

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им.М.В.ЛОМОНОСОВА**

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ
ФИЗИКИ
им. Д.В.СКОБЕЛЬЦИНА**

Поповичева О.Б., Персианцева Н.М.,

НИИЯФ МГУ

Зубарева Н.А., Шония Н.К.,

Химический факультет МГУ

Старик А.М., Савельев А.М.

Центральный Институт Авиамоторостроения

**Сажевые аэрозоли в верхней
тропосфере:
свойства и последствия эмиссии авиации**

Препринт НИИЯФ МГУ -2005 -17/783

УДК 551.510.53

ББК 22.345

E-mail: polga@mics.msu.su

Preprint of Institute of Nuclear Physics №2005-17/783

Popovicheva O.B., Persiantseva N.M., Zubareva N.A., Shonija N.K., Starik A.M., Savel'ev A.M.

**SOOT AEROSOLS IN UPPER TROPOSPHERE:
PROPERTIES AND IMPACT OF AVIATION**

Abstract

The review is devoted to original results obtained by analysis of the physico-chemical properties of soot particles produced at the cruise combustion conditions of a modern aircraft engine. The experimental studies of the soot formation, hygroscopicity and ice nucleation ability are reported. The potential of soot aerosols to act as cloud condensation nuclei in the aircraft plume and as ice nuclei in the upper troposphere is estimated. The comparison results are suggested for laboratory surrogates assuming for atmospheric studies. The global predictions of aviation emission upon atmosphere are discussed.

This work has been carried out under support of the CRDF grant RC1-2327-MO-02 and the grant of President of Russian Federation SS-1713.2003.2

**Поповичева О.Б., Персианцева Н.М., Зубарева Н.А., Шония Н.К.,
Старик А.М., Савельев А.М.**

**САЖЕВЫЕ АЭРОЗОЛИ В ВЕРХНЕЙ ТРОПОСФЕРЕ:
СВОЙСТВА И ПОСЛЕДСТВИЯ ЭМИССИИ АВИАЦИИ**

Аннотация

Данный обзор посвящен описанию новых оригинальных результатов анализа физико-химических свойств частиц сажи, полученных на круизном режиме работы реактивного двигателя самолета. Представлен современный уровень экспериментальных исследований механизмов формирования частиц сажи, их гигроскопичности и эффективности льдообразования. Оценена способность сажевых аэрозолей образовывать облачные ядра конденсации в следе самолета и ядра нуклеации льда в верхней тропосфере. Приведены результаты сравнений свойств модельных лабораторных саж, предлагаемых для атмосферных исследований. Приведены глобальные прогнозы последствий эмиссии авиации в атмосферу.

Работа выполнена при поддержке гранта CRDF RC1-2327-MO-02 и проекта НШ-1713.2003.2

©Поповичева О.Б., Персианцева Н.М., Зубарева Н.А.,
Шония Н.К., Старик А.М., Савельев А.М.

©НИИЯФ МГУ, 2005

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	4
2. УСЛОВИЯ И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ САЖИ ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ.....	7
3. УСЛОВИЯ ГОРЕНИЯ В КАМЕРЕ СГОРАНИЯ РД И ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ САЖИ.....	13
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ: СБОР ЧАСТИЦ САЖИ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	15
5. РЕЗУЛЬТАТЫ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ САЖИ.	
5.1. МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СОСТАВ.....	16
5.2. МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ	21
5.3. ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ.....	26
5.4. ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ	27
6. ФОРМИРОВАНИЕ ОБЛАЧНЫХ ЯДЕР КОНДЕНСАЦИИ.....	32
7. ПОВЕДЕНИЕ ЧАСТИЦ САЖИ В ВОДЕ.....	37
8. ЗАМЕРЗАНИЕ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ.....	38
8.1. ДИНАМИКА И СТРУКТУРА ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ САЖИ.....	38
8.2. АДСОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ.....	42
9. ЛЬДООБРАЗОВАНИЕ В АТМОСФЕРЕ	
9.1. НУКЛЕАЦИЯ ЛЬДА ИЗ ПАРОВ ВОДЫ	45
9.2. ГЕТЕРОГЕННОЕ ЗАМЕРЗАНИЕ ВОДЫ.....	49
10. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧАСТИЦ САЖИ В СТРУЕ САМОЛЕТА	
10.1. ГИДРАТАЦИЯ В СТРУЕ.....	51
10.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С H_2SO_4 , HNO_3 И СУЛЬФАТНЫМИ АЭРОЗОЛЯМИ.....	52
10.3. ФОРМИРОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИОННОГО СЛЕДА САМОЛЕТА.....	56
11. ВТОРИЧНЫЙ ЭФФЕКТ ЭМИССИИ САЖИ: ОБРАЗОВАНИЕ ОБЛАКОВ	
11.1. ЭВОЛЮЦИЯ КОНДЕНСАЦИОННОГО СЛЕДА И ВОЗМУЩЕНИЕ ОБЛАЧНОСТИ	59
11.2. ИНИЦИИРОВАНИЕ ПЕРИСТЫХ ОБЛАКОВ.....	62
12. ПОСЛЕДСТВИЯ ЭМИССИИ И ГЛОБАЛЬНЫЕ ПРОГНОЗЫ.....	68
13. ЛИТЕРАТУРА.....	69
14. ПРИЛОЖЕНИЕ.....	78

1. ВВЕДЕНИЕ.

Возможные климатические последствия, вызванные полетами авиации в верхней тропосфере, являются в настоящее время одним из существенных факторов антропогенного воздействия на атмосферу. Оценивается, что ежегодно растущая эмиссия углекислого газа, воды и метана может повлиять на химический и радиационный баланс атмосферы (IPCC, 1999), что наряду с повышенным образованием сульфатных аэрозолей может привести к изменению климата (Поповичева и соавторы, 2000). Считается, что самое значительное воздействие на верхнюю тропосферу следует ожидать в результате выбросов твердотельных продуктов неполного сгорания топлива – частиц сажи. Они составляют фракцию нелетучих аэрозолей струи самолета с типичным средним диаметром 35 нм (Petzold et al., 1999). Индекс эмиссии сажи варьируется от 10^{15} до 10^{17} частиц на кг сжигаемого топлива (в зависимости от типа двигателя), что соответствует концентрации частиц сажи в диапазоне $10^5 - 10^7 \text{ см}^{-3}$ в ближнем поле струи (IPCC).

До недавнего времени все исследования авиационных аэрозолей были сфокусированы на определении их полной эмиссии и числа дымности. Однако обнаружение в натуральных исследованиях верхней тропосферы (ВТ) и нижней стратосферы (НС) постоянно существующего аэрозольного сажевого слоя и доказательство корреляции между массовой концентрацией частиц сажи с потребляемым авиацией топливом (Blake and Kato, 1995; Pueschel et al., 1997) инициировали последующие многочисленные измерения, особенно в коридорах полетов авиации. Было показано, что в ВТ и НС сажевые аэрозоли размером 0.1-0.5 мкм существуют в виде агломератов первичных частиц диаметром 20-40 нм (Black and Kato, 1995; Strawa et al., 1999). Их средняя концентрация изменяется в пределах от 0.004 до 0.5 см^{-3} . Такие частицы доминируют в составе атмосферных аэрозолей в смеси с органикой, минералами почвы и металлическими примесями (Kuhn et al., 1998).

Первоначально при оценках климатических последствий эмиссии сажевых аэрозолей основное внимание было сфокусировано на возможном изменении химического баланса атмосферы в результате протекания гетерогенных химических реакций на частицах сажи (Lary et al., 1997). Однако до сих пор не обнаружено сколько-нибудь значительного влияния сажевых аэрозолей на концентрацию реактивных газов в атмосфере (Saathoff et al., 2001; Strawa et al., 1999). Также были проведены оценки возможного радиационного воздействия сажевых аэрозолей, как частиц, сильно поглощающих солнечное излучение (Rahmes et al., 1998). Полученный эффект нагревания атмосферы по абсолютной величине в ~ 30 раз уступает радиационному эффекту

охлаждения атмосферы природными сульфатными аэрозолями. Поэтому в настоящее время выделяются два других наиболее существенных фактора, определяющих последствия эмиссии сажи в атмосферу: (1) формирование долгоживущих конденсационных следов (прямой эффект) и (2) инициирование образования перистых облаков (вторичный эффект).

Легко наблюдаемый прямой эффект всесторонне изучался в ряде европейских проектов и проектов NASA (TRADEOFF, EXCAVATE, SUCCESS). Анализ процессов формирования конденсационного следа самолета (Karcher et al, 1996) и регистрация в струе дозвукового самолета частиц диаметром 0.15 мкм (Schumann et al., 1996), размер которых является оптимальным для образований облачных ядер конденсации, привели к выводу о возможной значительной роли эмитируемых сажевых аэрозолей как центров нуклеации льдовых частиц. При анализе состава льдообразующих аэрозолей в струе самолета (Chen et al., 1998; Kuhn et al., 1998) и нелетучих ядер льдовых частиц конденсационного следа (Petzold, 1998a) было показано, что содержание в них углерода доминирует. Утверждается, что 1/3 эмитируемых сажевых аэрозолей участвует в формировании льдовых частиц следа (Schroder et al, 1998). Однако отсутствие до настоящего времени экспериментальных исследований адсорбционной и нуклеационной способности частиц сажи, эмитируемых реактивным двигателем самолета, оставляет вопрос о механизме гетерогенной нуклеации льда в выхлопной струе самолета нерешенным.

Авторы теоретических моделей, полагая, что частицы сажи гидрофобны, предлагают разные механизмы их активации в струе для последующей конденсации на них паров воды. Так, в (Karcher et al., 1996, 1998a; Schumann 1996; Gleitzman and Zellner, 1998) был предложен процесс активации частиц сажи молекулами серной или азотной кислоты, накапливающимися на поверхности в результате взаимодействия с газообразными H_2SO_4 и HNO_3 , а также с аэрозольными частицами струи, а в (Pоровичева 2003a) - процесс активации заряженных частиц сажи вследствие их взаимодействия с кластерными ионами, формирующимися в струе. Однако исследования условий формирования конденсационного следа при низком и нормальном содержании серы в топливе показали, что они идентичны, и только при повышенном содержании серы наблюдалось более раннее образование льдовых частиц (Schumann et al., 1996).

Многочисленные натурные наблюдения эволюции конденсационного следа самолета показали, что в пересыщенной атмосфере он может трансформироваться в перистые облака, которые в случае невозмущенной фоновой атмосферы не образуются (Jensen et al., 1998). В случае прохождения самолета через перистые облака наблюдалось увеличение концентрации в них льдовых частиц (Strom and

Ohlsson, 1998). Ежегодный рост частоты появления перистых облаков, до 10% за декаду в коридорах полетов авиации, позволяет предположить, что эмитированные авиацией сажевые аэрозоли являются также эффективными ядрами конденсации для образования облачности в ВТ (Boucher, 1999). Они играют весьма значительную роль, инициируя гетерогенную нуклеацию льда при более низких пересыщениях, чем это необходимо для гомогенного замерзания сульфатных аэрозолей. Это, в свою очередь, приводит к увеличению поверхности покрытия перистыми облаками (Jensen et al., 1997; DeMott, 1997).

По теоретическим оценкам (Hendricks et al., 2003) до 40% эмитированных авиацией частиц являются потенциальными ядрами нуклеации. Они могут определять разницу в порогах образования перистых облаков, зарегистрированную в северном и южном полушариях (Naag et al., 2003). С увеличенным облачным покрытием и изменением микрофизических свойств природных перистых облаков связывается в настоящее время и наибольший климатический эффект от полетов авиации (IPCC). Однако, несмотря на значительную важность именно косвенного эффекта, провести натурные измерения для установления его величины крайне затруднительно. Более того, детальные исследования льдообразующей способности сажевых аэрозолей в ВТ, необходимые для моделирования этого эффекта в климатических моделях, отсутствуют. Ситуация могла бы быть улучшена в результате проведения лабораторных исследований, однако вопрос о модельном образце авиационной сажи до конца не решен (Popovicheva et al., 2003b). Вместо этого существует несколько типов лабораторных саж для атмосферных исследований: коммерческие (Wyslozil et al., 1994; DeMott 99), создаваемые разрядом на графитовых стержнях (Wentzel et al., 2003; Saathoff et al., 2001; Кузнецов и соавторы, 2003) и получаемые горением газообразных топлив и керосинов в различных горелках (Chughtai et al., 1999; Salgado Munoz and Rossi, 2002). Все они отличаются по размеру частиц, величине поверхности, строению и составу, и поэтому демонстрируют значительное разнообразие химических свойств, гигроскопичности и способности образовывать ядра нуклеации льда. Поэтому в данной ситуации все существующие климатические модели вынуждены использовать упрощенные предположения (Gierens, 2003) о существовании некоторого порогового значения концентрации ядер нуклеации в атмосфере и эта неопределенность является в настоящее время основным ограничением для количественных оценок климатических последствий эмиссии авиации в атмосфере.

Наиболее последовательный подход для оценки эффектов эмиссии сажевых аэрозолей начал развиваться недавно в рамках европейских

проектов SULFUR, PartEmis и проекта INTAS 2000-0420. Был проведен ряд экспериментов по характеристике свойств частиц сажи, производимых непосредственно камерой сгорания реактивного двигателя (РД) (Petzold et al., 1998b; Petzold et al., 2003; Popovicheva 2004). Данный обзор посвящен описанию новых оригинальных результатов анализа физико-химических свойств частиц сажи, полученных на круизном режиме работы РД, и последующих изменений этих свойств в условиях следа самолета. Для сравнения приведены результаты исследований на модельных лабораторных образцах сажи. Представлен современный уровень экспериментальных исследований гигроскопичности частиц сажи и эффективности льдообразования, оценена способность сажевых аэрозолей образовывать облачные ядра конденсации в следе самолета и ядра нуклеации льда в верхней тропосфере. Описаны глобальные прогнозы последствий эмиссии авиационных сажевых аэрозолей на атмосферу.

2. УСЛОВИЯ И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ САЖИ ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

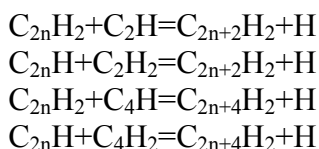
Сажевые частицы формируются в обогащенной топливом зоне камеры сгорания, где количество кислорода недостаточно для осуществления конверсии исходного углеводорода в CO_2 и H_2O , являющихся основными продуктами окисления углеводородных топлив. За последние 20 лет был достигнут значительный прогресс в понимании механизмов образования сажевых частиц. В настоящее время считается, что формирование сажевых частиц начинается с пиролиза углеводородных молекул, содержащих несколько атомов углеводорода. Сформировавшиеся наночастицы содержат миллионы атомов углерода. Наименьшие обнаруженные частицы сажи имеют диаметр 5 нм и содержат $2,5 \cdot 10^5$ атомов углерода.

Исследования структуры сажи, выполненные на электронном микроскопе, показывают, что сажа представляет собой агломераты небольших частиц почти сферической формы. Сажевые агломераты (кластеры) могут включать до 400 таких первичных частиц (сферул), диаметр которых лежит в диапазоне 10-80 нм. Кластеры могут иметь как сферическую форму, так и форму, подобную протяженной цепи. Они называются обычно вторичными частицами и включают в себя от десятков до сотен сферул.

Несмотря на то, что процесс формирования сажевых частиц зависит от условий горения, вида топлива и даже от конструкции камеры, тем не менее, можно выделить общие характерные стадии процесса: (1) образование крупных молекул в газовой фазе, являющихся

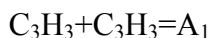
«строительным материалом» для сажевых частиц; (2) увеличение размера ядер частиц сажи за счет гетерогенных реакций на поверхности с газовыми компонентами; (3) коагуляция ядер и формирование частиц более крупных; (4) агломерация первичных частиц сажи и образование протяженных агрегатов с цепной структурой.

Образование молекулярных ядер - наиболее важная стадия формирования сажевых частиц. При частичном окислении или пиролизе исходного углеводорода в обогащенной топливом зоне пламени или камеры сгорания образуются простейшие углеводородные радикалы C_2H , C_2H_2 , реакции между которыми приводят к появлению молекул ацетилена (C_2H_2), а затем к формированию полииновых молекул, $C_{2n}H_2$ ($n=1...8$), и молекул полиароматических углеводородов (молекул содержащих одно или несколько бензольных колец). Полииновые молекулы имеют линейную структуру и формируются в результате протекания быстрых радикальных реакций

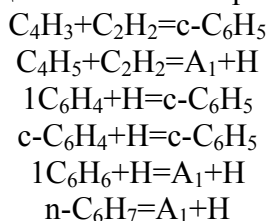


Стабильность полииновых молекул уменьшается с увеличением их длины. Экспериментально не обнаружены цепочки длиннее, чем $C_{12}H_2$.

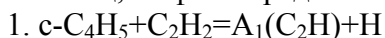
Циклические углеводородные молекулы образуются из линейных молекул. Одним из важнейших каналов образования первого ароматического кольца A_1 (бензола) является реакция рекомбинации пропаргил радикалов

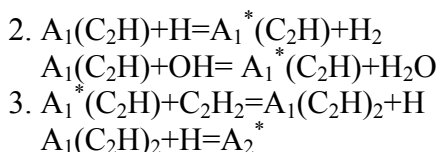


Вероятно, этот процесс включает несколько элементарных стадий. Рассматривают также и другие каналы образования фенил радикала ($c-C_6H_5$) бензола с участием ацетилена и атомарного водорода

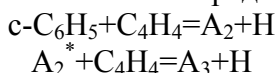


Дальнейший рост полиароматических молекул углеводородов происходит в основном по так называемому НАСА (hydrogen-abstraction-acetylene-addition) механизму (Apel et al., 2000). Его удобно проиллюстрировать на примере образования нафтил радикала A_2^* , состоящего из двух ароматических колец, из фенил радикала $c-C_6H_5$

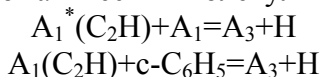




Наряду с этим механизмом в схему формирования полиароматических углеводородов в современных моделях [Apel et al.,2000; Skjoth-Rasmussen et al, 2004] включаются и другие каналы. Например, взаимодействие винилацетилена (C_4H_4) с ароматическими радикалами



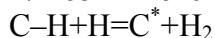
и взаимодействие полиароматических молекул между собой



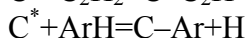
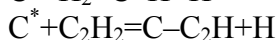
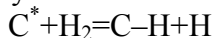
В экспериментах полиины и полиароматические углеводороды были зарегистрированы наряду с другими компонентами смеси в зоне формирования сажи в пламенах. Таким образом, можно констатировать, что зарождение сажевых частиц происходит благодаря газофазным процессам. Экспериментальные исследования показывают, что переход от ядер к частицам происходит при молекулярной массе предвестников ~500-2000 атомных единиц массы. В зависимости от типа газофазных предвестников различают несколько моделей формирования сажи: полииновая (Krestinin et al., 2000), полиароматическая (Frenklach et al., 1991) и, так называемая, ионная (Calcote et al., 1990) модели.

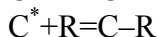
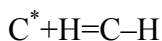
Полииновая модель основана на том факте, что термическая стабильность полиинов, простейшим из которых является ацетилен, увеличивается с ростом температуры, в то время как стабильность других соединений, образующихся при горении углеводородных топлив, падает. Предполагается, что каждый полииновый радикал ($C_{2n}H$) и молекула ($C_{2n}H_2$) или две молекулы реагируют с образованием полииновых комплексов со свободной связью, к которой опять присоединяется полииновая молекула. Этот процесс можно рассматривать как полимеризацию полиинов, которая ведет к образованию полимерных глобул (зародышей): $C_{10}H_3^*(C_{10}H_2)+C_{10}H_2 \rightarrow$ ядро полимеризации. Рассматриваются следующие гетерогенные реакции на поверхности глобул в процессе их роста (Krestinin,2000)]

1. Возникновение активной связи:

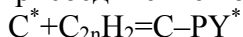


2. Тушение активной связи:

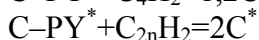




3. Присоединение полииновых молекул к активной связи:



4. Размножение активных связей:



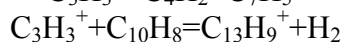
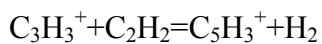
Здесь $PY^* = C_{2n}H$, Ar – ариловый радикал, R – углеводородный радикал.

В таком рассмотрении скорость нуклеации (образования зародышей сажевых частиц) равна скорости образования полииновых комплексов. Первичные сажевые частицы в данной модели имеют полимерную структуру и высокую скорость роста поверхности частиц. Образовавшиеся частицы коагулируют друг с другом в результате столкновений. Таким образом, возникают кластеры и агрегаты разной фрактальности.

Необходимо отметить, что в последнее время была показана тесная связь между образованием полииновых цепочек и формированием полиароматических углеводородов, фуллеренов и фуллереноподобных структур (Smalley, 1997) Поэтому при горении углеводородных топлив, наряду с сажевыми частицами регистрируются и фуллереновые структуры.

В полиароматической модели (ее создание можно отнести к 80 годам прошлого столетия) ароматические углеводороды (бензол, толуол и др.) рассматриваются как стабильные структуры, способные к последовательному росту. В рамках этой модели отдельные молекулы полиароматических углеводородов ПАУ (мономеры), достигшие определенного размера, например молекулы, содержащие 4 бензольных кольца – A_4 , начинают при столкновении с другими молекулами кластеризоваться, т.е. формировать ПАУ димеры, ПАУ тримеры и т.д. В конце концов, такие ПАУ кластеры эволюционируют в твердые частицы. Важной стадией формирования полидисперсного ансамбля сажевых частиц в данной модели является рост поверхности образовавшихся кластеров и частиц за счет осаждения молекул из газовой фазы. (Frenklach and Wang, 1991) этот механизм аналогичен механизму формирования ПАУ молекул в газовой фазе, т.е. в основе его лежит присоединение к свободной связи находящейся на поверхности молекулы ПАУ ацетилена, а свободные связи на поверхности частиц образуются в результате гетерогенных реакций с H_2/H , $H_2O/OH/O_2$. И в этой модели коагуляция первичных частиц играет весьма важную роль в формировании более крупных кластеров и агломератов и, в конечном счете, в формировании распределения частиц по размеру.

Помимо полииновой и полиароматической моделей формирования сажевых частиц, начиная с середины 60-х годов прошлого столетия, разрабатывалась и ионная модель. В основе ее лежит тот факт, что в ацетилено-кислородных пламенах перед зоной образования сажевых частиц была зарегистрирована достаточно высокая концентрация положительных тяжелых полиароматических углеводородных ионов, которые согласно этой модели являются предвестниками малых сажевых частиц (Calcote and Keil,1990). В последние годы такие положительно заряженные предвестники ПАУ⁺ с массой ≈2000 а.е.м., наряду с фуллереноподобными ионами были обнаружены в C₂H₂/O₂ и C₆H₆/O₂ ламинарных пламенах (Weilmunster et al., 1999). Согласно (Calcote and Keil,1990) образование положительно заряженных сажевых предвестников (ПАУ⁺) происходит в результате взаимодействия ионов C₃H₃⁺, образующихся в результате хемоионизационных реакций, и их производных с полииновыми молекулами или с полиароматическими радикалами

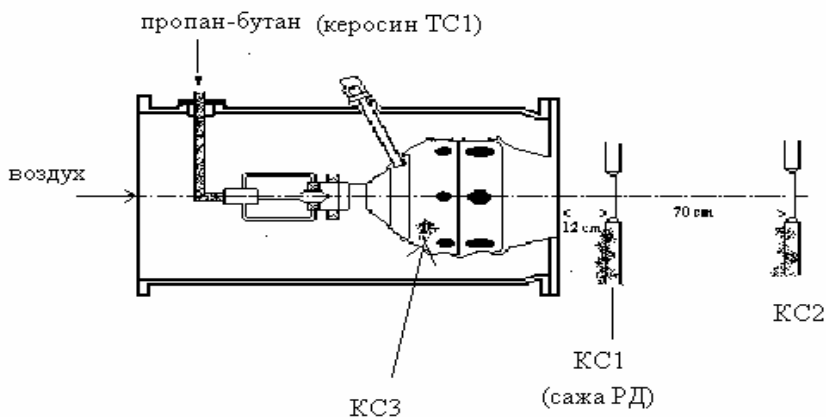


и далее (например, C₁₃H₉⁺ + C₂H₂ = C₁₅H₉⁺ + H₂). Часть из этих предвестников в результате соединения с электронами становятся нейтральными и образуют малые сажевые частицы, которые увеличиваются в размере вследствие конденсации ПАУ молекул на их поверхности. При этом может существовать как положительно заряженная, так и нейтральная фракции сажевых частиц.

