отличие зависимостей коэффициентов анизотропии формы от размера кластера сажи и чистого углерода. Причиной столь сильного отличия является наличие высокомолекулярных веществ (смола), сорбирован-

ных на поверхности первичных углеродных ядер. Данный факт хорошо коррелирует с результатами адсорбционных измерений. Полученные экспериментальные изотермы адсорбции паров воды на аналогичных образцах представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что абсолютное значение поглощаемого водяного пара для чисто углеродной сажи почти на порядок отличается от абсолютного значения саж, образованных при горении соответствующего углеводородного сырья.

Совместный анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что степень реструктурирования агрегатов определяется главным образом двумя факторами: природой межчастичного контакта и способностью к смачиванию. Известно, что при горении углеводородного сырья, помимо сажи, образуются высокомолекулярные органические вещества. Смолистые продукты адсорбируются на поверхности частиц, поэтому коагуляционный контакт между ними осуществляется через межфазовый слой, понижающий энергию связи. Фрактальные агрегаты, содержащие элементы с ослабленной энергией межчастичного взаимодействия, в большей степени склонны к реструктурированию под действием внешних напряжений. С другой стороны, наличие на поверхности частиц органических веществ, содержащих кислород в виде гидроксильных и карбонильных групп, существенно повышает способность системы поглощать водяной пар, а следовательно, увеличивает ее смачиваемость.

В общем виде механизм изменения структуры фрактальных кластеров под действием паров воды можно представить следующим образом. Фрактальные агрегаты, являясь ядрами конденсации, поглощают пар. В местах образования капель, за счет сил поверхностного натяжения, происходит деформация структуры, приводящая к образованию более плотных глобул. И если критический размер капли полностью перекрывает размер фрактала, то деформации подвержен весь объект. В противном случае образуются отдельные «клубки» в матрице фрактала. Оба варианта изменения структуры под действием паров воды демонстрируют микрофотографии кластеров сажи, при этом рис. 1, б относится к первому типу реструктурирования, рис. 4 – ко второму. Принципиально важное значение для конденсационной активности имеет наличие заряда на фракталах [3]. В этом случае даже на несмачиваемых углеродных частицах (чистый углерод) в местах сосредоточения зарядов образуются глобулы. Из рис. 4 видно, что этот процесс происходит в основном на периферийных участках агрегата. В силу дальнего действия характера кулоновских сил именно эти участки являются наиболее вероятным местом «связывания» заряженных частиц.

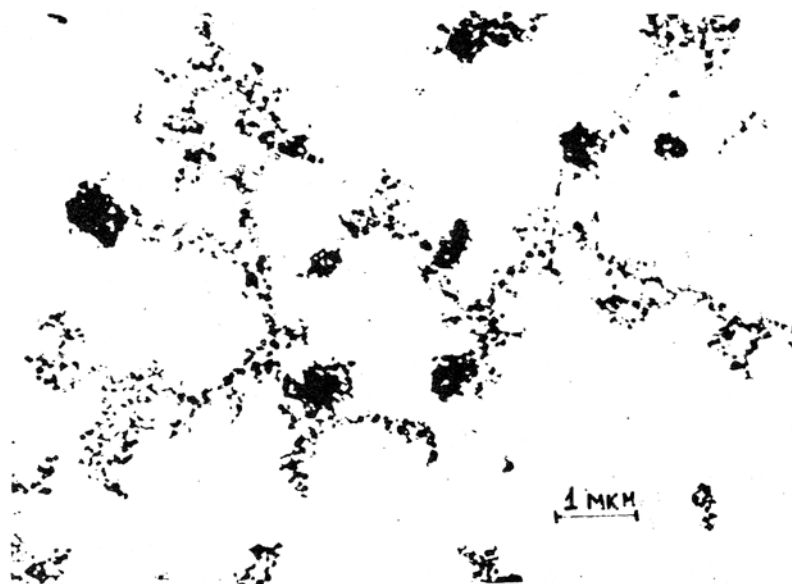


Рис. 4. Микрофотографии кластеров сажи, полученной при испарении углерода в плазме дугового разряда

Таким образом, из полученных результатов следует, что одна из возможных причин неоднозначности в интерпретации экспериментальных данных оптических измерений аэрозолей,

содержащих сажевый компонент, может быть обусловлена структурной изменчивостью частиц сажи под влиянием внешних факторов, в том числе паров воды.

1. Colbeck I., Appleby L., Hardman E. J., Harrison R. M. The Optical Properties and Morphology of Cloud-processed Smoke // *J. Aerosol Sci.* V. 21. N 4. P. 527–538.
2. Berry M. V., Percival I. C. Optical of fractal clusters such as smoke // *Optica Acta.* 1986. V. 33. N 5. P. 577–591.
3. Михайлов Е.Ф., Власенко С.С., Киселев А.А. Некоторые особенности образования фрактальных кластеров при релаксации аэрозольной плазмы // *Физика плазмы.* 1995. Т. 21. N 5. С. 442–448.

Институт физики
Санкт-Петербургского университета

Поступила в редакцию
26 января 1996 г.

T.I. Ryshkevich, E.F. Mikhailov, S.S. Vlasenko. **Structural Variability of Soot Particles of Different Origin.**

Structural parameters of different soot types have been investigated. Variations of soot aggregates fractal dimension and anisotropy due to water vapor effect was found. The general factors responsible for restructuring of soot of different types are discussed.