По-видимому, все описанные выше механизмы участвуют в формировании сажевых частиц. Однако, несмотря на значительный прогресс в понимании закономерностей образования сажи, модели, способной количественно предсказать основные свойства сажевых частиц (распределение по размеру и заряду, свойства поверхности, состав, их оптические характеристики) пока не существует.

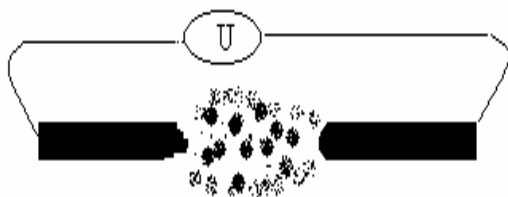
В последнее время были созданы численные алгоритмы для расчета временных характеристик процесса формирования сажевых частиц, выхода сажи и функции распределения частиц по размеру, объединяющие механизмы, заложенные в полииновую и полиароматическую модели (Vlasov and Warnatz,2002; Naydenova et al., 2005). Но даже такая объединенная модель не способна объяснить имеющиеся экспериментальные данные о наличии положительного и отрицательного заряда на сажевых частицах, образующихся в углеводородно-воздушных пламенах (Barone et al., 2003; Onischuk et al., 2003)

Рис.1 **Авиационная сажа и лабораторные образцы**
Камера сгорания РД: сажи КС и сажа РД

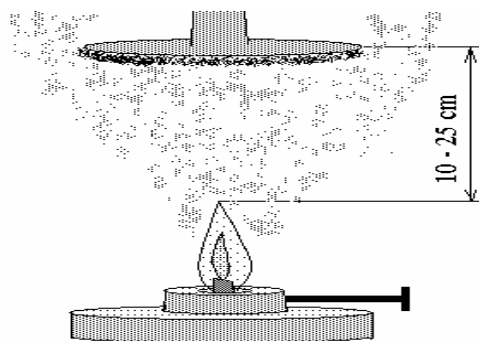


Модельные лабораторные сажи:
 PALAS , GfG1000 Палас сажа

Керосиновая сажа



Разряд на графитовых стержнях



керосиновая лампа, авиационный керосин

Анализ, проведенный недавно (Савельев и соавторы, 2004; Starik et al., 2004) показал, что основной причиной формирования ансамбля положительно и отрицательно заряженных частиц является взаимодействие первоначально нейтральных частиц с образующимися в пламенах и камерах сгорания реактивных двигателей ионами и

электронами, концентрация которых в высокотемпературной области ($T \sim 2000-2400$ К) достигает 10^9-10^{11} см $^{-3}$ (Starik et al., 2004; Fialkov, 1997). При этом на начальной стадии взаимодействия вследствие более высокой скорости прилипания электронов к сажевым частицам, на них аккумулируется значительный отрицательный заряд (частицы с $d \approx 100-150$ нм могут зарядиться до $q = 40-60 e$, где e – заряд электрона, даже на частицах с $d \approx 15-20$ нм может накапливаться заряд $q = 10-12 e$). Однако с течением времени распределение частиц по заряду становится более симметричным, а заряд, аккумулированный даже крупными частицами, не превышает $|q| = 10 e$. Согласно результатам численного моделирования для установления такого распределения необходимо время $\sim 5-10$ мс, что соответствует времени пребывания газа в камере сгорания авиационного газотурбинного двигателя.

Следует отметить, что хотя механизмы формирования сажевых частиц и их электрического заряда в пламенах и в камерах сгорания энергоустановок и авиационных двигателей практически одни и те же, тем не менее, существуют определенные особенности режимов горения в таких системах, которые могут существенным образом повлиять на свойства эмитируемых в атмосферу сажевых частиц.

3. УСЛОВИЯ ГОРЕНИЯ В КАМЕРЕ СГОРАНИЯ РД И ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ САЖИ.

Современные камеры сгорания авиационных двигателей работают в диффузионном турбулентном режиме. Схема одной из типичных камер сгорания представлена на рис.1. Топливо (авиационный керосин) и окислитель (воздух) подаются отдельно с большой скоростью $\sim 50-100$ м/сек. Для сравнения в диффузионных пламенах скорость газа $\sim 0,2-1$ м/сек. Поэтому время пребывания газа в камере сгорания $\sim 5-10$ мсек, а в пламенах типично $0,1-0,5$ сек. Для камеры сгорания РД характерно наличие областей с существенно различающимися значениями температуры и соответственно значений эквивалентного отношения топливо/воздух, ϕ , из-за наличия вторичного воздуха, поступающего в камеру через боковые стенки. В диффузионных пламенах температура резко возрастает в области фронта, а затем немного уменьшается за счет потерь энергии вследствие излучения.

Важным отличием процессов в камере РД является наличие зоны обратных токов, которая приводит к прогреву и воспламенению топливо-воздушной смеси, поступающей в камеру. Давление в камере сгорания, P_0 и температура воздуха на входе в камеру T_i зависят от типа двигателя и режима полета летательного аппарата. Для современных пассажирских самолетов $P_0=0,8-1,6$ МПа и $T_i=580-920$ К.

На рис.2 (см. приложение) показано поле температур и указаны направления движения газа в типичной камере сгорания газотурбинного двигателя диффузионного типа, полученное при численном моделировании трехмерных уравнений Навье-Стокса с использованием модели квазиглобальной кинетики для смеси CH_4 +воздух с интегральным эквивалентным соотношением $\phi = 0,25$ и давлением воздуха на входе в камеру $P_0=1$ МПа. Ясно видно наличие двух высокотемпературных зон с $T=2300-2350$ К около оси в области I и в зоне, расположенной между двумя потоками вторичного воздуха, ближе к боковой стенке камеры в области II. Именно в этих зонах достигается наибольшая концентрация NO_x , HNO_2 , HNO_3 , SO_x (авиационный керосин содержит серу в количестве от 0,001% до 0,3% по массе), а также различных ионов: HCO_2^- , HCO_3^- , CO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , HSO_4^- , SO_3^- , H_3O^+ , NO^+ и электронов (их концентрация здесь 10^9-10^{11} cm^{-3} (Starik A.M. et al.2002).

В зоне, расположенной между началом области I и первой высокотемпературной зоной, происходит формирование ионов $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^+$, C_xH_y^+ , фулерноподобных ионов $\text{C}_{2x}\text{H}_n^+$ ($n=1,3,\dots$) и сажевых частиц, также как и в ламинарных пламенах в смесях с избытком топлива. Однако, в отличие от пламен в зону образования сажевых частиц в камере сгорания за счет циркуляционного движения газа попадают компоненты продуктов сгорания, которые формируются в высокотемпературной зоне около оси камеры, т.е. в отличие от ламинарного пламени в зоне формирования сажевых частиц в камере сгорания авиационного газотурбинного двигателя присутствуют в значительных количествах SO_2 , SO_3 , HNO_2 , HNO_3 , ионы HCO_2^- , HCO_3^- , CO_3^- , NO_3^- , SO_3^- , HSO_4^- , H_3O^+ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^+$, NO^+ и др. Поэтому все эти соединения могут взаимодействовать с сажевыми предвестниками и малыми сажевыми частицами с массой 200-1000 а.м. еще на стадии образования сажи. В ламинарных пламенах такой возможности нет. Поэтому состав и свойства (гигроскопичность) сажевых частиц, образующихся в диффузионных камерах сгорания и в ламинарных пламенах, могут заметно различаться.

В области III камеры сгорания за счет подвода дополнительного воздуха с $T=600-800$ К происходит уменьшение температуры сгоревших газов (по сравнению с областью II). На выходе из камеры сгорания температура газа при рассматриваемых условиях не превышает $T_0=1600\text{K}$. Резко уменьшается в этой области и концентрация ионов. В выходном сечении камеры сгорания наибольшая концентрация наблюдается для ионов NO^+ , H_3O^+ , HSO_4^- , SO_3^- , NO_3^- и согласно расчетам составляет $\sim 2 \cdot 10^8$ cm^{-3} (Starik et al., 2004).

Сажевые частицы формируются в обогащенной топливом зоне камеры сгорания, где количество кислорода недостаточно для осуществления конверсии исходного углеводорода в CO_2 и H_2O . Несмотря на то, что за последние годы был достигнут значительный прогресс в понимании механизмов образования частиц в процессе горения (Vockhorn, 1994), процесс формирования сажи в камере сгорания РД при характерных высоких давлениях и температурах остался мало изучен.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ: СБОР ЧАСТИЦ САЖИ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксплуатация камеры сгорания РД для сбора и анализа сажи является сложной и часто недоступной задачей, что привело к использованию многочисленных типов лабораторных саж в атмосферных исследованиях. Одним из решений проблемы стала разработка горелки, моделирующей работу камеры сгорания в режиме предварительного смешения и испарения топлива при большой скорости подачи топлива (Whitefield et al., 1993; Hagen et al., 1992). Началом в использовании непосредственно камеры сгорания РД для сбора и анализа сажи была серия экспериментов по горению с применением газообразного топлива (смеси пропана с бутаном в соотношении 9:1) (Персианцева с соавторами, 2000; Porovicheva et al., 2000). Были промоделированы типичные условия горения на круизном режиме полета при эквивалентном соотношении воздух/топливо $\phi=3-4$ и температуре на выходе из камеры $T_0=1500 - 1800\text{K}$. Схемы сбора авиационной сажи и лабораторных модельных саж для проводимых исследований показаны на рис.1. Образец *сажи КС1* собирался на специально созданном металлическом зонде, охлаждаемом воздухом, на расстоянии 12 см от выхода из камеры сгорания. Такие условия сбора выбирались, чтобы минимизировать время контакта с горячей струей выхлопных газов. Однако, поскольку существует вопрос о влиянии условий сбора на свойства частиц сажи, дополнительно зонд сдвигался на расстояние порядка 1 м и образец *сажи КС2* накапливался в результате многократного повторения экспериментов (см. схему рис.1) (Porovicheva et al., 2003b, Поповичева с соавторами, 2004). Дополнительно, образец *сажи КС3* собирался внутри камеры сгорания со стенок прифронтового устройства.

Анализ свойств частиц сажи, получаемых сжиганием керосина в камере сгорания РД Д30-KU, устанавливаемого на российских самолетах типа TU-134, был проведен в рамках проекта INTAS 2000-0420 (Porovicheva et al., 2004). Схема данной камеры сгорания соответствует камере, представленной на рис.1, характерные температуры T_i и T_o были

300К и 1200-1300К, соответственно. Моделировались типичные условия горения при $\phi=4$, давлении $P_0=7$ атм. Использовалась российская марка авиационного керосина ТС1, содержащего 0.11% серы. Образец *сажи РД* собирался на медном зонде, охлаждаемом водой, на расстоянии 12 см от выхода из камеры сгорания.

С целью получить лабораторные модельные сажи для атмосферных исследований из обычной керосиновой лампы с диффузионным ламинарным пламенем собирались образцы *сажи ТС1* и *керосиновой сажи*, получаемые при горении одноименного авиационного керосина ТС1 и керосина немецкого производства (см. схему рис.1). Учитывая большую популярность среди исследователей сажи, создаваемой разрядом на графитовых стержнях, благодаря высокой воспроизводимости и надежности генератора GFG 1000 Palas, мы также включили в рассмотрение так -называемую Палас сажу (см. схему рис.1).

Исследования физико-химических свойств сажевых аэрозолей, эмитируемых из камеры сгорания РД, проводились также в рамках проекта PartEmis (Petzold et al, 2003; Gysel et al. 2003; Hitzemberger et al. 2003). Анализировалось два режима горения, более современный отличался более высокими температурой воздуха на входе в камеру $T_1=766$ К и соответственно более высокой температурой в выходе из камеры $T_0=1448$ К и давлением 8.2 атм и более низким массовым отношением воздуха к топливу 50.3. Варьировалось содержание серы в топливе от очень низкого $\sim 0.005\%$ и нормального $\sim 0.041\%$ до высокого $\sim 0.127\%$. Разработанная система анализа продуктов сгорания позволяла проводить исследования с помощью аэрозольных методик, не собирая объемных образцов сажи.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ САЖИ.

5.1 МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СОСТАВ.

Размер, морфология и микроструктура частиц сажи анализировались методом контрастного изображения с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2000 FX JEOL (200 kV) с разрешением 2.8 \AA , который также позволяет проводить исследования степени кристаллизации методом дифракции электронов (Porovichcheva et al., 2000; 2003b, 2004). Анализ показал, что образцы саж КС1 и КС2 имеют структуру фрактальных агломератов, состоящих из цепочек первичных частиц, грубо сферичной формы с диаметром $d \approx 20-50$ нм. Указанный диаметр первичных частиц характерен для твердотельных продуктов сгорания углеводородных топлив; он значительно меньше, чем у некоторых коммерческих саж (например, у синтетической сажи $d \approx 150$

нм (Wyslouzył et al.,1994) и существенно больше, чем у Палас сажи: $d \approx 6.6 \pm 1.7$ нм (Wentzel et al.,2003)). Детальный анализ микроструктуры сажи, эмитируемой из камеры сгорания РД (Popovicheva 2004; Demirdjian et al., 2005) показал наличие двух фракций. *Основная фракция* состоит из первичных сферических частиц, включающих как малые с $d \approx 30$ нм, так и крупные частицы с $d=100$ нм. На рис.3а (см.приложение) представлены характерные агломераты основной фракции частиц сажи РД (Demirdjian et al.,2005). Как видно, они состоят из хорошо сросшихся частиц, по-видимому, сформировавшихся уже на ранней стадии горения. Наиболее типичны аморфные частицы без каких-либо наноструктур, что характерно также для частиц, собираемых в диффузионных пламенах (di Stasio 2001). Анализ структуры, формы и размера частиц сажи ТС1 показал удивительно сходство с частицами основной фракции сажи РД, поэтому сажа ТС1 была предложена в качестве модельной сажи для основной фракции сажи РД (Popovicheva et al.,2004).

Анализ распределения эмитированных сажевых аэрозолей по размерам, проведенный в проекте PartEmis (Petzold et al.,2003), показал, что значение среднего диаметра $d_m \approx 40$ нм практически не зависит от исследованных режимов горения и содержания серы в топливе. Подобное значение было зарегистрировано для максимума логарифмически нормального распределения по размерам сажевых аэрозолей в струе самолета АТТAS (Petzold et al.,1999) (см. рис.4). Отметим, что фракцию частиц струи с диаметром $d < 10$ нм составляют летучие сульфатные аэрозоли, а средний диаметр d_m моды первичных частиц сажи ≈ 34 нм при стандартном отклонении $\sigma=1.87$. Крупные сажевые аэрозоли распределения – это агломераты первичных частиц. Они имеют средний диаметр $d_m=160$ нм и $\sigma=1.55$.

Добавим, что значение d_m зависит от режима работы двигателя. Так, при тестировании работы двигателя Rolls Royce было показано, что на взлете оно равно 36.4 нм, в полете $d_m=31.8$ нм, на посадке 29.3 нм, а при движении по земле – 21.8 нм (Doppelheuer and Wahl, 2001).

Детальный анализ микроструктуры методом дифракции электронов (Demirdjian et al. 2005, Popovicheva et al.,2000) показал, что в саже КС1 и в основной фракции частиц сажи РД существуют графитированные фуллереновые наноструктуры, ориентированные параллельно поверхности вокруг одного или нескольких центров. В рамановском спектре, измеренном спектрометром B&M Spectronic VM-100 на длине волны 5145 \AA аргонового лазера, было обнаружено два соизмеримых пика D и G (Popovicheva et al.,2003b). Это доказывает наличие микрокристаллитов графита размером 1-3 нм. Такая структура саж характерна для продуктов

горения предварительно смешанных топливно-воздушных смесей (Grieco 2000). Для современных камер сгорания газотурбинных РД характерен турбулентный диффузионный режим горения, но в некоторых областях камеры (например, в зоне I ближе к стенке) реализуются черты гомогенного горения, где фронт формируется в основном за счет теплопроводности. Здесь нет зон с разными значениями ϕ , что характерно для горения с предварительным смешением. По-видимому, поэтому у частиц основной фракции сажи РД обнаруживается столь значительное разнообразие структур, характерных для частиц, сформированных в диффузионных пламенах и при гомогенном горении.

Элементный состав образцов сажи определялся методом рентгеновской спектроскопии, позволяющей детектировать элементы с атомным номером более пяти с точностью ≥ 0.3 весового процента (Poroviceva et al., 2003b). Было обнаружено, что сажа КС1, собираемая непосредственно на выходе из камеры сгорания, содержит 5% кислорода, однако его количество увеличивается в саже КС2 (см. Табл.1), по-видимому, в результате длительного контакта с потоком горячих продуктов сгорания. Более того, оказалось, что частицы сажи КС2 полностью аморфны в отличие от частиц сажи КС1, т.е. упорядоченная структура частиц в струе может разрушаться. Отметим, что в окисленной саже КС3 (см. Табл.1), собранной внутри камеры сгорания, было обнаружено большое количество наноструктурных образований - нанотрубок с 20-тью слоями графита (Poroviceva et al, 2003b). Известно, что хорошо графитированные структуры могут формироваться в результате высоко температурной графитизации сажи, поэтому данный результат должен служить предостережением от существующих в настоящее время попыток использовать образцы сажи со стенок камер для атмосферных исследований.

Анализ состава частиц основной фракции сажи РД показал, что в среднем они состоят из углерода $\sim 98\%$ и кислорода $\sim 1.6\%$, а также содержат малую примесь серы. Иногда в агломератах частиц наблюдалось значительное количество железа. Происхождение примесей в сажевых частицах может быть объяснено содержанием серы и металла в авиационном топливе. В составе этих частиц методом эмиссионной спектроскопии также было обнаружено небольшое количество ($\sim 0.05\%$ по весу) других элементов: Si, Mg, B, Ca и Cu.

Частицы лабораторной сажи ТС1 удивительно схожи по составу с частицами основной фракции сажи РД за исключением наличия каких-либо примесей серы и железа. Поскольку при получении этой сажи был использован тот же самый тип авиационного керосина, можно сделать вывод, что процесс формирования сажи в лабораторной горелке

диффузионного типа только частично моделирует процессы образования частиц сажи в камере РД. Поэтому сажа ТС1 может быть рассмотрена в качестве модельной для одной из фракций сажи РД.

Наиболее характерным отличием сажи РД является наличие в ней *фракции примесей*, которая характеризуется значительным разнообразием форм частиц, часто весьма далеких от сферических, и их размеров (Porovicheva et al., 2004; Demirdjjan et al. 2005). В этой фракции обнаружены высокие концентрации Fe, иногда до 53 %. Наиболее удивительным является наличие во фракции примесей крупных частиц размером 100 нм, дифракционный анализ которых показывает наличие структуры Fe₂O₃ (Demirdjjan et al., 2005) (см. рис.3с) (см. приложение). Предполагается, что такое большое количество примесей соединений железа в частицах сажи появляется в результате коррозии стенок прифронтного устройства, служащего для распыления топлива, вследствие его длительной эксплуатации. Это предположение сделано на основе сравнения с данными по составу саж семейства КС, которые были получены при горении газообразного топлива в камере сгорания, в которой прифронтное устройство отсутствовало. Поэтому и железо в этих образцах не было обнаружено.

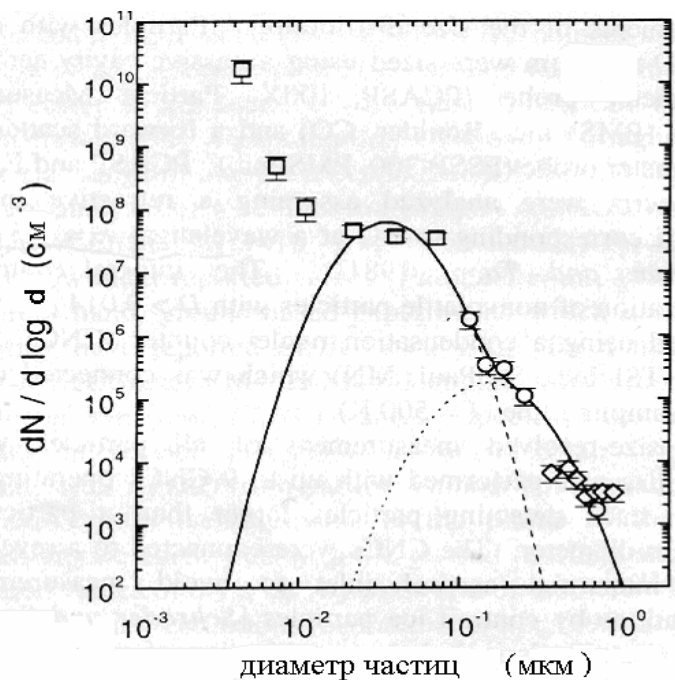


Рис.4. Распределение по размерам аэрозолей в следе самолета АТТАС. Штриховая, пунктирная и сплошная кривые соответствуют аппроксимации моды первичных частиц сажи, моды агломерированных частиц сажи и полного распределения эмитированных сажевых аэрозолей.

Таблица 1. Элементный состав частиц лабораторных саж, площадь поверхности S_{N_2} , параметры структуры (размеры и объемы микро- и мезопор) , отношение S_{H_2O}/S_{N_2} .

Образец сажи	C	O	S_{N_2} , м ² /г	X_{mi} , нм	W_{mi} , см ³ /г	X_{me} , нм	W_{me} , см ³ /г	S_{H_2O}/S_{N_2}
КС1	95	5	52	1.15	1.6(-2)*	3.6	2.(-2)	1/3.5
КС2	85.2	12.7	104	1.13	4.7(-2)	3.8	1.6(-2)	1/1.4
КС3	86.8	13.4	78	1.65	3.(-2)	2.9	2.2(-2)	~1
Сажа ТС1	98	2	89	1.25	1.7(-3)			
Керосиновая сажа	92.2	7.8	64	0.52	0.4(-2)	3.4	1.(-2)	1/2
Палас сажа	100	≈0	310			2.1		1/5

* обозначение (-2) соответствует 10^{-2}

Следует добавить, что полученные результаты хорошо согласуются с данными анализа крупных ядер льдовых частиц конденсационного следа самолета, которые, как было обнаружено в [Petzold et al.,1998a], состоят преимущественно из сплавов нержавеющей стали. Отметим также, что именно в тех частицах фракции примесей, где регистрируется высокое содержание Fe, наблюдается высокое количество серы, поэтому железо, возможно, и стимулирует гетерогенные реакции накопления серосодержащих компонентов на сажевых частицах. Наблюдения [Petzold et al.,1998] также показали, что с увеличением размера ядер и доли металла растет и количество серы в них.

В некоторых частицах фракции примесей сажи РД обнаружена примесь калия, который, как щелочной металл, может стимулировать появление заряда на частицах сажи в процессе их образования вследствие низкого потенциала ионизации. Эффект увеличения скорости образования частиц сажи с примесью калия наблюдался ранее в (Lahaye et. al.,1994), что хорошо согласуется с ионной моделью формирования частиц сажи.

Как указывалось выше, взаимодействие ионов и электронов с ядрами (кластерами), из которых формируются сажевые частицы, и с самими частицами приводит к накоплению на них заметного отрицательного заряда (Савельев с соавторами, 2004; Starik et al., 2004). Формирование в газе заметного количества частиц с достаточно большим отрицательным зарядом может стимулировать осаждение на поверхности таких частиц молекул H_2O , SO_3 , NO_3 , HNO_2 , HNO_3 , органики и др., образующихся при горении различных углеводородных топлив в воздухе и обладающих собственным дипольным моментом, и таким образом

изменить их адсорбционную и реакционную способность. Простые оценки с использованием выражения для коэффициента прилипания полярных молекул к заряженным частицам, приведенного в (Yu and Tugso, 1998), показывают, что вероятность осаждения молекул H_2O на частице с радиусом 10 nm и зарядом $q = 16 e$ увеличивается в 50 раз по сравнению со случаем отсутствия заряда. При этом характерное время осаждения полярных молекул SO_3 (SO_3 , образуется при наличии серы в топливе) и HNO_3 на частицу с радиусом 5 nm составляет $\sim 10^{-5}$ и 10^{-3} сек, (Савельев и Старик, 2005), т.е. действительно на заряженных частицах уже в камере сгорания (время пребывания газа $\tau_{res}=3-5$ ms) могут осажаться различные водорастворимые соединения.

5.2. МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ

Агломерированная структура первичных частиц создает межчастичные пространства, которые формируют мезопористость сажи. Преимущественно аморфная структура и сильная неупорядоченность микрокристаллитов графита внутри первичных частиц приводят к микропористости. Суммарно пористость определяет относительно высокую поверхность сажи. В экспериментальных исследованиях площадь поверхности саж S определялась методом БЭТ по адсорбции N_2 и C_6H_6 и методом термодесорбции N_2 (Popovicheva et al., 2000, 2003b). Полученные значения S для саж семейства КС, лабораторных саж ТС1 и керосиновой сажи представлены в Табл.1. Измеренная площадь поверхности оказалась в диапазоне от 52 до 90 m^2/g . Это типичные значения для площади поверхности сажи, получаемой при горении углеводородных топлив (Chughtai et al., 1999), но они сильно отличаются от величины S для коммерческой сажи $S \approx 864 m^2/g$ (Wyslouzyl et al., 1994) и Палас сажи $S \approx 310 m^2/g$ (Кузнецов с соавторами, 2003). Отличительной особенностью сажи РД оказалась весьма низкая площадь поверхности, от 9 до 30 m^2/g (Popovicheva et al., 2004). Сильно сросшиеся частицы, как те, что представлены на рис.3а, создают малую мезопористость, а значительный слой органики на поверхности, как будет описано ниже, заполняет поры и приводит к слабой микропористости. Измеренную площадь объемных образцов сажи РД необходимо сопоставить с поверхностью ансамбля сажевых аэрозолей, оцененную по спектру распределения частиц в выхлопе двигателя. Отметим, что для поверхности ансамбля сажевых аэрозолей, оцененной по спектру распределения частиц в выхлопе двигателя в (Petzold et al., 2003) было получено значение $S \approx 100 m^2/g$. Разницу в 3-5 раз в величине S по сравнению с результатами измерений на объемных образцах, можно, по-видимому, отнести к аппроксимации формы частиц сажи идеальной

сферой и пренебрежением в оценках (Petzold et al., 2003) существованием агломератов сильно сросшихся частиц.

Наиболее подробную информацию о состоянии поверхности и свойствах микроструктуры частиц сажи можно получить методом адсорбционно– структурного анализа с использованием молекул бензола и азота как зондовых молекул (G S). Впервые этот метод был использован для анализа структуры сажи КС1 (Popovicheva et al.,2000) на адсорбционной установке весовым методом Мак-Бэна. После традиционной очистки поверхности (нагрев до 450К и откачка при 10^{-5} тор в течение 10 часов), необходимой, чтобы убрать загрязнения и преадсорбированную воду, были получены изотермы адсорбции и десорбции бензола в двух циклах при 298К. По волнообразной форме изотермы адсорбции в первом цикле и широкому гистерезису вплоть до низких давлений было установлено, что частицы сажи КС1 имеют щелевидные микропоры, сопоставимые по размерам с молекулой C_6H_6 . Проникая в них, молекулы бензола вызывают необратимую адсорбцию и набухание образца. Поэтому на втором цикле наблюдается увеличенная адсорбция как на образце с большей поверхностью. Подобное поведение показала и керосиновая сажа (Ferry et al.,2002) и сажа ТС1, что указывает на общность свойств сажи, полученной при горении углеводородных топлив, с точки зрения их микропористости и «нежесткости» структуры.

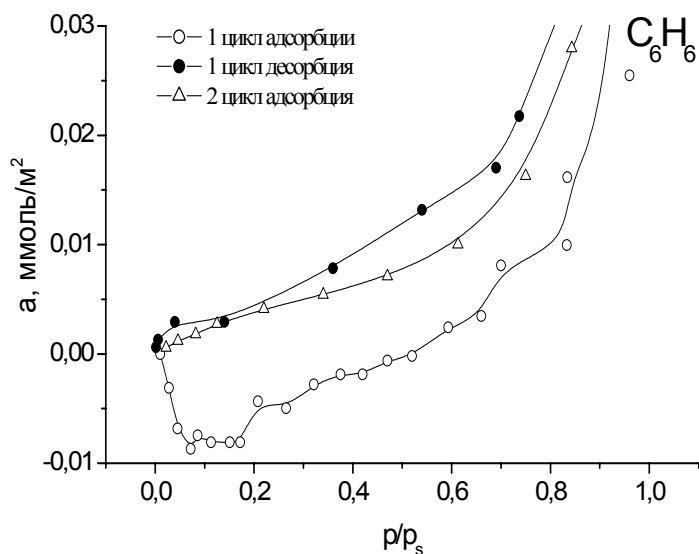


Рис.5. Два цикла адсорбции бензола на саже РД (открытые символы – адсорбция, закрытые – десорбция).

Анализ микропористой структуры (размеров и объемов микропор) сажи может быть проведен на основе адсорбционных данных по бензолу

и азоту. С этой целью применяется теория Дубинина заполнения микропор (G S). Объем микропор и средний размер был определен из уравнения Астахова-Дубинина (Dubinin and Stoekli,1980):

$$a = \frac{W_0}{v^*} \exp(-A/(\beta E_0))^n$$

(1)

Здесь a представляет адсорбированное количество вещества при данном относительном давлении адсорбата p/p_s , W_0 – объем микропор, v^* – мольный объем адсорбата, E_0 – характеристическая энергия адсорбции, β – коэффициент аффинности характеристических кривых (для бензола $\beta=1$, а для азота 0.34), A – изменение свободной энергии Гиббса при адсорбции, определенное как $A = RT \ln(p/p_s)$, где R –универсальная газовая постоянная, T -температура газа, p_s –давление насыщения, p -давление газа. Анализ данных по адсорбции C_6H_6 на сажах семейства КС и керосиновой саже показал (Popovicheva et al., 2003b), что изотермы адсорбции могут быть аппроксимированы уравнением (1) при $n=2$ для микропористой структуры с двумя системами пор различного объема W_0 и характеристической энергии E_0 . Далее в предположении о существовании щелевидных микропор была определена их полуширина по соотношению $x=k/E_0$ (Dubinin and Stoekli,1980), где коэффициент k аппроксимируется как

$$k = (13.028 - 1.53 \times 10^{-5} E_0^{3.5}) \text{ кДж}\cdot\text{нм/мол} \quad (2)$$

Полученные параметры структур сажи, размеры малых пор (микропор) x_{mi} и больших пор (мезопор) x_{me} и соответствующие им объемы представлены в Табл.1. Для всех видов сажи семейства КС, полученных горением газообразного топлива в камере РД, характерны размеры микропор ≈ 1.1 - 1.7 нм, что соответствует порам внутри частиц, образованным нарушениями упорядоченной структуры микрокристаллитов графита. А мезопоры размером более 3 нм создаются пространствами между первичными частицами сажи. Для керосиновой сажи характерно существование ультрамикропористости, по-видимому, связанной со структурой нанотрубок, наблюдаемых в этой саже (Ferry et al.,2002). Интересно отметить, что в мельчайших частицах Палас сажи не наблюдается микропор, что согласуется с однородным аморфным строением этой сажи. Ее первичная пористость определяется мезопорами размером порядка 2.1 нм, образованными межчастичными пространствами (ЖФХ).

Новое знание о микроструктуре и поверхностной неоднородности сажи можно получить, если ограничить предобработку сажи до минимально возможной в используемой методике и максимально

сохранить химию поверхности. С этой целью образцы сажи РД и ТС1 предварительно откачивались при давлении 10^{-3} тор в течение 2 часов. В первом цикле адсорбции/десорбции бензола на саже ТС1 наблюдается волнообразный характер изотермы, широкий гистерезис и необратимость адсорбции. Из анализа формы изотермы можно сделать вывод о «нежесткой» структуре частиц, набухающий под действием адсорбата (Gregg and Sing, 1982). Увеличение количества адсорбирующихся молекул во втором цикле адсорбции C_6H_6 указывает на проникновение молекул бензола в узкие поры частиц сажи и изменение структуры под действием адсорбата. Подобное поведение изотермы адсорбции C_6H_6 на саже КС1 наблюдалось в (Porovitcheva et al., 2000), что указывает на морфологическое сходство обеих саж.

Изотермы адсорбции и десорбции бензола в двух циклах представлены на рис. 5. Поведение изотерм на саже РД удивительным образом показывает как типичные черты адсорбции на саже ТС1, так и некоторые специфичные особенности. Наблюдаемый широкий гистерезис, вероятно, отражает набухание под действием адсорбата частиц фракции подобной частицам сажи ТС1. Однако существует большой, вплоть до $p/p_s \approx 0.5$, диапазон «отрицательной адсорбции», сопровождающейся уменьшением массы образца \sim на 10 % в процессе адсорбции. Такое явление может быть объяснено вытеснением молекулами бензола органических компонентов подобной природы (Brunauer, 1945). Поскольку уменьшение массы образца сажи ТС1 незначительно и идет только до $p/p_s \approx 0.03$, то отсюда следует вывод, что значительное количество органики на поверхности сажи РД находится прежде всего на частицах фракции примесей.

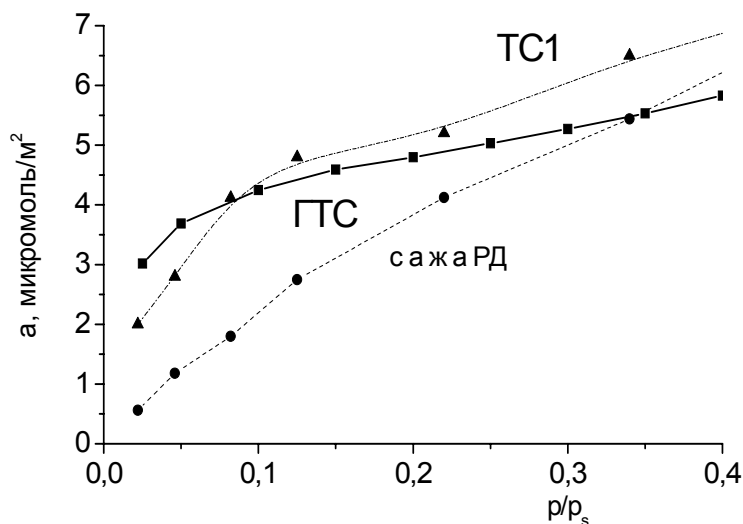


Рис. 6. Абсолютные изотермы на сажах РД и ТС1 для сравнения с графитированной термической сажой ГТС.

Изотерма адсорбции C_6H_6 на саже РД во втором цикле проходит значительно выше, чем в первом цикле, указывая на значительно более эффективной процесс адсорбции на «очищенной» в первом цикле поверхности. Площадь поверхности, оцененная по методу БЭТ, равна $17 \text{ м}^2/\text{г}$, что практически совпадает с измеренной по адсорбции азота величиной $S \approx 16.1 \text{ м}^2/\text{г}$. Анализ взаимодействия молекул бензола с графитированной термической сажей (ГТС) – одним из признанных тестовых образцов «идеальной сажи» с однородной непористой поверхностью, показывает, что молекулы C_6H_6 преимущественно адсорбируются на базисных гранях графита. Выбор ГТС как тестового образца позволяет идентифицировать степень неоднородности поверхности (Isirikian and Kiselev, 1961). Окисленная поверхность сажи увеличивает адсорбцию C_6H_6 из-за специфического взаимодействия с кислородосодержащими группами. Поэтому по адсорбции бензола при низких значениях p/p_s (до заполнения монослоя) можно судить о специфической химии поверхности.

На рис.6 показаны “абсолютные изотермы” для сажи РД, сажи ТС1 и для сажи ГТС, рассчитанные на единицу поверхности, в области до $p/p_s \approx 0.3$. Хорошее совпадение изотерм для сажи РД и для сажи ТС1 с изотермой для ГТС указывает на высокую степень химической однородности поверхности (практически не содержащей активных узлов и примесей). Как видно, адсорбция C_6H_6 на саже ТС1 близка к адсорбции на ГТС и соответствующая изотерма идет немного выше при $p/p_s > 0.08$. Вероятно, некоторые кислородосодержащие группы находятся на поверхности сажи ТС1, но в небольшом количестве, что хорошо согласуется с малым количеством кислорода, обнаруженным в этой саже (см. Табл.1).

Наоборот, сажа РД демонстрирует очень высокий уровень неоднородности и специфическую химию поверхности, поскольку ее “абсолютная изотерма” лежит значительно ниже, чем для ГТС. Низкое значение адсорбции при $p/p_s < 0.1$ указывает на адсорбционный механизм, значительно отличающийся от адсорбции на графитированной поверхности. Вероятно взаимодействие происходит на поверхности, покрытой органикой, молекулы которой отличаются от молекул бензола. Следует подчеркнуть, что сажа, эмитируемая из реактивного двигателя – сложный углеродосодержащий материал, содержащий, в отличие от “идеальной сажи” и другие химические компоненты. Действительно, в составе сажи РД обнаружен кислород, сера, железо и другие примеси в большом количестве. Судить о ее свойствах только на основе простого

сравнения с лабораторными образцами сажи не представляется возможным.

5.3 ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Наиболее важным свойством поверхности частиц сажи, определяющим последствия их эмиссии в атмосферу, является состав соединений, адсорбированных на ее поверхности в камере сгорания и при конденсации в реактивной струе. Как известно, на поверхности твердотельных продуктов горения находятся легколетучие и термически стабильные компоненты. Анализ показывает, что легколетучее (при 390К) вещество составляет 1-2 % от объема частиц сажи с $d > 50$ нм при низком содержании серы в топливе (ССТ) и увеличивается до 5 % при высоком ССТ. Более термически стабильные компоненты, летучие при $T \geq 573\text{K}$, составляют 15% от объема частиц с $d < 30$ нм (Petzold et al., 2003). Это значение уменьшается с размером частиц. Хорошая корреляция с этой величиной была получена при объемном анализе образцов сажи РД в (Porovichcheva et al., 2004), где детектировали $\approx 17\%$ летучей фракции от объема исследуемого образца сажи при его нагреве до 573К в течение получаса. Отметим, что такая термическая обработка традиционно используется для удаления органического углерода (ОС) с поверхности сажи. Количество ОС на сажевых аэрозолях сильно зависит от условий горения: при круизном режиме работы двигателя доля ОС по отношению к полному количеству углерода в частицах сажи составляет 30%, а при максимальной нагрузке (режим взлета) падает до 10% (Petzold et al., 1998b).

Наибольший интерес для атмосферных приложений представляет наличие на поверхности сажевых частиц водорастворимого вещества (ВРВ), участвующего в процессе гидратации частиц и определяющего их способность образовывать облачные ядра конденсации (ОЯК). Обычно в аэрозольных методиках полное количество ВРВ оценивается косвенно по эффективности образования ОЯК из сажевых частиц (Whitefield et al., 1993; Hagen et al., 1992; Gysel et al., 2003). В проекте PartEmis в результате исследования роста сажевых аэрозолей во влажной атмосфере было оценено количество ВРВ на частицах в зависимости от их размера (Gysel et al., 2003). В результате сопоставления зависимости доли легколетучего вещества и количества воды, адсорбированного частицами сажи, от содержания серы в топливе был сделан вывод, что растворимое вещество на поверхности - это серная кислота, формирующаяся внутри двигателя и адсорбирующаяся на частицах в процессе охлаждения в струе. Так, при высоком ССТ доля H_2SO_4 в частицах с диаметром 30, 50 и 100 нм составила соответственно 21, 9.5 и 3 %, что весьма хорошо согласуется с оценкой $\sim 10\%$, сделанной в (Hagen et al., 1992) на основе

измерений эффективности сажевых частиц, эмитируемых РД в атмосферу, формировать ОЯК.

Однако анализ концентрации ионов SO_4^{2-} в воде, экстрагированной из частиц сажи, собираемых на фильтрах в выхлопе РД (Petzold et al, 1998b), показал наличие этих ионов только при очень высоком содержании серы в топливе $\approx 0.3\%$. Более того, их количество не могло быть объяснено каталитическим окислением SO_2 на поверхности сажи из-за отсутствия корреляции измеренной концентрации этих ионов с массовым содержанием углерода. Это ставит под сомнение предположение, что все растворимое вещество - это серная кислота. Более того, оценки показали, что молекулы H_2SO_4 не могут адсорбироваться в большом количестве из газовой фазы на поверхности частиц из-за очень малых времен нахождения частиц в струе до момента сбора сажи (Karcher et al., 1996). По-видимому, компоненты, определяющие гидрофильность эмитируемых сажевых аэрозолей, накапливаются на их поверхности еще в камере сгорания.

В проекте INTAS 2000-0420 количество ВРВ в саже РД определялось непосредственно путем взвешивания образца сажи до снятия водной вытяжки и после ее фильтрации и выпаривания. Оказалось, что сажа РД имеет высокую долю ВРВ, порядка $13.5 \pm 0.5\%$. Анализ анионов в экстрагированной воде показал доминирующее количество $\approx 3.5 \text{ wt}\%$ ионов SO_4^{2-} и только $1.5 \text{ wt}\%$ других неорганических (NO_3^- , Cl^-) и органических (HCOO^- , CH_3COO^- , C_2O_4^-) анионов. Было также зарегистрировано небольшое количество $\approx 0.58 \text{ wt}\%$ катионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Однако оказалось, что основная доля ВРВ, порядка $8 \text{ wt}\%$, образована не производными серной кислоты, а водорастворимой органикой, которая, например, идентифицируется в каплях туманов, собираемых в загрязненных районах, и образуется на поверхности окисленных саж (Decesari et al. 2002).

Удивительно низкое количество ВРВ $\approx 0.3 \text{ wt}\%$ было обнаружено на поверхности сажи ТС1. Это коррелирует с малым количеством ВРВ на поверхности сажи, полученной при открытом горении авиационного топлива (Hallet et al., 1989). Отсюда следует вывод, что условия горения играют определяющую роль в формировании поверхностных свойств сажи, а лабораторная сажа ТС1 может служить модельной сажой только для частиц, имеющих на поверхности очень малую долю ВРВ, т.е. для «нерастворимой» фракции авиационных сажевых аэрозолей

5.4. ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ

Особая природа взаимодействия молекул воды с углеродосодержащими поверхностями разделяет явления адсорбции и

абсорбции (поглощения). В адсорбционном процессе вследствие низкого дисперсионного взаимодействия полярных молекул воды с углеродом формируется типично один – два монослоя воды. Процесс поглощения частицей сажи молекул H_2O более похож на растворение воды в растворимом веществе. В этом случае он сопровождается конденсацией большого количества паров воды. Природа происходящего явления определяется в лабораторном эксперименте путем измерения количества воды на поверхности при данной влажности атмосферы.

Многочисленные исследования гидратации сажи, получаемой в разных пламенах, были проведены в (Chughtai et al.1999;2002). Анализировалось влияние типа топлива (гексан, керосин, авиационное и дизельное топливо), условий горения (богатая или бедная смеси) и различных серо- и металлосодержащих добавок к топливу. Несмотря на отмеченное значительное влияние всех указанных факторов, максимальное количество адсорбированной воды не превышало нескольких монослоев, что указывает на малое количество ВРВ, которое может накапливаться на поверхности сажи, сформированной в таких лабораторных горелках.

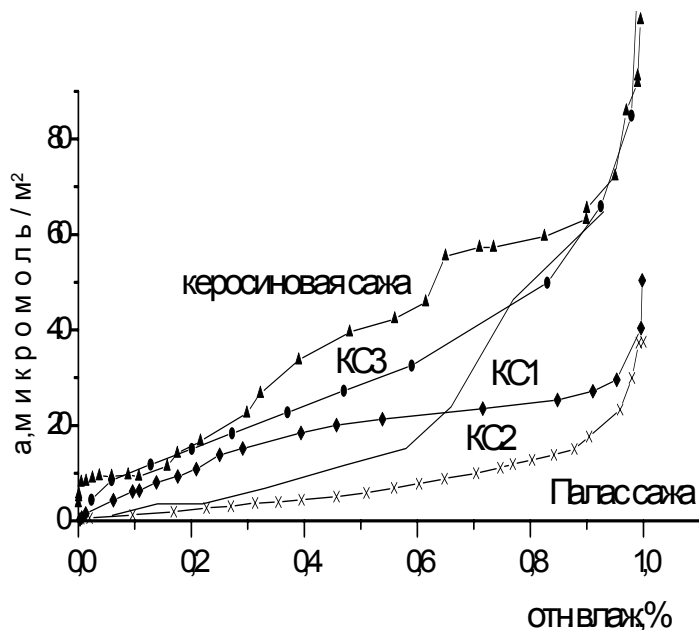


Рис.7. Количество молекул воды, адсорбированных на единице поверхности сажи KC1, KC2, KC3, керосиновой сажи и Палас сажи в зависимости от относительной влажности.

Исследования адсорбции воды на образцах сажи серии КС, собранных при горении газообразного топлива в камере сгорания РД, были проведены на вакуумной объемной установке с предварительной

очисткой поверхности (нагрев 473K и откачка до $p=10^{-3}$ тор в течение 30 часов) (Popovicheva et al., 2003). Количество воды, адсорбированное на единице поверхности сажи, в зависимости от относительной влажности, представлено на рис. 7. Указана величина одного монослоя воды (1МС), рассчитанная в предположении, что эффективное сечение молекулы воды равно 0.105 нм^2 . Согласно фундаментальным основам адсорбции воды на углеродных адсорбентах (Dubinin, 1980) первичная адсорбция определяется наличием активных центров. Такими центрами могут служить кислородосодержащие группы, например, ОН и СО, которые детектировались в рамановском спектре сажи КС1 на частотах 3411 и 2500 см^{-1} (Popovicheva et al., 2003b). Чем больше кислородосодержащих центров, тем выше адсорбция, что и наблюдается на окисленной саже КС2 и саже КС3 (см. рис.7). При высоких относительных влажностях происходит капиллярная конденсация в мезопорах и полислояная адсорбция, соответствующая 5-6 монослоям воды. Согласно (Киселев, Ковалева 1956) при адсорбции молекул воды сначала происходит образование водородных связей с активными центрами, далее с ростом относительной влажности вокруг первично адсорбированных молекул H_2O образуются кластеры воды и заполняются микропоры. Роль микропор особенно проявилась в керосиновой саже (Ferry et al., 2002), где значительный рост адсорбции наблюдался уже при очень низких относительных влажностях. Сопоставление с наиболее гидрофобной графитированной сажей Графон показывает, что при относительной влажности $\approx 20\%$ сажа КС1 адсорбирует в 200 раз, а керосиновая сажа в 750 раз больше воды, чем сажа Графон (Popovicheva et al., 2003b). Поэтому ни сажи, полученные при горении газообразного топлива в камере сгорания РД, ни лабораторные керосиновые сажи не могут быть охарактеризованы как истинно гидрофобные, а неоднородности их поверхности и структуры должны быть учтены в атмосферных исследованиях. Обратим внимание на то, что Палас сажа оказалась самой гидрофобной среди всех изученных нами модельных лабораторных типов сажи (Кузнецов с соавторами, 2003), при относительной влажности $\approx 20\%$ она адсорбирует в 95 раз больше, чем сажа Графон. Некоторое количество гидрофильных карбонильных или карбоксильных групп, детектируемых в инфракрасных спектрах в области 1710 и 1610 см^{-1} , а также группа С-О в различных ароматических структурах, детектируемых в области $1000-1200 \text{ см}^{-1}$, были обнаружены на ее поверхности (см.рис.8). Гидрофильность поверхности принято характеризовать отношением площади поверхности, доступной для адсорбции молекул воды $S_{\text{H}_2\text{O}}$, к полной поверхности, занимаемой монослоем молекул, определяемых по адсорбции азота S_{N_2} . Для сажи Графон это соотношение составляет

1/1500, что указывает на очень малое количество активных узлов на поверхности графитированной сажи. Для Палас сажи это отношение 1:5, т.е. одна пятая поверхности является гидрофильной, благодаря существованию адсорбционных центров. Другие исследованные образцы сажи - более гидрофильны по этому критерию (см. Табл.2).

В то же время сажа, образующаяся в камере сгорания РД, демонстрирует удивительно высокую гигроскопичность (Porovicheva et al.,2004). Поскольку предварительная обработка может существенно изменить химию поверхности (это было ранее показано в многочисленных исследованиях углеродных адсорбентов (Вартапетян и Волощук,1995), измерения проводились в эксикаторе гравиметрическим методом без предварительной очистки поверхности, чтобы сохранить свойства поверхности оригинальной сажи. Количество воды, поглощаемое на поверхности сажи РД, в зависимости от относительной влажности представлено на рис.9. Видно, что поверхность такой сажи покрывается монослоем воды уже при относительной влажности $\approx 1\%$, а максимальное покрытие достигает восьми монослоев. В соответствии с высокой долей ВРВ, находящегося на поверхности, мы должны охарактеризовать

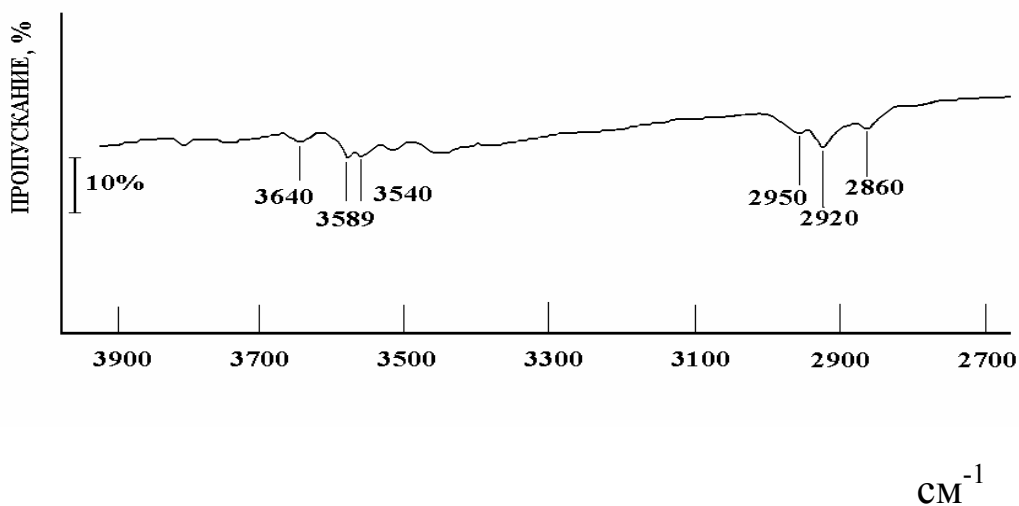
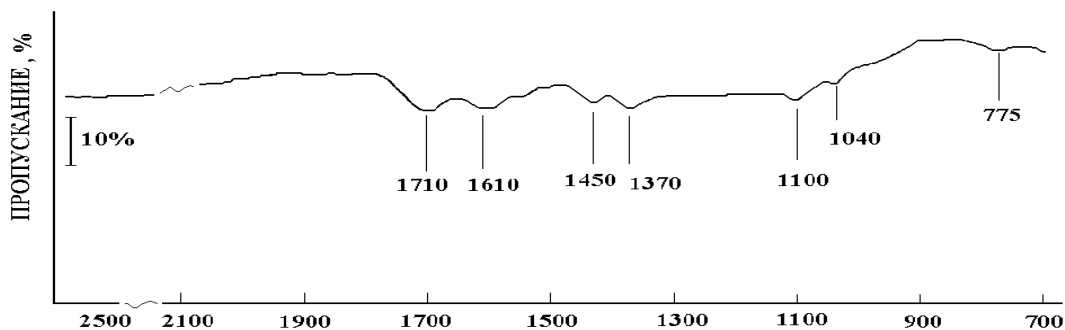


Рис.8 ИК-спектр Палас сажи



процесс поглощения воды на саже РД как растворение в поверхностном слое. Для сравнения на рис.9 представлены изотермы сажи КС1 и сажи ТС1, полученные также без предварительной обработки. Значительно меньшая гидрофильность сажи КС1, полученной сжиганием газообразного топлива в камере сгорания РД, по сравнению с сажей РД, образующейся при горении авиационного керосина, указывает на большую роль серосодержащих компонентов, появляющихся на поверхности благодаря наличию серы в топливе. Анализ функциональных групп сажи РД проводился методом ИК-Фурье спектроскопии с использованием Bruker Equinox 55 ИК спектрометра в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (Popovicheva et al, 2004). ИК-Фурье спектр сажи РД представлен на рис. 10. Кроме полос поглощения на 1673 и 1578 см^{-1} , которые могут быть отнесены к колебаниям гидрофильных карбонильных $\text{C}=\text{O}$ групп в алифатических

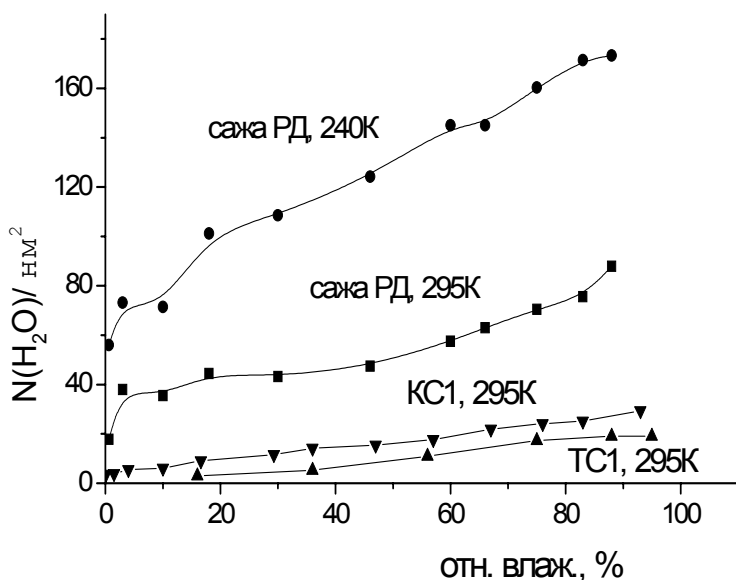


Рис.9. Количество молекул воды на единице поверхности саж КС1, ТС1 и сажи РД при $T=295\text{К}$ и на саже РД при $T=240\text{К}$ в зависимости от относительной влажности.

и ароматических структурах, идентифицируется группа пиков на 1355, 1230, 1050, 878 и 582 см^{-1} , характерных для колебаний иона HSO_4^- , а также область между 1350 и 1420 см^{-1} , соответствующая колебаниям органических сульфатов. Более того, в спектре сажи РД присутствуют и пики поглощения на 700, 753, 834 и 873 см^{-1} , относящиеся к колебаниям в замещенных ароматических структурах гидрофобных С–Н групп. Таким образом, в соответствие с гипотезой о разделении частиц сажи РД на фракции, кислородосодержащие органические соединения, S-содержащие ионы и органические сульфаты образуют растворимое вещество, распределенное по некоторым областям поверхности, в то время как остальная часть поверхности остается гидрофобной. Поэтому модель частицы сажи как углеродосодержащего ядра, окруженного серной кислотой, предложенная в (Gysel et al., 2004), может рассматриваться только как упрощенная модель сажевых авиационных аэрозолей.

Высокая гидрофильность частиц сажи, эмитируемых современным авиационным двигателем, подтвердилась также исследованиями, проведенными в рамках проекта PartEmis, где гигроскопичность частиц исследовалась с помощью двойного дифференциального анализатора подвижности, позволяющего измерить увеличение размера монодисперсных частиц при взаимодействии с парами воды (Gysel et al., 2004). Было показано, что способность частиц поглощать пары воды не зависит от режимов горения, изученных в данных экспериментах, но существенно определяется содержанием серы в топливе. При низком ССТ $\approx 0.005\%$ и относительной влажности 95% частицы диаметром 50 нм увеличивают свой размер только на 1 %, что составляет меньше монослоя молекул H_2O , а при высоком ССТ $\approx 0.127\%$ на 16%, что соответствует 20 монослоям молекул воды и поддерживает нашу гипотезу об объемном поглощении паров воды в поверхностном слое водорастворимого вещества на частицах сажи РД.

6. ФОРМИРОВАНИЕ ОБЛАЧНЫХ ЯДЕР КОНДЕНСАЦИИ

Гигроскопичность аэрозолей определяет их способность образовывать облачные ядра конденсации (ОЯК) [Pruppacher and Klett, 1978]. Она непосредственно зависит от количества активных центров на поверхности для адсорбции молекул воды и доли растворимого вещества, что в свою очередь определяет ее смачиваемость. В предельном случае идеально смачиваемой поверхности отношение равновесного давления насыщенных паров p над сферической частицей радиусом r к давлению насыщенных паров над плоской поверхностью воды p_w , определяется формулой Кельвина

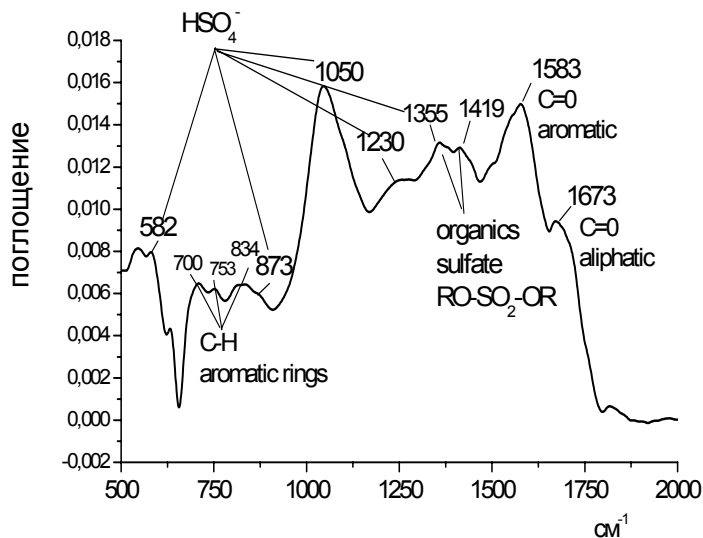


Рис.10. Фурье-ИК спектр сажи РД.

$$S_w^c = \frac{p}{p_w} = \exp\left(\frac{M_w \sigma_{w/a}}{\rho_w RT} \frac{2}{r}\right) \quad (3)$$

Здесь $\sigma_{w/a}$, ρ_w , - поверхностное натяжение и плотность воды, M_w - молекулярная масса Критическое пересыщение, необходимое для неограниченного конденсационного роста жидкой капли, определяется как $S_w^c = S_w - 1$, На рис.11 представлена зависимость S_w^c от диаметра частиц сажи в предположении идеально смачиваемой поверхности при $T=295K$ (так называемая активация Кельвина). При характерном среднем диаметре эмитированных сажевых аэрозолей $d_m=34$ нм значение S_w^c равно 7%, что намного превышает возможные пересыщения в атмосфере ($\approx 1\%$), т.е. такие частицы не являются эффективными ОЯК.

В физике облаков критерием смачиваемости является контактный угол капли воды с поверхностью аэрозоля, который определяет один из основных параметров теории гетерогенной нуклеации [Pruppacher and Klett, 1978]. Литература по смачиваемости саж различного происхождения [Chen et al., 1993, Pruppacher and Klett, 1978] показывает, что в целом они гидрофобны, т.е. типичное значение контактного угла $\theta \leq 90^\circ$. В (Persiantseva et al., 2004) были проведены измерения контактных углов на саже, полученной сжиганием керосинов разных марок (немецкого производства, керосина марки Т6 и ТС1). Был использован «метод неподвижной капли», позволяющий по оптическому изображению измерить контактный угол на прессованных таблетках сажи (см. рис.12).

Значения θ для всех исследуемых типов сажи оказались в диапазоне от 70 до $80^0 \pm 4^0$. Сажа КС1 явилась наиболее смачиваемой, $\theta \approx 63^0$, что соответствует ее большей адсорбционной способности.

По классической теории гетерогенной нуклеации Флетчера (1958) свободная энергия формирования зародыша на поверхности при гетерогенной нуклеации воды определяется как

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r_n^2 \sigma_{w/a} f(\theta, x) \quad (4)$$

где $f(\theta, x)$ - фактор влияния поверхности, зависящий от контактного угла (в простейшем случае) сферического зародыша и отношения размеров частицы сажи и зародыша, $x = r/r_n$.

Низкая смачиваемость поверхности приводит к высоким значениям пересыщений паров воды, необходимых для нуклеации. Так, для частиц с $r \approx 20-100$ нм и $\theta > 70^0$ при скорости нуклеации, равной $1 \text{ сек}^{-1} \text{ см}^{-1}$ необходимы критические пересыщения более 40% (Pruppacher and Klett, 1978). Очевидно, что в реальном случае плохо смачиваемой

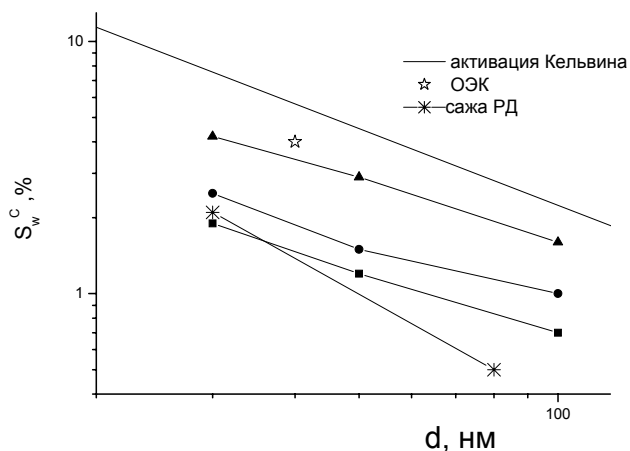


Рис.11. Критические пересыщение для активации ОЯК как функция диаметра частицы сажи на идеально смачиваемой поверхности (активация Кельвина) — сплошная кривая.

Оценки для сажи РД при $\varepsilon = 13.5\%$ (*) и сажевых аэрозолей в проекте PartEmis при низком (■), нормальном (●) и высоком (▲) ССТ. Расчеты критического пересыщения

по ОЭК для двух контактирующих частиц сажи ТС1 с $\theta = 70^0$ (☆).

поверхности частиц сажи, значения S_w^c существенно больше, чем оцененные по формуле Кельвина, что и приводит к широко распространенному мнению, что частицы сажи — плохие ОЯК. Такое мнение подтверждается рядом натурных исследований эффективности образования ОЯК при горении лесов и различных природных топлив (Hudson et al., 1991), где активность сажевых аэрозолей как ОЯК определялась по отношению числа частиц, вызвавших нуклеацию воды к полному числу ядер конденсации (ЯК). Самым низким это значение

оказалось для сажи, полученной открытым горением авиационного керосина JP-4.



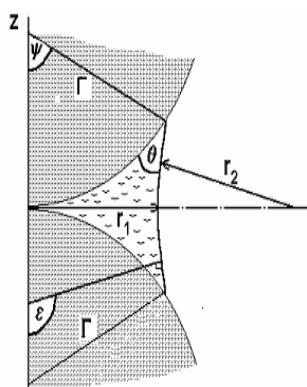
Рис.12. Капля воды на поверхности TC1 сажи (для определения контактного угла).

Для нее было получено $OЯК/ЯК \approx 8 \cdot 10^{-3}$, в то время как это отношение составляет $\approx 0.2-0.85$ для смока, образующегося при горении древесины.

Однако, учитывая агломерированную структуру сажевых аэрозолей, мы можем предположить, что еще до достижения 100% влажности в межчастичных пространствах происходит конденсация воды согласно обратному эффекту Кельвина (ОЭК). Мениск сконденсировавшейся воды имеет отрицательную кривизну

$$H = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}, \quad (5)$$

где r_1 и r_2 – меридиональная и азимутальная кривизна поверхности (см. рис.13), что понижает давление паров воды над поверхностью. Поэтому сажевые агломераты могут формировать ОЯК при более низких



пересыщения паров воды, чем изолированные частицы (Crouzet and Marlow,1995). Расчеты [Persiantseva et al., 2004] обратного эффекта Кельвина для двух контактирующих первичных частиц сажи TC1 с $d=20$ нм и $\theta=70^\circ$ дают значение S_w^c

Рис.13. Мениск воды отрицательной кривизны между двумя частицами сажи при относительной влажности менее 100%.

для образования ОЯК $\approx 4\%$ (как показано на рис.11). Такой механизм может объяснить более низкую скорость нуклеации паров воды на частицах сажи, экспериментально измеренную в (Chen et al., 1993), по сравнению с оцененной по теории Флетчера. Значительная разница с результатами расчетов по теории Флетчера указывает на возможное существование эффективного механизма гетерогенной нуклеации в атмосфере на «нерастворимых» сажевых аэрозолях.

Условия формирования ОЯК существенно изменяются при гидратации сажевых аэрозолей, содержащих на поверхности значительную долю водорастворимого вещества, ε . В этом случае пересыщение паров воды над ее поверхностью частицы радиуса r определяется по теории Кохлера (Pruppacher and Klett, 1978), предполагающей формирование раствора на поверхности сухой частицы радиусом r_d при поглощении паров воды

$$S_w = 1 + \frac{B}{r} - \frac{C}{r^3 - r_d^3}, \quad (6)$$

здесь $B = \frac{2M_w \sigma_{s/a}}{\rho_s RT}$, $C = \frac{i \varepsilon \rho_d M_w}{M_s \rho_w}$, где $\sigma_{s/a}$, ρ_s , - поверхностное натяжение

и плотность формирующегося раствора M_s - молекулярная масса раствора, i - коэффициент Вант-Гоффа, указывающий на степень диссоциации молекул в растворе (равен 2 для идеальных растворов). Как видно, значение пересыщения над смешанными аэрозолями падает по сравнению с твердотельными нерастворимыми частицами (см.(3)). Критическое пересыщение S_w^c , необходимое для неограниченного конденсационного роста смешанных ядер нуклеации, определяется как максимум функции (6).

Впервые теория Кохлера была применена в (Hagen et al., 1989) для описания формирования ОЯК на частицах сажи, полученных при горении этанола, в предположении, что все ВРВ – это азотная кислота. По экспериментально измеренному значению S_w^c была оценена доля ВРВ на поверхности $\varepsilon \approx 4\%$. Далее в (Hallet et al., 1989) была установлена корреляция между отношением ОЯК/ЯК и величиной ε , измеренным независимо. Оказалось, что низкая активность сажи, полученной открытым горением авиационного керосина JP-4, объясняется малым количеством ВРВ, всего 0.12%. Наибольшее значение ОЯК/ЯК ≈ 0.49 было получено для сажи, полученной диффузионным горением ацетиленом, она характеризуется значением $\varepsilon \approx 30.2\%$. Столь высокое количество ВРВ на ее поверхности определяется наличием на ней нитритов и нитратов, сульфатов, хлоридов, формиатов и ацетатов, а также ионов натрия, калия

и аммония, в то время как на саже JP-4 были обнаружены только ионы аммония и калия.

Интересно отметить, что вопреки распространенному мнению о гидрофобности, аэрозоли, эмитированные из горелки, моделирующей работу камеры сгорания в режиме предварительного смешения и испарения топлива при большой скорости подачи топлива, продемонстрировали высокую активность как ОЯК (Whitefield et al., 1993). При $S_w^c \approx 1\%$ было получено значение ОЯК/ЯК ≈ 0.35 , которое может быть объяснено существованием на поверхности 8% растворимого вещества (предположительно серной кислоты).

Оценки S_w^c для сажевых аэрозолях, эмитированных из камеры сгорания РД, были проведены в проекте PartEmis (Gysel et al., 2004). Были использованы значения ε , полученные при исследовании гигроскопичности частиц, в зависимости от их размера (см. §3.3). Предполагалось, что все растворимое вещество – это серная кислота, влияние других веществ не рассматривалось. На рис.11 показаны значения S_w^c , полученные при низком $\sim 0.005\%$, нормальном $\sim 0.041\%$ и высоком $\sim 0.127\%$ содержании серы в топливе. Увеличивающаяся гигроскопичность частиц с ростом ССТ приводит к уменьшению значений S_w^c , которые даже при самом низком ССТ оказываются меньше критического пересыщения, необходимого для активации идеально смачиваемых частиц. Для сравнения приведены значения S_w^c , оцененные для частиц сажи РД в предположении, что все растворимое вещество, обнаруженное на их поверхности $\approx 13.5\%$, равномерно распределено по всем частицам. Как видно, в этом случае частицы сажи диаметром более 20 нм являются даже еще более эффективными ОЯК.

Активность сажевых аэрозолей, эмитированных из камеры сгорания РД, была непосредственно измерена в облачной камере в [Hitzenberger et al., 2004] при $S_w \approx 0.755\%$. При малых ССТ получено значение ОЯК/ЯК $\approx 10^{-3}$, при высоких – на порядок больше. Таким образом, недавние исследования свойств авиационных сажевых аэрозолей показали высокую их активность как ОЯК, обусловленную большим количеством водорастворимого вещества на их поверхности. Поэтому выводы о свойствах авиационной сажи на основе исследований образцов сажи, получаемых в лабораторных условиях, не может считаться обоснованным.

7. ПОВЕДЕНИЕ ЧАСТИЦ САЖИ В ВОДЕ.

Гидрофильность сажи может быть определена по степени ее смачиваемости в воде. Гидрофобная керосиновая сажа являются столь плохо смачиваемой, что при погружении в воду остаётся на поверхности

даже после многих часов нахождения в воде. На рис.14а (см.приложение) показана капля, полученная из предварительно однородно размешанной суспензии воды с сажой ТС1. Как видно, все частицы сажи собираются на верху капли в виде «шапка». Однако сажа РД демонстрирует другое поведение. Некоторое количество этой сажи остается на поверхности, в то время как большая часть тонет и собирается на дне (см. рис.14б). Однозначно наблюдается сильная неоднородность распределения сажи РД по объему капли, что дополнительно подтверждает обоснованность ее деления на фракции. Отметим также, что все сажи, полученные горением керосинов в лампе, имеют типичную плотность $\approx 0.5 \text{ г/см}^3$, в то время, как для авиационной сажи измеренная плотность порядка 0.4 г/см^3 . Такая значительная разница в плотностях однозначно влияет на поведение этих саж в воде: когда легкая гидрофобная фракция сажи РД остается на поверхности воды, а тяжелая гидрофильная – тонет.

Оптические свойства водяных капель, определяющих поглощение света, сильно зависят от способа распределения в них возможных неоднородностей, в частности частиц сажи [Chylek et al., 1992]. Простой анализ поведения исследуемых образцов сажи в воде показывает, что в любом случае частицы сажи не агломерируются в центре капель воды, формируя ядро линзы, или не являются свободно распределенными по объему капли, как это предполагалось в теоретических моделях [Chylek et al., 1984]. Они собираются на поверхности капли, увеличивая максимальный эффект поглощения солнечного излучения [Chylek et al., 1992].

8. ЗАМЕРЗАНИЕ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ.

8.1. ДИНАМИКА И СТРУКТУРА ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ САЖИ.

При низких температурах в атмосферных системах неизбежно встает вопрос о фазовом состоянии воды на поверхности частиц сажи. Информацию о замерзании адсорбированной воды с понижением температуры можно получить непосредственно из наблюдений подвижности молекул методом квазиупругого рассеяния нейтронов (КУРН). Для этого в лаборатории LLB, Saclay (Франция) был проведен ряд экспериментов на исследуемой керосиновой саже (Ferry 2002). После типичной предобработки (нагрев до $\sim 450\text{K}$ и откачка при 10^{-3} тор в течение 2 часов) в ячейку вводились пары воды. Количество адсорбированной воды контролировалось в объемной установке. Изотерма адсорбции паров воды на соответствующем образце керосиновой сажи при 295K показана на рис.7.

Схема проведенных экспериментов по нуклеации адсорбированной воды на поверхности керосиновой сажи грубо соответствует эволюции температуры и относительной влажности в раннем следе, рассчитываемой в модели (Лебедев с соавторами,1998). Условия напуска паров воды в ячейку и проведения экспериментов показаны на рис. 15. Методика измерений и обработки описана в деталях в (Ferry et al.,2002). По уширению спектров КУРН в широком диапазоне значений векторов обратного рассеяния Q были определены коэффициенты диффузии молекул адсорбированной воды в поступательном D_t и вращательном D_r движениях. Значения, полученные при понижении температуры для относительной влажности 60 и 100%, показаны в Табл.2. в сравнении со значениями в объемной воде. С понижением температуры наблюдалось уменьшение значений D_t и D_r . Важным результатом данных экспериментов было обнаружение значительного уширения спектра КУРН при 204К, что может быть объяснено переохлаждением воды в супермикропорах ≈ 2 нм на основе хорошо известного факта существования сильно переохлажденной воды в ограниченных структурах (см.обзор литературы в (Ferry et al., 2002)).

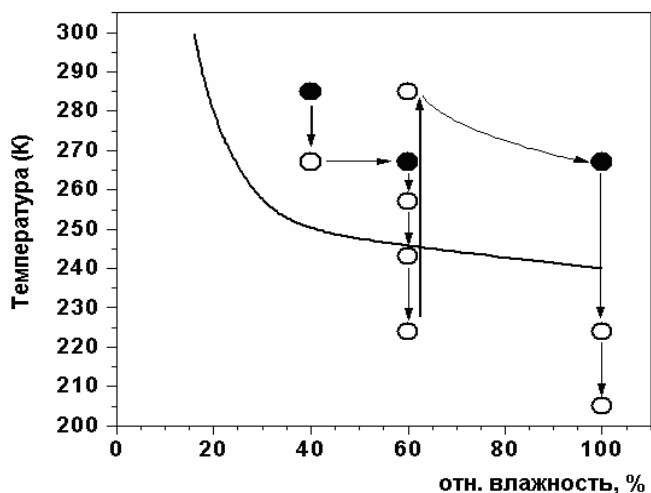


Рис.15. Условия напуска паров воды в ячейку (закрытые символы) и проведения экспериментов (все символы). Стрелками помечен порядок выполнения экспериментов. Сплошная кривая-расчет эволюции температуры и относительной влажности в струе.

Теоретическая обработка спектров КУРН позволяет разделить вклад от упругого рассеяния нейтронов на неподвижной (замороженной) фракции воды и квазиупругого рассеяния на подвижной (жидкой) воде. Это дает

возможность оценить интегрально долю льда и воды при данной температуре. Уже при 283К была обнаружена доля неподвижной фракции воды, приблизительно 35%, с очень низким D_t . Такой низкий коэффициент диффузии выше точки плавления льда может соответствовать только молекулам, локализованным в микропорах размером менее 0.5 нм (Karger et al.,1989). Учитывая результаты структурного анализа для керосиновой сажи (см. Табл.1), легко оценить, что в наших экспериментах порядка 23% адсорбированной воды находится в микропорах со средним размером 0.5 нм и порядка 12% , вероятно, оказываются сильно связанными окисленными узлами поверхности.

Результаты экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов адсорбированной водой на поверхности керосиновой сажи показали непрерывный процесс замерзания с понижением температуры, идентичный исследованному на пористых углях (Bellissent-Funel et al.,1996). Из-за различного размера пор в саже не наблюдался резкий порог нуклеации льда, а наоборот регистрировалось медленное увеличение доли льдовой фракции(см. рис. 16). Появление льда на поверхности керосиновой сажи подтвердилось в экспериментах по дифракции нейтронов (Suzanne et al.,) на том же образце сажи. Спектры адсорбированной воды, измеренные при $T=260\text{K}$ и 180K , показаны на рис.

17. При $T=260\text{K}$ наблюдается широкий пик при $Q=1.73 \text{ \AA}^{-1}$, характерный для аморфного льда, возможно, формирующегося в микропорах, и более узкий пик при $Q=2.28 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующий отражению от кристаллографической плоскости льда (102), образовавшегося в мезопорах и на внешней поверхности. При

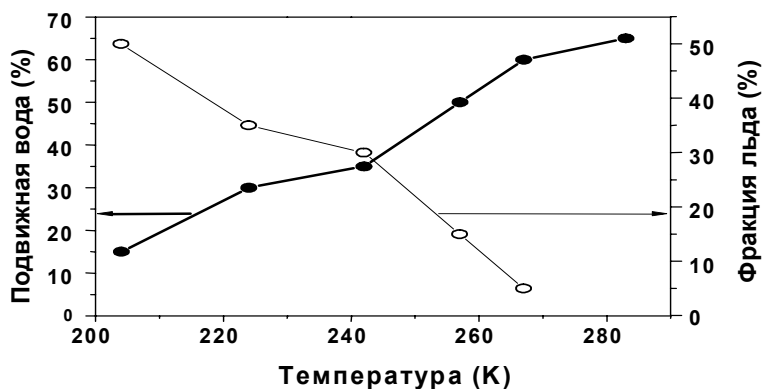


Рис.16. Доля подвижной воды и фракция льда на поверхности керосиновой сажи в зависимости от температуры.

низкой температуре 180К вся адсорбированная вода замерзает и формируются пики от плоскостей (100),(002),(101) и (102), характерные для кристаллографической структуры Ih льда.

Таблица 2.

T, K(°C)	D_t (10^{-5} cm ² /s)	D_t^* (10^5 cm ² /s) вода	D_r (10^{10} s ⁻¹)	D_r^* (10^{10} s ⁻¹) Вода
283(+10)	2±1	1.25	5±3	
267(-6)	1±0.5	0.66	2±1	6.3
257 (-15)	1±0.5	0.5	2±1	5.2
242 (-31)	0.75±0.35		2±1	
224 (-49)	0.5±0.25		1±0.5	
204 (-69)	0.5±0.25		0.5±0.25	

*Teixeira et al.,1984

Если предположить, что частицы со свойствами исследованной керосиновой сажи эмитируются в атмосферу с реактивной струей самолета, тогда на ранних стадиях эволюции струи на активных центрах поверхности могут адсорбироваться молекулы воды и заполнять микропоры; далее с ростом относительной влажности в струе будут заполняться мезопоры и внешняя поверхность. При пороговых условиях образования конденсационного следа $T \approx 240\text{K} \sim 30\%$ адсорбированной воды переходит в лед, а 35% все еще остается в жидкой фазе (см. рис.16). Самое интересно – это то, что при условиях фоновой атмосферы $T \approx 220\text{K} \sim 25\%$ воды все еще сохраняется в супермикропорах сажи, что может влиять на поверхностные свойства сажевых аэрозолей и протекание гетерогенных реакций. Более того, $\sim 15\%$ воды остается в жидкой фазе и при температуре 204К.

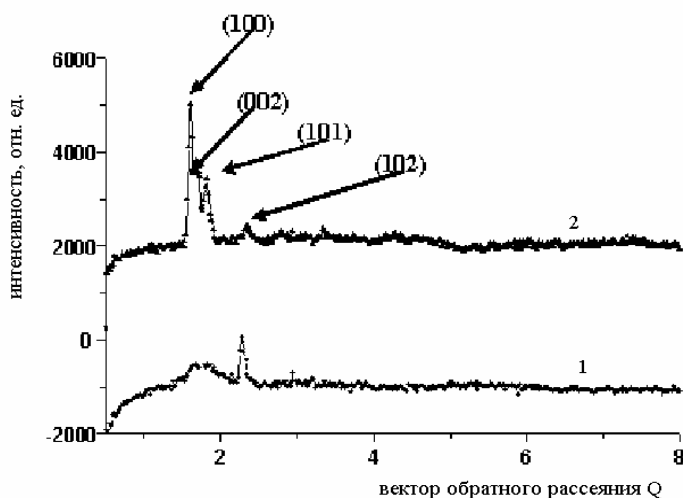


Рис.1
7. Спектры адсорбированной на саже намерзшей воды (льда) при 260К (1) и 180К(2).

8.2. АДСОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ

Интересное явление, характеризующее физико-химические свойства поверхности, было обнаружено на исследуемых образцах сажи – это особое поведение адсорбции с понижением температуры. При адсорбции паров воды на саже КС-1 (Popovicheva et al, 2001) и ТС1 (Поповичева с соавторами, 2004) наблюдалось падение количества адсорбированной воды в зависимости от относительного давления с уменьшением температуры. Однако в отличие от КС-1 адсорбционные эксперименты на саже КС-2 привели к иным результатам: изотермы адсорбции при температурах 6⁰С и 18⁰С совпали. Откуда можно предположить, что длительный контакт с горячими окисляющими газами струи изменил природу поверхности сажи и степень ее гидрофильности.

Наблюдаемые явления могут быть описаны термодинамическим уравнением Клайперона –Клаузиуса при заданном значении адсорбции a [Gregg and Sing, 1982]

$$\left(\frac{\partial \ln p / p_s}{\partial T}\right)_a = \frac{Q_{st} - H_v}{RT^2}$$

(7)

где Q_{st} , H_v – изостерическая теплота и теплота конденсации паров воды. Интегрируя это уравнение, можно по экспериментальным изотермам, полученным при двух температурах, вычислить Q_{st} по соотношению

$$Q_{st} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} (\ln p_2 - \ln p_1)|_a$$

(8)

в предположении, что на выбранном интервале температур Q_{st} не зависит от температуры. Из уравнения (7) следует, что если $Q_{st} < H_v$ ($H_v \cong 44$ кДж/моль), тогда при заданном значении адсорбции a большее значение давления соответствует изотерме при меньшей температуре. Таким образом было объяснено падение адсорбции с температурой для графитированной сажи Графон. Если $Q_{st} \cong H_v$, изотермы при разных температурах могут практически совпадать. Так, в области температур от -30 до 20⁰С было обнаружено, что количество адсорбированного пара на угле не меняется при данном значении p/p_s (Brunauer, 1945), из чего был сделан вывод, что разница теплот адсорбции и конденсации близка к нулю.

Для проверки предлагаемой гипотезы влияния степени окисления поверхности на соотношение Q_{st} и H_v была проведена длительная обработка сажи КС1 в насыщенных парах воды, что, как предполагалось, могло привести к окислению поверхности. Две недели экспозиции привели к ожидаемому результату: изотермы адсорбции показали зависимость, противоположную той, которая получалась на необработанной саже. Оказалось, что изостерическая теплота адсорбции в области начальных заполнений превышает теплоту конденсации, указывая на появление центров с высокой энергией адсорбции на саже при окислении насыщенными парами воды.

Адсорбция воды при отрицательных температурах может сопровождаться фазовым переходом в кристаллическое состояние (нуклеацией льда). Если энергетические свойства поверхности таковы, что Q_{st} меньше H_s (теплота

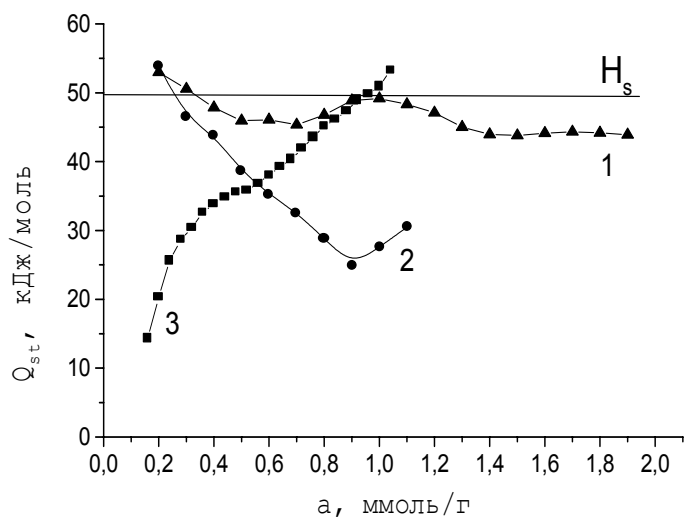


Рис.18. а)
изостерические
теплоты адсорбции
на саже ТС1,
рассчитанные в
интервале
температур (1) 0-18⁰С
(2)-10⁰-0⁰С, (3) -
21.5...-10⁰С.

сублимации льда), то с понижением температуры давление пара над льдом меняется быстрее, чем над адсорбционным слоем, и для компенсации возникающей разности давления часть вещества из адсорбционного слоя переходит в кристаллическую фазу [Березин,1968]. Изостерические теплоты адсорбции и изотермы адсорбции при отрицательных температурах 273К, 263К и 251.5К для ТС1 сажи после процедуры очистки (нагрев при 473К, откачка при 10⁻³ Тор) представлены на рис.18. Условия, при которых происходит процесс кристаллизации адсорбированной воды, следуют из анализа изостер

адсорбции. На рис.19 в координатах $\ln p - 1/T$ изображены изостеры адсорбции на саже ТС1 для значений величин адсорбции a от 0.2 до 1 ммоль/г. В верхней части графика пунктиром дана зависимость давления насыщенных паров воды от температуры в жидкой фазе при T выше 273К и льда при T ниже 273К. Излом при $T=273К$ соответствует плавлению льда. Анализ рис. 19 показывает, что при температуре выше 273К наклоны всех изостер больше, чем наклон зависимости давления насыщенных паров

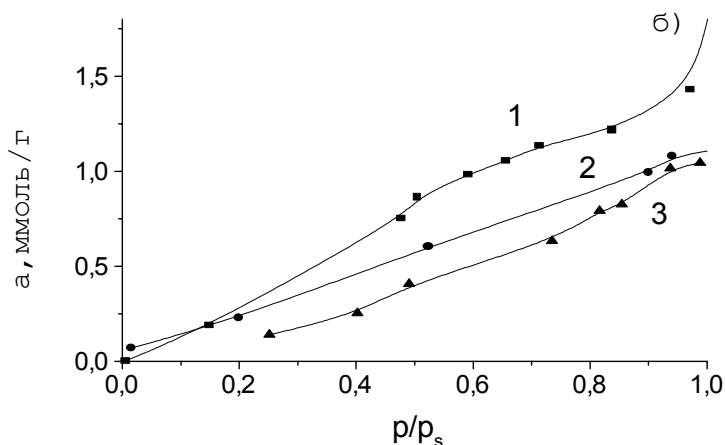


Рис.18.
б) Изотермы адсорбции при температурах 273К (1), 263К(2) и 251.5К (3) для ТС1 сажи.

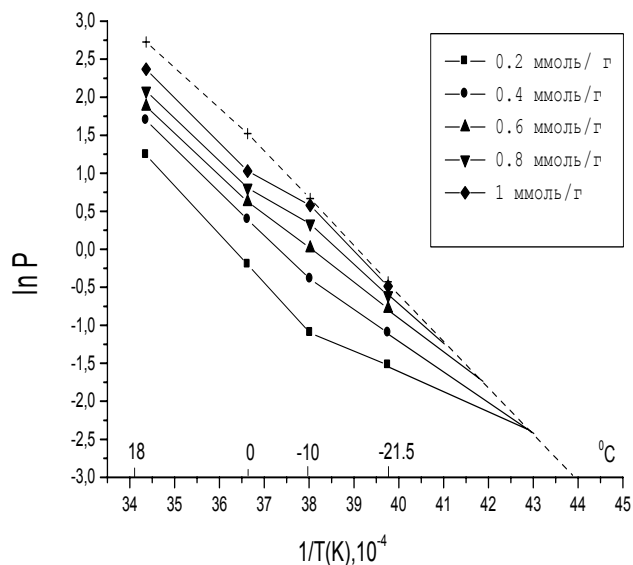


Рис.19. Изостеры адсорбции паров воды на саже ТС1 в интервале температур от 18⁰С до -21.5⁰С для указанного количества адсорбированной воды. Пунктир- зависимость давления насыщенного пара от температуры для воды выше 0⁰С и льда ниже 0⁰С.

жидкой воды от температуры, поскольку $Q_{st} > H_v$ в этом диапазоне T (см. рис. 18а). При $T < 273K$ в интервале температур до 263K изостера не меняет своего наклона только для самых малых величин адсорбции $\cong 0.2$ ммоль/г, но с ростом количества адсорбированной воды Q_{st} уменьшается, наблюдается изменение наклона изостер. Величина Q_{st} оказывается меньше H_s в диапазоне температуры от 263K до 251.5K, за исключением области больших $a=1$ ммоль/г, где наклон изостеры приближается к наклону зависимости давления насыщенных паров льда от температуры.

Экстраполированные изостеры при разных величинах адсорбции пересекают кривую зависимости давления насыщенных паров льда от T , то есть происходит кристаллизация адсорбированной воды [Березин, 1968]. По мере уменьшения величины адсорбции точка их пересечения удаляется, так для $a=0.6$ ммоль/г кристаллизация происходит при $T=239K$, а для $a=0.2$ ммоль/г только при $T=234K$. Таким образом, понижение температуры сопровождается непрерывным фазовым переходом и при T меньше 240K процесс нуклеации охватывает практически все количество адсорбированной воды, включая и значения, близкие к мономолекулярным. Исключением для полной кристаллизации адсорбированной воды является область больших заполнений при $a \cong 1$ ммоль/г, где $Q_{st} \cong H_s$ и изостера адсорбированной воды практически параллельна кривой зависимости давления насыщенных паров льда от T . Здесь кристаллизация льда не происходит, по-видимому, в результате явления, препятствующего замерзанию. Анализ структуры сажи ТС1 показывает существование микропор (см. Табл.2). При $T=251.5K$ предельное количество адсорбированной воды $a \cong 1$ ммоль/г (см. изотерму на рис.18), достаточно, чтобы заполнить весь объем микропор. Поэтому логично предположить, что вода, заполняющая микропоры с радиусом 1.25 нм не замерзает в этом диапазоне температур. Оценка по формуле Гиббсона – Томпсона для температуры замерзания в микропорах с радиусом ≈ 1.25 нм дает переохлаждение на 38° , что хорошо согласуется с результатами данных экспериментов.

9. ЛЬДООБРАЗОВАНИЕ

9.1 НУКЛЕАЦИЯ ЛЬДА ИЗ ПАРОВ ВОДЫ

Выделяются четыре моды гетерогенной нуклеации льда в зависимости от предистории существования частиц и окружающих условий (Pruppacher and Klett, 1978). Во-первых, пары воды при температуре ниже 273K могут непосредственно адсорбироваться на поверхности сажи, формируя зародыши льда. Формирование ядра нуклеации льда (ЯНЛ) путем прямого осаждения требует наличия в окружающей среде пересыщения паров воды над поверхностью льда. Во-

вторых, если в атмосфере достигается пересыщение паров воды над поверхностью воды, возможна нуклеация льда в режиме конденсация-замерзание, когда первоначально частица сажи конденсирует пары воды и далее замерзает. В

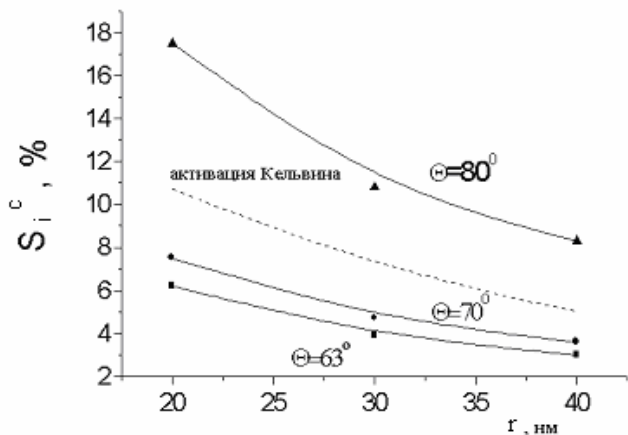


Рис.20. Критические пересыщение для активации ядра нуклеации льда как функция радиуса частиц сажи на идеально смачиваемой поверхности (активация Кельвина) – пунктирная кривая. Расчеты ОЭК для двух контактирующих частиц сажи с $\theta=63$, 70° , и 80° .

третьих, если ЯНЛ оказалось внутри жидкой капли при температуре выше 273К, оно может стимулировать замерзание капли при низких температурах.

И, наконец, ЯНЛ может инициировать льдообразование в контактной моде в результате соприкосновения с переохлажденной каплей воды.

Эффективность прямого осаждения паров воды с образованием льда определяется классической теорией гетерогенной нуклеации, где в данном случае контактный угол льдового зародыша на поверхности является основным макроскопическим параметром, характеризующим поверхность. Для сажи ТС1 и других керосиновых саж смачиваемость поверхности при низких температурах изучалась в (Persiantseva et al., 2004). Оказалось, что значение θ остается неизменным (в рамках точности измерений 4°) для замерзающей капли воды. В предельном случае идеально смачиваемой поверхности критическое значение, необходимое для неограниченного роста льдового кристалла, определяется также формулой Кельвина (3), где параметры ρ и σ соответствуют характеристикам льда. Рассчитанная зависимость S_i^c от размера частиц представлена на рис. 20 при $T=220\text{K}$.

Аналогично случаю нуклеации воды считается, что сажевые аэрозоли, характеризующиеся большим значением θ , являются неэффективными ЯНЛ. Согласно Флетчеру, на сферических частицах

радиусом более 30 нм будет происходить прямое осаждение паров воды в лед в области температур 243÷233К (типичные условия формирования конденсационного следа) только при $\theta \leq 25^\circ$ (Prupacher and Klett, 1978). Поэтому, казалось бы, что далее можно было бы не рассматривать прямое осаждение паров воды в лед на поверхности частиц сажи как эффективную моду нуклеации льда в атмосферных системах. Однако учет обратного эффекта Кельвина в предположении замерзающей воды в мезопорах приводит к значительному понижению необходимых для гетерогенной нуклеации критических пересыщений (Persiantseva et al., 2004). На рис.20 представлены результаты расчетов S_i^c по обратному эффекту Кельвина для значений контактных углов, измеренных на исследуемых образцах сажи. Как видно, две контактирующие частицы сажи ТС1 с $\theta \approx 70^\circ$ оказываются даже более эффективными ЯНЛ, чем полностью смачиваемая частица такого же радиуса.

На микроскопическом уровне анализа льдообразующей способности поверхности выделяются несколько основных характеристик: доля водорастворимого вещества, наличие активных центров адсорбции воды и способность формирования водородных связей (Prupacher and Klett, 1978). В отличие от большой роли, которую играет ВРВ на поверхности в формировании ОЯК, в случае нуклеации льда гидрофобные поверхности, практически не содержащие ВРВ, оказываются предпочтительнее. Для примера приведем Палас сажу, частицы которой обладают самой низкой адсорбционной способностью среди изученных нами лабораторных образцов сажи (Кузнецов с соавторами, 2003), но демонстрируют самую высокую эффективность для образования ЯНЛ в экспериментах в облачной аэрозольной камере (Mohler et al., 2003). На рис. 21 показана зависимость критического пересыщения паров над поверхностью льда S_i^c от T для Палас сажи (Mohler et al., 2003), а также для коммерческой ламповой сажи (DeMott et al., 1999) и для сажи jet-A, полученной сжиганием одноименного авиационного керосина в примусной горелке (DeMott et al., 2002). Для сравнения проведена прямая зависимости насыщенных паров над поверхностью воды от температуры. Как видно, для двух последних саж требуются значительно большие пересыщения, даже выше, чем насыщения паров над водой. Это указывает на высокую долю ВРВ на этих сажах, что подтверждается оценками (DeMott 99) доли ВРВ $\approx 10\%$ на саже, получаемой при горении топлива jet-A, по эффективности частиц этой сажи образовывать ОЯК. К сожалению, прямые измерения льдообразующей способности сажи РД в настоящее время отсутствуют, но, следуя изложенной логике, можно предположить, что сажевые аэрозоли фракции примесей– неэффективные ядра нуклеации для

прямого осаждения льда из паров воды из-за очень высокого количества ВРВ на поверхности. В подтверждение приведем результаты (DeMott et al., 1999) по гетерогенной нуклеации льда на поверхности ламповой сажи с адсорбированной серной кислотой. Только при $T < 220\text{K}$ и при количестве H_2SO_4 в несколько монослоев наблюдалось понижение критического пересыщения S_i^c ниже значения пересыщения над водой.

Наоборот, наличие активных центров на поверхности сажи повышает эффективность льдообразования. Так, более эффективное льдообразование наблюдалось на саже, имеющей большую концентрацию гидроксильных и карбонильных групп (Gorbunov et al. 2001). Возможно, гидрофильные неоднородности на гидрофобной поверхности могут играть существенную роль в способности образовывать частицами сажи льдовые ядра нуклеации, подобно тому как это происходит на поверхности AgI – вещества, обладающего исключительно высокой льдообразующей способностью.

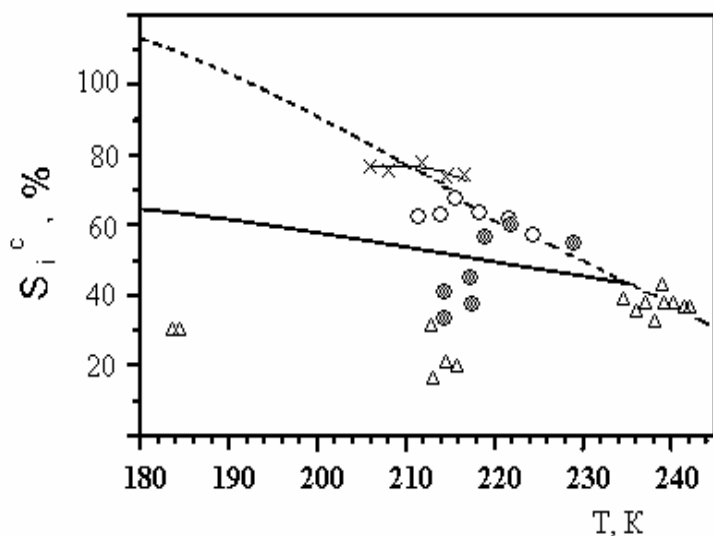


Рис.21. Критические пересыщения паров над поверхностью льда в зависимости от температуры: (Δ) для Палас сажи, (\circ) и (\bullet) - для исходной и обработанной парами H_2SO_4 ламповой сажи, (\times) – для сажи Jet-A.

Поверхность AgI обладает гидрофильными узлами, как было предположено в (Zettlemyer and McCafferty, 1973), на которых адсорбируются молекулы воды, формирующие кластеры, и которые, в свою очередь, могут превращаться в зародыши льда при достижении условий нуклеации в атмосфере. По критерию Цеттлемойера (1973) предполагается, что отношение $S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{N}_2} \sim 1:3$ и $1:4$ является важным критерием для способности образовывать ЯНЛ. Для Палас сажи это

отношение, равное 1:5, вполне хорошо коррелирует с измеренной высокой льдообразующей способностью (см. рис.21) , а другие исследованные образцы сажи являются, скорее всего, более окисленными, что скорее всего стимулирует формирование жидкого слоя на поверхности.

9.2. ГЕТЕРОГЕННОЕ ЗАМЕРЗАНИЕ ВОДЫ

Частицы сажи, обладающие высокой ОЯК активностью, могут стимулировать нуклеацию льда в режиме конденсация-замерзание при охлаждении атмосферы ниже 273К. Тогда определяющей становится способность частиц сажи инициировать замерзание переохлажденных капель воды. По классической теории замерзания Флетчера свободная энергия формирования зародыша на нерастворимом ядре понижается в соответствии с (4), где в данном случае θ – это контактный угол зародыша льда на поверхности частицы сажи в воде. Эффективность такого механизма льдообразования была показана в экспериментах (DeMott et al., 1990) с сажей, создаваемой горением ацетилена в диффузионном пламени. При $T=250\text{K}$ и при $S_w \approx 2\%$ порядка 93% эмитируемых в облачную камеру частиц ацетиленовой сажи формировали облачные капли в соответствии с высоким отношением ОЯК/ЯК $\approx 0.2-0.5$, измеренным в (Hallet et al., 1989). И только около 10^{-3} от всех частиц образовывали льдовые кристаллы. Однако при понижении температуры до 239К доля льдовых кристаллов возрастала как

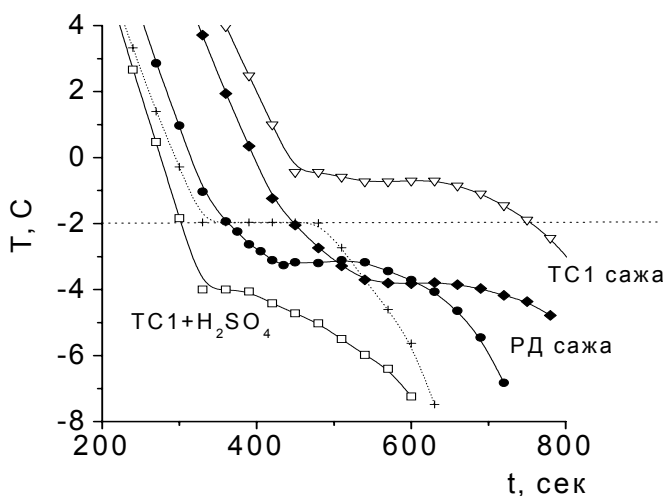


Рис.22. Температурная эволюция во времени замерзания чистой воды (+), суспензии с 1% сажи TC1 (Δ) и сажи TC1, обработанной парами H₂SO₄ (□); суспензий 2% и 5% сажи РД ((●) и (■)).

$$F = \pi d^2 a (T_s)^b \quad (8)$$

где T_s – температура переохлаждения, $a=1.04 \cdot 10^{-4}$ и $b=7.767$. Доля F росла с размером частиц сажи, что находится в согласии с термодинамической теорией замерзания переохлажденных капель (Pruppacher and Klett, 1978).

Способность сажи инициировать гетерогенное замерзание капель была исследована для частиц, эмитированных из керосиновой горелки при сжигании авиационного топлива (Diehl and Mitra, 1998). Для этого жидкие капли, размером от 170 до 410 мкм, содержащие внутри частицы сажи, распылялись в низкотемпературную камеру. Оказалось, что они замерзали при значительно более высоких температурах, чем чистые, несодержащие включений, капли. В области температур от 245K до 235K доля замерших капель увеличивалась для крупных частиц с $d \sim 410$ мкм от 4 до 70% и от 0 до 20% для мелких с $d \sim 172$ мкм.

Исследования способности саж TC1 и РД инициировать гетерогенное замерзание воды проводились в объемной ячейке (Demirjain et al., 2005) при охлаждении суспензий со скоростью 3К/мин. Массовая концентрация сажи в суспензиях варьировалась от 1 до 7 %. Дополнительно, чтобы проверить гипотезу об активации частиц сажи серной кислотой, образец сажи TC1 обрабатывался парами H_2SO_4 по методу, предложенному (Wyslouzil et al., 1994). Количество адсорбированных молекул контролировалось методом ионной хроматографии, а степень гидрофильности образца – адсорбцией паров воды. Рис.22 показывает временную зависимость температуры охлаждаемых суспензий. На начальном этапе охлаждения температура падает, но в момент замерзания падение резко прекращается из-за выделения скрытой теплоты замерзания. Для чистой дистиллированной воды это случается при температуре $-2 \pm 0.5^{\circ}C$, для суспензий сажи TC1 (независимо от массовой концентрации) при $-1 \pm 0.5^{\circ}C$. Такое явление хорошо согласуется с наблюдениями гетерогенного замерзания, инициированного многими гидрофобными аэрозолями (Pruppacher and Klett, 1978).

Суспензии, содержащие TC1 сажу, обработанную парами H_2SO_4 , замерзают при $-4 \pm 0.5^{\circ}C$ (см. рис.22). Здесь мы должны отметить, что обработка дала $\sim 0.1MC$ серной кислоты на поверхности сажи. Значительное увеличение адсорбции обработанной сажи наблюдалось уже при низкой относительной влажности $\approx 5\%$, когда адсорбировался монослой воды, что указывает на значительную гидрофилизацию поверхности обработанной сажи. Таким образом, окисленная сажа вызывает обратный эффект переохлаждения суспензий.

Анализ замерзания суспензий с сажей РД показывает ряд новых особенностей (см. рис.22). Во-первых, нет резкого изменения в наклоне временной зависимости температуры, как это наблюдалось для

оригинальной и обработанной ТС1 сажи, а имеется плавный переход, допускающий аппроксимацию двумя прямыми, как показано на вставке для суспензий, содержащих 2 и 5% сажи. Изменение в температурной зависимости начинается при $-1 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, но температура продолжает падать, как будто началось только частичное замерзание, инициированное гидрофобной фракцией сажи. Полное замерзание случается только при $-3.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ и может быть объяснено существованием гидрофильной фракции в саже РД, стимулирующей переохлаждение. Полученные результаты подтверждают предыдущие выводы о существовании в саже РД разных фракций со значительно отличающимися свойствами

В заключении, мы отметим существование еще одной моды нуклеации льда - контактной моды замерзания в результате соприкосновения с переохлажденной каплей воды. Эффективность льдообразования в такой моде была изучена в (Diehl and Mitra, 1998) для частиц, эмитируемых керосиновой горелкой. Оказалось, что в диапазоне температур от -20°C до -28°C она ниже, чем при гетерогенном замерзании капель воды, поскольку наблюдалось всего 18% замерших капель.

10. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧАСТИЦ САЖИ В СТРУЕ САМОЛЕТА

10.1. ГИДРАТАЦИЯ В СТРУЕ

Первоначально сажевые аэрозоли, эмитируемые из сопла двигателя самолета, находятся в горячем потоке выхлопных газов. Но в процессе смешения с атмосферой и расширения струи температура падает, а относительная влажность растет. На расстоянии 150-200 м от сопла давление паров воды достигает давления насыщения, что соответствует температуре $\sim 240\text{-}230\text{K}$. С целью проследить за процессом гидратации сажевых аэрозолей в струе в (Поповичева с соавторами, 2004; Popovicheva et al, 2001] был проведен цикл измерений изотерм адсорбции на саже РД и модельных сажах при температурах в диапазоне от 295 до 233K (см раздел 8.2). В зависимости от химии поверхности сажи и степени ее гидрофобности возможно как уменьшение зависимости адсорбции паров воды от относительного давления с падением температуры, так и увеличение. На относительно гидрофобной поверхности сажи КС1 адсорбция уменьшается с температурой и становится весьма малой при приближении к условиям достижения насыщения в струе. Окисление поверхности в результате длительного контакта с выхлопными газами или с продуктами горения внутри камеры приводит к увеличению Q_{st} и изменению зависимости адсорбции от температуры. Таким образом, если поверхность свежэмитируемых реактивным двигателем сажевых частиц будет обладать значительной

степенью гидрофобности, то можно предположить, что под воздействием газов в струе будет происходить окисление поверхности, сопровождающееся как увеличением количества адсорбируемой воды, так и, возможно, ростом адсорбции. Рассмотренное явление может оказаться эффективным механизмом гидратации сажевых частиц в струе для конденсации паров воды (Поповичева с соавторами, 2004).

Гидратация сажи ТС1, предлагаемой в качестве модельной сажи для гидрофобной фракции эмитированных авиационных аэрозолей, была исследована в ФА. Оказалось, что образцы после прогрева и откачки демонстрируют падение адсорбции с температурой, а при отсутствии обработки адсорбция, наоборот, увеличивается с ростом T . Очистка поверхности ведет к ее гидрофобизации, т.е. к потере высокоэнергетичных узлов адсорбции, в то время как поверхность оригинальной необработанной сажи является достаточно окисленной и стимулирует адсорбцию воды с понижением температуры. Сравнительный анализ саж дает возможность предсказать поведение и для наиболее гидрофильной фракции сажи РД: адсорбция должна расти с понижением температуры, что и подтвердилось в эксперименте. На рис.9. показано количество молекул воды поглощенных на единице поверхности сажи РД при температурах 295К и 240К в зависимости от относительной влажности атмосферы. Видно, что при низкой температуре количество поглощенных молекул H_2O достигает 20 монослоев. Трудно найти более наглядную демонстрацию процесса гидратации частиц сажи в струе самолета.

10.2 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С H_2SO_4 , HNO_3 И СУЛЬФАТНЫМИ АЭРОЗОЛЯМИ.

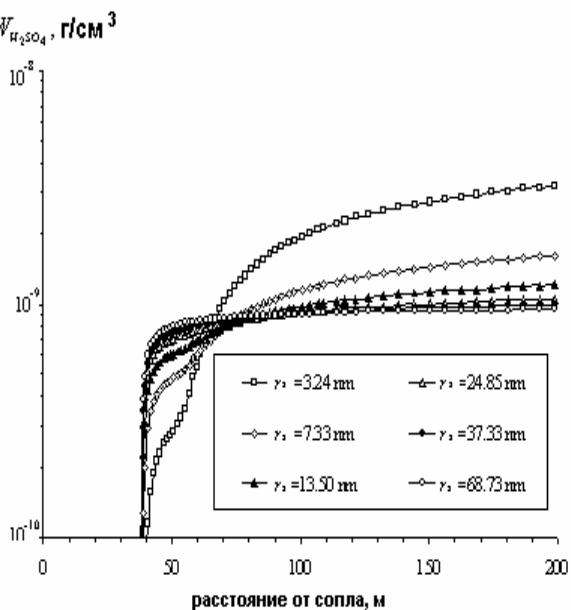
Гипотеза о существовании механизмов активации частиц сажи для последующей конденсации паров воды в следе самолета в результате взаимодействия с газообразными и аэрозольными компонентами была весьма популярна до недавнего времени. Все теоретические модели [Karcher et al., 1996,1998; Gleitsmann and Zellner, 1998] развивались с целью оценить максимально возможное количество гидрофильных примесей на поверхности сажи, потенциально изменяющих изначальную гидрофобность частиц. Так в [Karcher et al.,1996,1998] было рассмотрено образование сульфатных аэрозолей и их коагуляция с частицами сажи в струе, бинарная гетерогенная нуклеация паров H_2SO_4 и H_2O на частицах сажи и прямое осаждение молекул H_2SO_4 на частицах в предположении максимального коэффициента их аккомодации. Было получено, что суммарно при очень высоком содержании серы в топливе ССТ $\approx 0.55\%$ к

моменту достижения насыщения в струе формируется монослойное покрытие частиц сажи сульфатами, что оправдывает гипотезу о гетерогенном замерзании раствора серной кислоты на поверхности частиц сажи как основном механизме образования конденсационного следа самолета (см. схему 1а). Однако такой механизм не объясняет важнейший результат натурных исследований, показавший, что при завышенном содержании серы в топливе происходит всего лишь немного более раннее образование частиц льда, а конденсационный след самолета формируется и при очень низком ССТ [Schumann et al.,1996]. Более того, приобретение монослоя серной кислоты всеми частицами означает появление ~2 wt% растворимого вещества на поверхности, что противоречит наблюдениям [Hagen et al., 1996] где было обнаружено 45% «нерастворимых» частиц в полном ансамбле аэрозолей в дальнем следе. В [Karcher et al., 1996] было признано существование механизма поглощения паров воды сажевыми аэрозолями, который не объясняется на основе гипотезы о первоначальной гидрофобности эмитируемых частиц сажи.

Существование двух фракций в составе эмитируемых реактивным двигателем аэрозолей позволяет в настоящее время предположить, что гидрофильная фракция примесей, содержащая высокое количество растворимого вещества, поглощает пары воды в нормальном конденсационном процессе, а процессы активации возможны и существенны только для гидрофобной основной фракции сажевых аэрозолей . Для обоснования этого вывода были проведены расчеты возможного количества серной кислоты, накапливающейся на поверхности эмитированных сажевых аэрозолей в результате их коагуляции с сульфатными аэрозолями и вследствие гетерогенной бинарной нуклеации паров H_2SO_4 и H_2O на поверхности сажевых частиц. С этой целью было промоделировано образование и эволюция сульфатных аэрозолей в результате гомогенной нуклеации на основе фракционного подхода Эйлера, развитого применительно к процессам в спутной изобарической струе дозвукового самолета в (Зайчик с соавторами,2000). Гетерогенная нуклеация рассчитывалась на основе классической теории. Для проведения обоснованных расчетов гетерогенной бинарной нуклеации паров H_2SO_4 и H_2O была измерена зависимость контактного угла растворов серной кислоты на саже TC1. Процессом прямого осаждения молекул H_2SO_4 из газовой фазы пренебрегалось, поскольку экспериментально была показана весьма малая адсорбция паров серной кислоты на саже TC1 при давлениях, характерных для следа самолета.

Суммарное количество серной кислоты, накапливающееся на частицах сажи разного размера при нормальном содержании серы в топливе $\sim 0.04\%$, показано на рис. 23 в зависимости от расстояния от среза сопла двигателя самолета B-747 для круизного режима полета ($H=10.7$ km, $M_0=0.8$). Усредненное по всему ансамблю эмитированных сажевых аэрозолей это количество может сформировать всего лишь 1.6% от монослоя молекул H_2SO_4 на поверхности частиц. Максимальное количество, достижимое при ССТ $\sim 0.3\%$ составляет 0.1 МС, что соответствует $\sim 0.2\%$ растворимого вещества на поверхности. Такое низкое количество ВРВ может активировать изначально гидрофобную

Рис.23. Количество серной кислоты, накапливающейся на частицах сажи разного размера, в зависимости от расстояния от сопла ССТ = 0.04%



«нерастворимую» фракцию эмитированных частиц сажи, но не может повлиять на процессы, происходящие на поверхности фракции примесей, которая изначально содержит $\sim 3.5\%$ сульфатов. Другим возможным механизмом осаждения молекул H_2SO_4 , SO_3 , HNO_3 и других дипольных молекул может являться электростатическое взаимодействие этих молекул с заряженными сажевыми частицами, которые формируются как внутри тракта двигателя, так и в выхлопной струе (Starik et al., 2003...; Vatazhin et al., 2004) в результате прилипания к частицам ионов и ионных кластеров.

Для демонстрации роли, которую могут играть молекулы H_2SO_4 , осажденные из газовой фазы, в гидрофилизации поверхности были проведен цикл измерений изотерм адсорбции паров воды на модифицированной парами серной кислоты поверхности сажи TC1.

Обработка проводилась так, чтобы осадить на поверхности ~0.2% серной кислоты. Изотермы адсорбции паров воды на исходной и обработанной

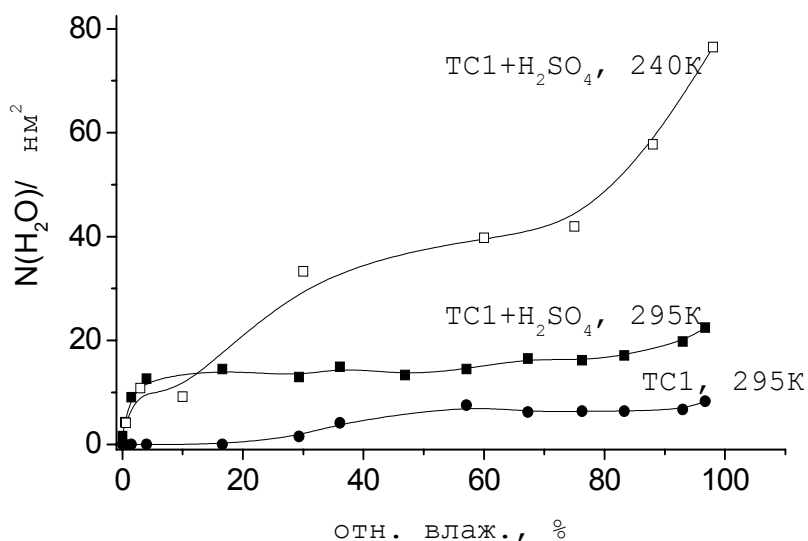


Рис.24. Количество молекул воды, адсорбированных на единице поверхность и исходной (●) и обработанной парами H₂SO₄ (■) сажи TC1 при температурах 295K и 240K (□).

поверхностях при температурах 295K и 240K показаны на рис.24. Взаимодействие с парами серной кислоты приводит к появлению дополнительных активных центров так, что значительное увеличение адсорбции (до монослоя при 295K) на модифицированной поверхности наблюдается уже при относительной влажности 5%, что явно указывает на эффект окисления поверхности. Особенно существенный эффект достигается при низких температурах: при 240K на саже, обработанной парами H₂SO₄, формируется восемь монослоев воды, что достаточно, чтобы говорить о формировании хорошо смачиваемой поверхности и о высокой чувствительности изначально гидрофобной основной фракции эмитируемых сажевых аэрозолей к воздействию газов струи.

Поскольку первоначально роль серосодержащих компонентов струи была неясна, в (Karcher et al.,1996) предлагался альтернативный путь активации частиц сажи при прямом осаждении паров HNO₃. Для проверки этого предположения было проанализировано возможное содержание паров HNO₃ в струе при различных условиях горения и конструкции двигателя. Далее была проведена обработка поверхности TC1 сажи парами HNO₃ при максимально возможной концентрации в струе $\approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Показано существование эффекта окисления, приводящее к адсорбции на модифицированной саже почти пяти монослоев воды при 240K. Таким образом, взаимодействие с парами

HNO_3 при максимально возможной их концентрации в струе, также как и в случае высокого содержания серы в топливе, может привести к значительной модификации поверхности основной фракции частиц сажи от изначально относительно гидрофобной до высокой степени гидрофильности. Однако в случае нормального ССТ (типичного для современного авиационного топлива) указанный эффект практически исчезает, а доминирующим в образовании конденсационного следа становятся процессы на изначально «активной» для адсорбции фракции примесей.

10.3. ФОРМИРОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИОННОГО СЛЕДА САМОЛЕТА.

При изучении прямого эффекта эмиссии авиации на атмосферу было определены условия фоновой тропосферы, необходимые для образования конденсационного следа самолета (КСС) (Appleman 1953; Schumann et al., 1996). Проведенный анализ основан на предположении, что температура и смещение водяного пара в следе самолета определяется вовлечением окружающего воздуха в струю. Как только влажность в струе становится выше, чем требуется для достижения насыщения, начинается формирование КСС. При этом пороговая температура окружающей среды T_{th} зависит от индекса эмиссии паров воды и эффективности двигателя. Многочисленные натурные исследования (Jensen et al., 1998; обзор в Karcher et al. 1998b) показали, что видимый КСС формируется только если температура в фоновой атмосфере падает ниже T_{th} , при которой в следе достигается насыщение по парам воды.

Оптические наблюдения частиц КСС, описанные в (Zhao 95), показали наличие в раннем следе самолета сильной дифракции от однородных сферических жидких капель, а на более поздних временах - диффузное рассеяние, типичное для кристаллов льда. Аналитическая модель роста льдовых кристаллов в следе (Karcher et al., 1996) показала, что по крайней мере 10^4 см^{-3} частиц льда размером более 1 мкм должны сформироваться для того, чтобы след стал видимым. Однако типичные пересыщения по парам воды, которые случаются в следе (максимум 20%) (Karcher et al., 1998b), не являются достаточными для гомогенной нуклеации льдовых частиц из газовой фазы. Очевидно, что формирование КСС предполагает наличие гетерогенных ядер нуклеации. Однако крупные льдовые частицы не могут сформироваться замерзанием изначально мельчайших сульфатных аэрозолей, образующихся бинарной гомогенной нуклеацией паров $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ в раннем следе (Karcher et al., 95), даже с учетом их взаимодействия с ионами и органическими компонентами струи (Yu and Turco, 1999). Поэтому основным

кандидатом для формирования гетерогенных ядер нуклеации в струе оказываются сажевые аэрозоли. Факт, что для формирования КСС нужные пересыщения паров над водой, указывает на то, что прежде всего в раннем следе на частицах сажи формируются жидкие капли и далее они замерзают, образуя достаточное количество кристаллов льда, необходимых для формирования видимого КСС (Jensen et al., 1998).

Высокая доля водорастворимого вещества на поверхности гидрофильной фракции сажи РД, обнаруженная в (Popovicheva et al., 2004), позволяет объяснить первоначальное появление жидких капель в струе без привлечения дополнительно эффектов активации (см. схема 1,б). Частицы сажи, эмитированные из сопла реактивного двигателя самолета, являются активными ОЯК, поскольку при пороговых температурах в следе $\sim 240\text{K}$ они адсорбируют до 20 монослоев воды (см. §5.1). Критическое пересыщение, при котором начинается неограниченный конденсационный рост жидких капель мы получаем, используя формулу (6) при $\varepsilon \approx 13.5\%$ и имеем $S_w^c \approx 0.08\%$ для частиц диаметром 80 нм. Такие малые значения определенно подтверждают формирование ОЯК на гидрофильной фракции авиационной сажи.

При высоких скоростях охлаждения струи жидкий слой адсорбированной воды неизбежно замерзает, дальнейшая конденсация воды приводит к формированию льдовых частиц. Поэтому мы предполагаем, что именно фракция примесей сажевых аэрозолей РД определяет формирование льдовых частиц КСС и происходит это в режиме конденсация- замерзание. В подтверждение такого предположения отметим экспериментальное наблюдение факта, что дальний след самолета характеризуется очень высоким отношением ОЯК/ЯК ≈ 0.5 (Hudson et al., 1998), что в условиях незначительного накопления серной кислоты на поверхности частиц может быть объяснено исключительно высокой активностью фракции примесей сажевых аэрозолей. С другой стороны, анализ льдообразующей способности частиц в следе самолета (Rogers et al., 1998) показал, что струя реактивного двигателя не является значительным источником льдовых ядер при температурах в диапазоне от 258K до 233K и в области пересыщений над льдом вплоть до пересыщений 15% над водой. Этот факт как раз доказывает, что первоначально в струе формируются жидкие капли, а льдовые кристаллы возникают позже при более низких температурах в результате замерзания жидких капель.

И, наконец, отметим, что отсутствие значительной разницы в появлении видимого КСС при низком и нормальном ССТ (Shumann et al., 1996) может быть объяснено высокой концентрацией водорастворимого

вещества на поверхности авиационной сажи, которое, как оказалась, состоит в основном из не серосодержащих компонент. ВРВ, по-видимому, накапливается на поверхности независимо от ССТ и могут вносить значительный вклад в формирование ОЯК даже в отсутствие серы в топливе. Поскольку в случае высокого ССТ наблюдалось немного более раннее формирование ККС (Schumann et al.,1996), мы можем предположить, что в этой ситуации поверхностные сульфаты начинают играть заметную роль в формировании ОЯК, поскольку их количество становится сопоставимым с долей водорастворимой органики на поверхности. Более того, из-за значительной неоднородности в распределении ВРВ по поверхности частиц эмитированной сажи даже при очень низком ССТ будет существовать некоторая фракция частиц с большим количеством растворимых компонент, которая будет неизбежно участвовать в формировании ККС, как и в случае нормального ССТ.

Роль гидрофобных аэрозолей основной фракции эмитированных частиц сажи более неопределенна. Из-за низкого содержания водорастворимого вещества на поверхности можно предположить, что мода прямой нуклеации льда из паров воды на поверхности таких частиц может быть наиболее эффективна. Однако, типичное значение контактного угла $\approx 70^\circ$, измеренное на саже ТС1 как на модельном образце для частиц основной фракции, ставит под сомнение эффективность гетерогенной нуклеации, рассчитываемой по теории Флетчера на сферических частицах при температурах 240-230К (см. § 9.1). Учитывая результаты натурных измерений в конденсационном следе самолета [Kuhn et al.,1998], где была обнаружена $\approx 16\%$ неактивированных сажевых аэрозолей, мы можем предположить, что часть гидрофобных аэрозолей основной фракции частиц сажи эмитируется в атмосферу и остается в виде «неактивных» частиц.

Другая часть частиц, возможно, приобретет водорастворимое покрытие или становится окисленной в результате взаимодействия с сульфатными аэрозолями струи и реактивными газами выхлопа. Оценки показывают, что, даже если первоначально гидрофобные частицы сажи и приобретают ~ 0.2 wt% водорастворимого вещества при высоких ССТ в струе самолета, то такое количество ВРВ не может значительно увеличить из эффективность формировать ОЯК согласно теории Кохлера. Однако поверхность частиц, окисленная при взаимодействии с молекулами H_2SO_4 и HNO_3 , может покрываться несколькими монослоями воды, что, вероятно, достаточно для активации Кельвина и дальнейшего неограниченного конденсационного роста жидких капель. Тогда критическое пересыщение, необходимое для формирования ОЯК на таких частицах, можно оценить по формуле Кельвина (3) для нерастворимых ,

но идеально смачиваемых частиц. При 235К мы получаем $S_w^c \approx 8\%$ and 3% для частиц диаметром 40 и 100 нм. Будут ли такие частицы активированы для формирования ККС зависит от конкретных условий в струе. Однако ясно, что при типичных ССТ в современном топливе гидрофобные аэрозоли останутся неактивированными, поскольку при таких условиях доля ВРВ на поверхности в 6 раз ниже, чем при высоких ССТ (см. рис.24). Разве что воздействие HNO_3 еще может быть конкурентноспособным по сравнению с высокой концентрацией H_2SO_4 в струе.

11. ВТОРИЧНЫЙ ЭФФЕКТ ЭМИССИИ САЖИ: ОБРАЗОВАНИЕ ОБЛАКОВ

11.1 ЭВОЛЮЦИЯ КОНДЕНСАЦИОННОГО СЛЕДА И ВОЗМУЩЕНИЕ ОБЛАЧНОСТИ

Если давление паров воды в фоновой атмосфере не превышает давление надо льдом, через несколько секунд после выхлопа конденсационный след самолета испаряется. В противном случае льдовые кристаллы растут и КСС первоначально линейной формы расширяется и трансформируется (с типичной скоростью порядка 1-8 км в час) в новое облако. Пример одиночного конденсационного следа, эволюционировавшего в облако, покрывшее 4.000 км², приведен в (IPCC). Насколько часто самолетные следы приводят к развитию инициированной облачности и насколько такие трансформированные

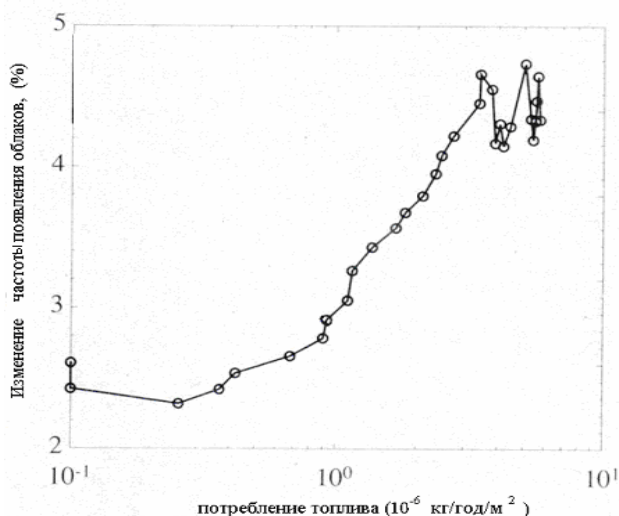


Рис.26. Изменение частоты появления облаков над Северо-Атлантическим океаном с ростом потребления топлива между 1987-1991 и 1982-1986 г.г.

облака идентичны природным перистым облакам – это вопросы интенсивного исследования в настоящее время.

Натурные наблюдения в Европе и Америке дали среднее значение $\sim 0.5\%$ для покрытия долгоживущими следами при максимальной величине $\sim 2\%$ зимой в северо-атлантическом регионе коридоров полетов авиации (Guldberg, 2003) (см. рис. 25. см. приложение). Интенсивность покрытия согласуется с частотой наблюдения пересыщенных воздушных масс и потреблением регионами топлива (Boucher, 1999). При средней скорости роста ежегодного потребления топлива на 3.2% за десять лет с 1982 по 1991 г.г. ежегодная частота появления облаков увеличилась на 1.1% и 3.5% над землей и океаном при регионально усредненном увеличении до 4.6% в коридорах полетов авиации. Наибольшие изменения наблюдались над Северной Америкой, до 9.9% за декаду декабрь-май, когда регистрировалась наибольшая частота появления долгоживущих следов. В районе между 39° и 42° северной широты это увеличение достигло 13.3% . На рис. 26 показано изменение частоты появления перистых облаков над Северо-Атлантическим океаном с ростом потребления топлива между 1987-1991 и 1982-1986 г.г. Подобная корреляция наблюдается и для роста концентрации сажевых аэрозолей в атмосфере. Исследования с помощью одиннадцати транспортных моделей (Danilin et al. 1998) на основе данных о потреблении топлива доказали роль авиации в глобальном распределении частиц сажи. Было получено усредненное максимальное значение массовой концентрации $\sim 0.6 \text{ нг/м}^3$ на высотах 10-12 км на широте $60^{\circ}\text{N} \pm 9^{\circ}$, хорошо согласующееся с многочисленными натурными измерениями (Black and Kato, 1995, Puechel et al. 1997). Анализ других возможных причин увеличения облачности, таких как эффект извержение вулканов El Chichon и Mount Pinatubo или крупномасштабные изменения в относительной влажности и климатические вариации, показал, что ни один из них в отдельности не может дать объяснения увеличения частоты появления перистых облаков и их регионального масштаба.

Длительные наблюдения трансформирующихся самолетных следов показывают, что концентрация частиц льда и размер сильно зависят от возраста следа (Schroder et al., 2000; Исаков, 1998). За 30 минут среднее значение диаметра льдовых частиц увеличивается от 1 мкм в ближнем следе и до 10 мкм в трансформированном облаке (см. рис. 27). Для сравнения на рисунке также показано распределение по размерам ядер нуклеации льдовых частиц – сажевых аэрозолей. «Стареющие» следы характеризуются понижением концентрации льдовых частиц в них от \geq

2000 см⁻³ до 10-15 см⁻³, что является типичной концентрацией для «молодых» перистых облаков.

Полеты самолетов через природные облака приводят к дополнительной эмиссии паров воды, сажи, сульфатных аэрозолей и инициируют турбулентное смешение

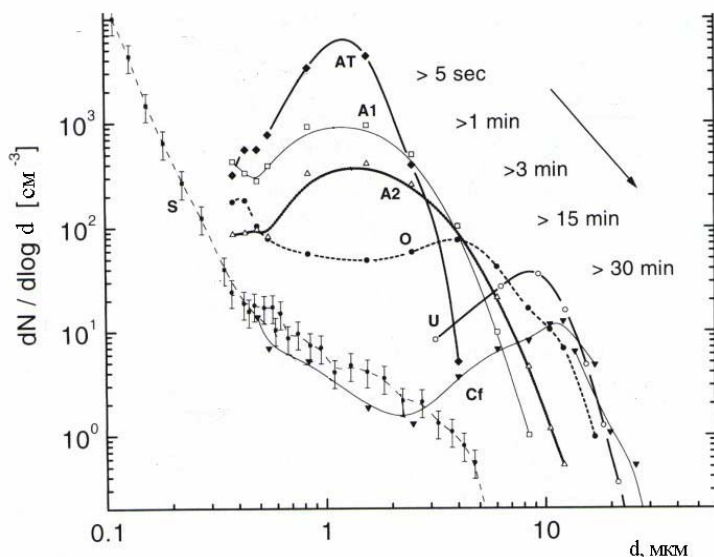


Рис.27. Распределение частиц по размерам, иллюстрирующее ее трансформацию от ближнего следа к молодым перистым облакам. AT – распределение в ближнем следе самолета ATTAS через несколько секунд после эмиссии, A1, A2, O и U – через 1,3,15 и

30 минут, Cf – сформировавшееся перистое облако, S- распределение сажевых аэрозолей в струе.

воздушных масс. В свою очередь, конденсационный след самолета, летящего через облака, может формироваться при температуре, слегка выше пороговой T_{th} , определяемой по критерию, описанному в §10, из-за вовлечения в образование существующих льдовых частиц. В перистых облаках, возмущенных полетами авиации, регистрируется увеличенная концентрация льдовых кристаллов (от 1.6 до 2.8 раза), содержащих до 10 нг/м³ хорошо поглощающих аэрозолей (частиц сажи) (Strom and Ohlsson, 1998). Также увеличивается полная концентрация льдовых частиц и на 10-30% падает их диаметр (Kristensson et al., 2000).

Конденсационный след самолета легко идентифицируется по его «линейной» форме и относительно малому размеру льдовых частиц, что позволяет различать его радиационные свойства от свойств природных облаков. КСС относятся к классу оптически тонких облаков, которые

имеют положительный эффект на климат (IPCC), т.е. нагревают земную атмосферу. Оценки радиационного эффекта от трансформированных самолетных следов существенно превышают линейные КСС и дают в 10 раз больший эффект (Mannstein and Schumann, 2003), поэтому они рассматриваются как серьезный вклад в региональный климат.

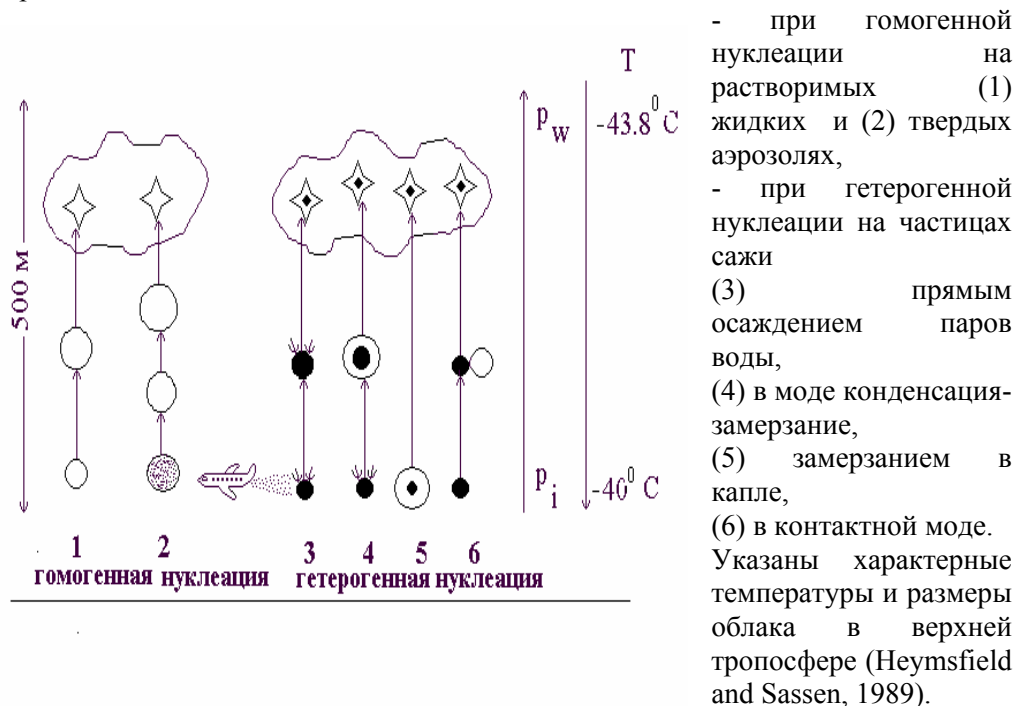
11.2. ИНИЦИИРОВАНИЕ ПЕРИСТЫХ ОБЛАКОВ

Перистые облака верхней тропосферы, покрывающие до 35% поверхности Земли, определяют глобальный баланс энергии и термодинамическую структуру атмосферы. В среднем они вносят положительный эффект в радиационный баланс атмосферы, т.е. способствуют нагреванию, благодаря отражению солнечного излучения в верхней части облака и поглощению инфракрасного излучения с Земли в нижней его части. Изменения в микрофизических и радиационных свойствах облаков могут вызвать существенные климатические последствия, значимость которых в связи с антропогенным влиянием остается в настоящее время основным из неопределенных факторов.

Различные механизмы формирования частиц льда перистых облаков представлены на схеме 2. Отсутствие жидких капель в облаках на высоте 8-10 км, а также очень низкая концентрация льдовых ядер нуклеации в верхней тропосфере (Pruppacher and Klett, 1978), дали основание для предположения, что основной механизм нуклеации льда в природных перистых облаках – это гомогенное замерзание капель либо растворов серной кислоты H_2SO_4 , либо сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$, формирующихся из жидких (1) или твердых (2) растворимых аэрозолей (см. схему 2). Результаты моделирования гомогенного замерзания капель в восходящем потоке воздуха, стартующего из области насыщенной парам на уровне равновесного давления надо льдом p_i , показывают, что вероятность замерзания капель увеличивается с понижением температуры и концентрации растворов (Heymansfield and Sassen, 1989). При достижении области давлений насыщенных паров над водой p_w быстрый рост кристаллов льда приводит к понижению относительной влажности и предотвращает дальнейший рост концентрации льдовых частиц в облаке. В итоге, типичная концентрация льдовых кристаллов в перистых облаках достигает $\sim 1-300 \text{ см}^{-3}$, что составляет лишь малую часть от концентрации фоновых аэрозолей $\approx 10-500 \text{ см}^{-3}$.

Гомогенная нуклеация сульфатных аэрозолей требует больших пересыщений давления паров надо льдом $S_i \approx 40-50\%$. Поэтому большие регионы атмосферы оказываются свободны от видимых облаков. Появление нерастворимых ядер нуклеации может инициировать гетерогенное замерзание при более низких пересыщениях, чем требуется

Схема 2. Схема различных механизмов формирования частиц льда перистых облаков



для гомогенной нуклеации. При концентрации всего несколько природный ядер замерзания в литре воздуха они могут понизить давление паров в атмосфере и предотвратить начало гомогенного замерзания (DeMott et al., 1994). Наличие долгоживущих КСС подтверждает, что верхняя тропосфера содержит пересыщенный воздух, в котором, однако, облака не формируются до момента их инициирования полетами самолетов (Jensen et al., 1998). Т.е. в атмосфере есть большой диапазон давлений, при котором гетерогенная нуклеация льда на эмитированных частицах сажи может внести существенный вклад в образование облаков до момента гомогенного замерзания фоновых аэрозолей (DeMott et al., 1997).

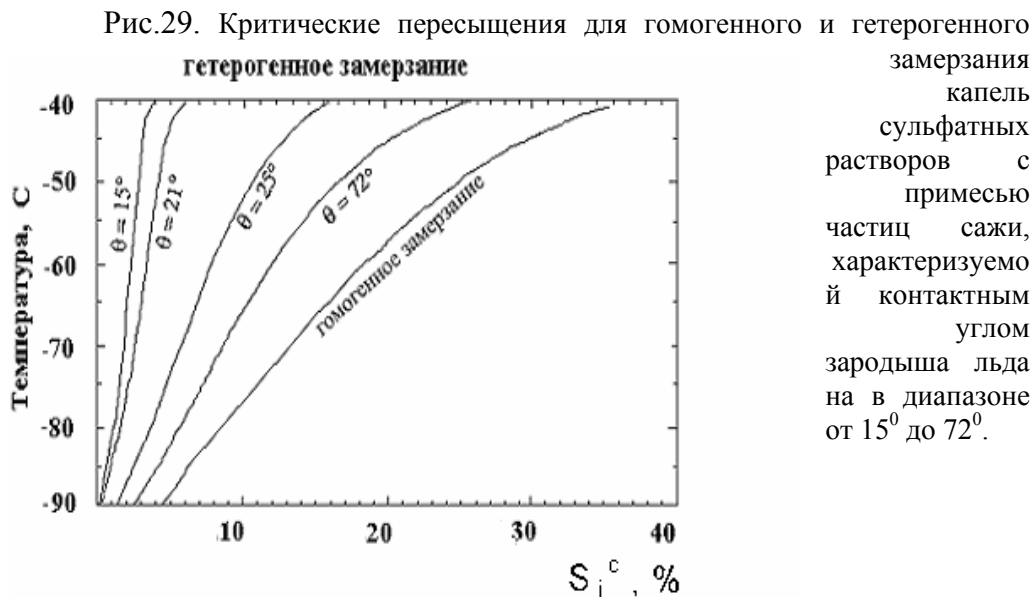
Результаты расчетов по глобальной циркуляционной модели ЕСНАМ, учитывающей источники эмиссии и атмосферные циклы сульфатных и углеродосодержащих аэрозолей, а также частиц морского происхождения и минералов, показывают значительный крупномасштабный вклад авиации в концентрацию потенциальных ядер нуклеации в верхней тропосфере (Hendricks et al., 2003). В ситуации

отсутствия экспериментальных данных о льдообразующей способности авиационных сажевых аэрозолей предполагается, что все частицы сажи, эмитируемые реактивным двигателем самолета, являются эффективными ядрами нуклеации льдовых частиц облаков. Рассчитываемая концентрация потенциальных ЯНЛ представлена на рис. 28. Как видно, максимальная концентрация на высотах полетов авиации варьируется от 0.2 до 1 см⁻³. Учитывая вклад от горения природных топлив и биомасс, максимальная оценка доли авиационных сажевых аэрозолей в потенциальных ЯНЛ достигает 40%.

Многочисленные факты обнаружения частиц сажи в льдовых кристаллах перистых облаков (Petzold et al., 1998a; Chen et al., 1998; Kuhn et al., 1998) дают возможность предположить об их гетерогенном происхождении. Предсказания возможного влияния сажевых аэрозолей на изменение свойств перистых облаков и облачного покрытия зависят от нашего знания льдообразующих свойств эмитируемых частиц сажи. Схема 2 демонстрирует возможные механизмы гетерогенной нуклеации в облаках. В случае, если сажевые аэрозоли являются активными ядрами нуклеации при прямом осаждении льда, процесс (3) может оказываться наиболее важным, поскольку в фоновой тропосфере достигаются высокие пересыщения надо льдом (до 70%). Однако авиационные сажевые аэрозоли со свойствами исследованной гидрофильной фракции сажи РД, содержащей большое количество ВРВ, вряд ли станут активными ЯНЛ в этой моде, поскольку для их активации нужны пересыщения на водой, как, например, для сажи Jet-A (см. рис.21), имеющей долю ВРВ $\approx 10\%$. Но более гидрофобная сажа имеет больший шанс, как, например, Палас сажа (см. рис.21). Тогда можно предположить, что гидрофобная фракция авиационных сажевых аэрозолей со свойствами исследованной сажи РД может внести потенциально большой вклад в гетерогенную нуклеацию, если учесть конденсацию не на сферических одиночных частицах в максимуме функции распределения по размерам, в мезопорах агломератов первичных частиц, составляющих моду крупных аэрозолей (см. рис.4). В этом случае даже при контактном угле $\approx 80^\circ$ значения пересыщений $S_i \approx 15-20\%$ будут достаточны для гетерогенной нуклеации (см. рис.20).

Однако до сих пор наблюдения ядер замерзания в тропосфере не обнаружили заметного количества аэрозолей, активных в моде прямого осаждения льда (DeMott et al., 1998). Гетерогенное замерзание при конденсации и росте капель (процесс 4), а также замерзание растворов в

аэрозолях, инициированное примесью сажи (процесс 5), считаются в настоящее время основными механизмами гетерогенной нуклеации перистых облаков (Jensen et al.,1997; DeMott et al.1997). Из— за недостатка знаний свойств поверхности оригинальных сажевых аэрозолей численные модели образования льдовых частиц применяют метод варьирования параметров, характеризующих льдообразующую способность потенциальных ядер нуклеации. Результаты расчетов пересыщений S_i , необходимых для гетерогенного замерзания капель сульфатных растворов с примесью сажи, характеризуемой контактным углом зародыша льда на поверхности θ в диапазоне от 15^0 до 72^0 , представлены на рис.29. Как видно, даже при больших контактных углах значения S_i ниже необходимых для гомогенной нуклеации. Так, при $\theta=36^0$ в потоке воздуха, восходящем со скоростью $w=3$ см/с, в случае концентрации ОЯК, содержащих примесь сажи ~ 0.3 см⁻³, нуклеация льда начинается уже при $S_i \sim 10\%$. Растущие льдовые кристаллы значительно понижают полное давление паров, так что конечная концентрация льдовых частиц в облаке падает по сравнению со случаем отсутствия примеси, а в итоге гомогенная нуклеация уже никогда не случается. Поэтому, если предположить, что все частицы сажи в



тропосфере при средней концентрации ~ 0.1 см⁻³ становятся ядрами замерзания, основным последствием гетерогенной нуклеации в верхней тропосфере будет снижением концентрации льдовых кристаллов в

облаках. Только в крайнем случае очень высокой концентрации, более 1 см^{-3} , типичной для дальнего следа самолета (если перистые облака формируются в этой области) концентрация льдовых частиц в них может возрастать.

Наиболее физически обоснованный до настоящего времени подход был предложен в модели (DeMott et al., 1997) для параметризации результатов экспериментов по замерзанию жидких капель, инициированному частицами ацетиленовой сажи (описан в §10.2). Получено, что при $w < 20 \text{ см/с}$ и начальной температуре выше -50°C гетерогенная нуклеация может привести к понижению концентрации льдовых частиц облаков на порядок. Также значительным может оказаться и влияние гетерогенных процессов на пороговые условия формирования облаков. На рис. 30 показаны рассчитанные зависимости пороговых значений относительной влажности в верхней тропосфере, необходимые для образования облаков гомогенным замерзанием аэрозолей, состоящих из сульфата аммония и серной кислоты, при скорости восходящего воздуха $w=1 \text{ см/с}$ ((DeMott et al., 1997). Для сравнения представлены результаты наблюдений (Heymnsfield and

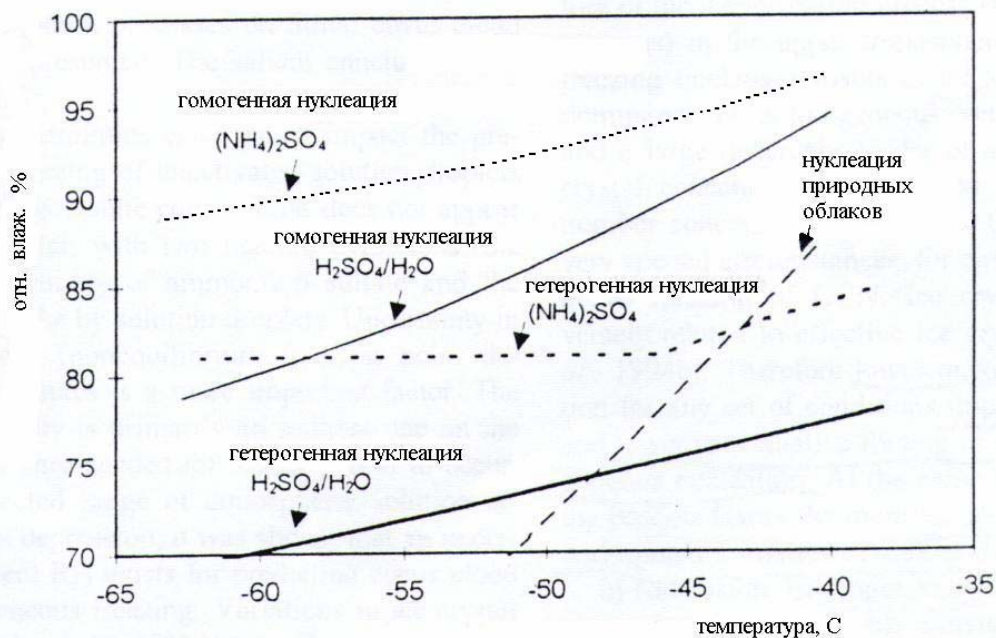


Рис.30. Пороговые значения относительной влажности в верхней тропосфере, необходимые для образования облаков гомогенным и гетерогенным замерзанием аэрозолей, состоящих из $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ с примесью сажи (DeMott et al.1997). Результаты наблюдений формирования природных облаков (Heymnsfield and Milosevich,1995).

Milosevich,1995) формирования природных облаков. Как видно, только гомогенная нуклеация не может быть единственным механизмом образования облаков. Расчет с учетом доли замерзших капель по (8) благодаря наличию в них до 50% сажи, дает результаты, значительно более близкие к натурным наблюдениям (см.рис.30). Оказалось, что перистые облака являются даже более чувствительными к увеличению гетерогенных ядер нуклеации, чем к увеличению фоновых сульфатных аэрозолей (DeMott et al, 1997).

Оценки роли гетерогенных процессов в верхней тропосфере дают возможность описать разницу в порогах формирования облаков в Южном и Северном полушариях, иницированную различным составом замерзающих капель за счет примеси загрязняющих частиц (Naag et al.,2003). В предположении, что частицы сажи, эмитированные авиацией в атмосферу, покрыты слоем H_2SO_4 (как было предложено (Karcher et al., 1996), в (Gieran et al., 2003) моделью ядер замерзания был выбран смешанный аэрозоль, состоящий из водного раствора серной кислоты с включением сажи, который замерзает в соответствие с (8). Тогда, варьируя начальное пересыщение паров в атмосфере S_0 и скорость восходящего потока, можно получить пороговое значение концентрации льдовых ядер нуклеации N_c , выше которого гетерогенное замерзание доминирует над гомогенным (Gieran et al., 2003):

$$N_c = \frac{2.81 \times 10^{11} (10^{3-0.015T}) w^{3/2} p^{3/2}}{T^{5.415} (S_0 p_i)^{1/2} (S_{hom} - S_0)^{3/4}},$$

где S_{hom} – порог гомогенной нуклеации раствора H_2SO_4 , p - давление атмосферы. Оказалось, что при $S_0=30\%$ и $w=1$ см/с величина порогового значения концентрации льдовых ядер нуклеации не столь велика, $N_c \approx 0.4$ см⁻³. Варьируя долю сажевых частиц внутри таких ядер замерзания, получаем концентрации $\approx 0.01 \div 0.1$ нг/м³, которые типичны для фоновой атмосферы, загрязненной авиацией (Danilin et al., 1998). Поэтому мы не можем исключить, что гетерогенная нуклеация является наиболее существенным механизмом образования перистых облаков в Северном полушарии Земли.

Изменение условий формирования облаков за счет гетерогенной нуклеации влияет на радиационные свойства облаков, так как большое количество малых кристаллов льда поглощает и рассеивает солнечное излучение значительно более эффективно, чем меньше количество больших кристаллов. Гетерогенно сформированные облака оказываются значительно более оптически тонкими, чем природные перистые, что понижает их радиационный вклад. Таким образом, в регионах, загрязненных выбросами продуктов горения топлив, может наблюдаться увеличенное покрытие облаками (из-за понижения порога

формирования), но эти облака будут оптически тонкими, за исключением области формирования конденсационных следов самолетов, где концентрация ядер нуклеации на много порядков превышает фоновую атмосферу и поэтому формируются облака с большой оптической плотностью.

12. ПОСЛЕДСТВИЯ ЭМИССИИ И ГЛОБАЛЬНЫЕ ПРОГНОЗЫ

Основным источником углеродосодержащих частиц в атмосфере является горение природных топлив и биомасс на поверхности Земли. Ежегодно в атмосферу эмитируется до 12 Тг сажи (IPCC). Оценки эмиссии авиации на 1992 г. дают величину на несколько порядков меньше $\sim 1.5 \cdot 10^{-3}$ Тг. Однако роль поверхностных источников на высоте 10 км может оказаться незначительной благодаря высокой активности сажевых аэрозолей как ОЯК, осадения и вымывания из тропосферы, резко уменьшающих долю частиц, поднимающихся высоко от Земли. С другой стороны, постоянно растущее потребление топлива авиацией и увеличение частоты полетов дает основание для прогноза роста массовой концентрации сажевых аэрозолей именно на высоте ~ 10 км в северных широтах. На рис.31 представлено широтно – высотное распределение ежегодного увеличения массовой концентрации частиц сажи, рассчитанное на основе сценария полетов самолетов в 1992 г. (IPCC). При предполагаемом индексе эмиссии ~ 0.04 г С на кг топлива максимальное значение может достигать 0.6 нг/м^3 как раз в районе средних широт Северного полушария.

Проблема с оценками массовой концентрации сажи в тропосфере усложнилась недавно после получения новых данных натуральных наблюдений аэрозольного слоя в северных широтах (Baumgartner et al., 2004), показавших, что в Арктической стратосфере массовая концентрация сажевых частиц может достигать 200 нг/м^3 ; это в 30-100 раз превышает предыдущие результаты (Blake and Kato, 1995; Pueshel et al. 1997). По-видимому, вклад в такое высокое содержание сажевых аэрозолей дает сжигание биомасс на Земле и их транспорт в циркумполярном вихре в стратосферу.

При такой большой концентрации уже прогнозируется возможное изменение термодинамической структуры атмосферы (Baumgartner et al., 2004), возможно понижение на 12% скорости охлаждения тропосферы, как следствие, смещение ее положения.

По данным ИКАО ожидается 5-10 кратное увеличение интенсивности полетов к 2050 году. При накоплении частиц сажи в тропосфере в результате роста потребления топлива возрастает и область покрытия конденсационными следами. По прогнозу (Marquart et al., 2003)

она увеличится от 0.06% в 1992 г до 0.23% в 2050 г. и, соответственно, в 4 раза увеличится радиационный эффект от ККС (от 3.5 мВт/м² до 14.8 мВт/м²).

Радиационный эффект от инициированных авиацией перистых облаков до сих пор остается крайне плохо оцененным (IPCC). Даже знак эффекта не определен, хотя прогнозируется наибольшее влияние на климат за счет потенциального изменения свойств и распространения облачности. Однако понятно, что, в отличие от сульфатных аэрозолей, частицы сажи могут вызывать нагрев, приводящий к выполаживанию вертикального профиля температуры атмосферы, замедлению испарения и, соответственно, уменьшению облакообразования (Kaufman et al. 2002). Наряду с уменьшением размеров частиц облаков, сажевые аэрозоли могут предотвращать выпадение частиц из облаков, что приведет к тому, что области выпадения осадков (снег и дождь) будут смещены из высоко загрязненных к морским и горным районам, создавая новую экологическую проблему свежей воды. Поэтому новые исследования необходимы для оценки эффекта эмиссии авиации на образование облаков и осадки, на региональном и глобальном уровнях, его чувствительности к специфическим физико – химическим свойствам авиационных сажевых аэрозолей.

13. ЛИТЕРАТУРА

- Apel J., Bockhorn H., and Frenklach. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons. // *Combust. Flame*. 2000. V.121. No.1/2. P.122-136.
- Appleman H. The formation of exhaust contrails by jet aircraft// *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 1953. V.34.P.14-20.
- Baumgartner D., Kok G.,Raga G. Warming of the Arctic lower stratosphere by light absorbing particles// *Geophys. Res. Lett.* 2004 V.31,Lo6117,doi:10.1029/2003GL018883,2004.
- Barone A.C., d'Alessio A., D'Anna Q. Morfological characterization of the early process of soot formation by atomic force spectroscopy. *Combust. Flame*. 2003. V.132. No.2. P.181-187.
- Blake D.F., Kato K. Latitude distribution of black carbon soot in the upper troposphere and lower stratosphere// *J.Geophys. Res.* 1995. V.100, No.D4. P.7195-7202.
- Bockhorn H. Ed. *Soot Formation in Combustion*. Springer. Verlag. Berlin. Heidelberg. 1994..
- Brunauer, C. *Adsorption of gases and vapors*. Vol.1. Princeton: bureau of Plant Industry, US Department of Agriculture. 1945.

- Boucher O. Air traffic may increase cirrus cloudiness// *Nature*.1999. V.397. P.30-31.
- Calcote H.F. and Keil O.G. The role of ions in soot formation // *Pure & Appl. Chem.* 1990. V.62. No.5. P.812-824.
- Chen, Y., Kreidenweis, S.M. Single particle analyses of ice nucleating aerosols in the upper troposphere and lower stratosphere// *Geophysical Research Letters* 1998. V.25 P. 1391.
- Chughtai A.R., Miller N.J., Smith D.M., Pitts J.R. Carbonaceous particle hydration III// *J.Atmos. Chem.* 1999. V.34. P.259-279
- Chughtai A.R., Kim J.M., Smith D.M. The effect of air/fuel ratio on properties and reactivity of combustion soots.// *J.Atmos. Chem.* 2002. V.43. P.21-43.
- Danilin M.Y., Fahey D.W., Schumann U., Prather M.J. et al. Aviation fuel tracer simulation: model intercomparison and implications// *Geophys. Res. Lett.* 1998. V.25. No.21. P.3947.
- Decesari S., Facchini M.C., Fuzzi S., Tagliavini E. Characterization of water soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach// *J. Geophys. Res.* V.105.NO.D1. P.1481-1489.
- Demirdjian B., D. Ferry and J. Suzanne, O.B. Popovicheva and N.M. Persiantseva, N.K. Shonija, Composition and morphological features of two fractions of aircraft engine soot// *J.Geophys. Res.* 2005, in press
- Diehl, K. , Mitra S.K. A laboratory study of the effects of a kerosene-burner exhaust on ice nucleation and the evaporation rate of ice crystals// *Atmospheric Environment* 1998. V.32, P.3145-3151.
- DeMott P., Meyers M., Cotton W. Parametrization and impact of ice initiation processes relevant to numerical model simulations of cirrus clouds// *J.Atmos. Sci.* 1994. V.51. P.77-90.
- DeMott P., Rogers D., Kreidenweis S. The susceptibility of ice formation in upper troposphere clouds in insoluble aerosol components// *J. Geophys. Res.* 1997, V.102, NO.D16. P.19575-19584.
- DeMott, P.J., Rogers, D.C., Kreidenweis S.M., Chen Y., Twohy C., Baumgardner D., Heymsfield A., Chan R. The role of heterogeneous freezing nucleation in upper tropospheric clouds: Inferences from SUCCESS// *Geophys. Res. Lett.* 1998. V.25.No.9. P.1387 – 1390.
- DeMott, P.J., Y. Chen, S.M. Kreidenweis, D.C. Rogers and D.E. Sherman. Ice formation by black carbon particles// *Geophys. Res. Lett.* 1999. V.26, P.2429-2432,.
- DeMott, P.J., Prenni A.J., Archuleta C.A., S.M. Kreidenweis S Aerosol effects on cirrus ice formation. *American Meteor.Soc.Cloud Physics Conf.* 2002. P.4.6.

- di Stasio, S., Electron microscopy evidence of aggregation under three different size scales for soot nanoparticles in flame// *Carbon*. 2001 V.39. P.109-118.
- Doppelheuer A. and Wahl C. Determination of quantities and properties of aircraft engine generated soot// *Air pollution report 74 "Aviation. Aerosol, contrails and cirrus clouds"* EC. 2001. P.91-94
- Dubinin, M.M., Stoeckli, H.F.. *J. Colloid Interface Sci.* 1980. 75. 34.
- Dubinin, M.M. Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents// *Carbon*. 1980.18,355.
- Ferry D., J. Suzanne, S. Nitsche, O.B. Popovicheva, and N.K Shonija, Water adsorption and dynamics on kerosene soot under atmospheric conditions, *J. Geophys. Res.*, 107 (D23), 4734, doi:10.1029/2002JD002459, 2002.
- Frenklach M., Wang H. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. // *Proceedings Combust. Institute*. 1991. V.23. P.1559-1566
- Fialkov A.B. Investigations of ions in flames. *Progr. Energy Combust. Sci.* 1997. V.23. No.2. P.399-528.
- Gierens K. On the transition between heterogeneous and homogeneous freezing// *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V.3. P.437-446.
- Gleistmann, G.; Zellner R. A modeling study of the formation of cloud condensation nuclei in the jet regime of aircraft plumes// *J. Geophys. Res.* 1998, V.103, P.19543.
- Gorbunov B., Baklanov A., Kakutkina N., Windsor H.L., Toumi R. Ice nucleation on soot particles. *Aerosol. Science*. V.32, P.199-215. 2001
- Gregg S.J. and K.S.W. Sing, Adsorption, surface area and porosity (2nd ed.), Academic Press, 1982.
- Grieco W.J., J.B. Howard, L.C. Rainey and J.B. Vander Sande, Fullerenic carbon in combustion-generated soot// *Carbon* 2000. V.38, 597-614.
- Guldberg A. A study of contrails in a general circulation model. // *Air pollution report 83 "Aviation, Atmosphere and climate"* EC. 2003. P.261-265.
- Gysel, M.; Nyeki, S.; Weingartner, E.; Baltensperger, U.; Giebl, H.; Hittenberger, R.; Petzold, A.; Wilson, C.W. Properties of jet engine combustion particles during the PartEmis experiment: Hygroscopicity at subsaturated conditions// *Geophys. Res. Lett.* 30(11), 156 doi:10.1029/2003GL016896, 2003.
- Haag W., Karcher B., Strom J., Minikin A., Lohmann U., Ovarlez J., Stohl. Freezing thresholds and cirrus cloud formation mechanisms inferred from in situ measurements of relative humidity// *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V.3. P.1791-1806.

- Hallet J., Hudson G., Rogers C.F. Characterization of Combustion aerosols for haze and cloud formation// *Aerosol Sci.Tech.* 1989. V.10. P.70-83
- Hagen D.E. , Trueblood M.B, Whitefield P.D. A field sampling of jet exhaust aerosols// *Part.Sci.Tech.*1992. V.10. P.53-63
- Hendricks J., Karcher B., Doppelheuer A., Feicher J.,Lohmann U. Potential impact of aviation-induced black carbon on cirrus clouds: Global model studies with the ECHAM GCM// *Air pollution research report 83 "Aviation, Atmosphere and Climate"* 2003. P.249-254.
- Heymsfield A.J., Sassen R.M. Cirrus crystal nucleation by homogeneous freezing of solution droplets // *J.Atmos.Sci.* 1989. V.46.P.2252-2254.
- Hitzenberger, R.; Giebl,H.; Petzold, A.; Gysel, M.; Nyeki, S., Weingartner, E.; Baltensperger, U.; Wilson, C.W. Properties of jet engine combustion particles during the PartEmis experiment: Hygroscopic growth at supersaturated conditions. *Geophys. Res. Lett.* 30, No.13,1779, doi:10.1029/2003GL017294,2003
- Hudson J., Xie Y. Cloud condensation nuclei measurements in the high troposphere and jet aircraft exhaust.// *Geophys.Res. Lett.* 1998. V.25.NO.12. P.1395-1398.
- IPCC Special report, Aviation and global atmosphere, ed.J.E.Penner, et al., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999
- Isirikian A.A., Kiselev A.V. The absolute adsorption isotherms of vapors of nitrogen, benzene and hexane and heats of adsorption of benzene and hexane on graphitized thermal soot. *J.Phys. Chem*, 65, 601, 1961
- Jensen E., Toon O., Kinne S.,et al., Environmental conditions required for contrail formation and persistence// *J. Geophys. Res.* 1998, V.103, NO.D4. P.3929-3936.
- Jensen E., J., Toon O. The potential impact of soot particles from aircraft exhaust on cirrus clouds// *Geophys. Res. Lett*, 1997. V.24, P.249-252
- Karcher B., Peter Th, Ottmann R. Contrail formation: homogeneous nucleation of H₂SO₄/H₂O droplets// *Geophys.Res. Lett.* 1995. V.22.NO.12. P.1501-1504.
- Karcher, B.; Peter, Th.; Biermann, U.M.; Schumann, U. The initial composition of jet condensation trails// *J. Atmos. Science.* 1996, V.53, P. 3066.
- Karcher B. Physicochemistry of aircraft-generated liquid aerosols, soot and ice particles 1. Model description. *J. Geophys. Res.* 1998a, V.103, NO.D14 P.17111-17128.
- Karcher,B.;Busen, R.; Petzold, A.; Schroder,F.P; Schumann,U.; Jensen, E.J. J.Physicochemistry of aircraft-generated liquid aerosols, soot and ice particles 2. Comparison with observations and sensitivity studies. *J. Geophys. Res.* 1998, V.103, NO.D14 P.17129-17147.

- Karcher B., Busen R. Physicochemistry of aircraft-generated liquid aerosols, soot and ice particles II. Comparison with observations and sensitivity studies// *J. Geophys. Res.* 1998b. V.103 .P. 17129.
- Kaufman Y., Tanre D., Boucher O. A satellite view of aerosols in the climate system. *Nature* 2002. V.419. P.215-223.
- Kristensson A., Gayet J.-F., Strom J., Auriol. F. In situ observations of a reduction in effective crystal diameter in cirrus clouds near flight corridors// *Geophys. Res. Lett.* 2000. V.27. No.5. P.681.
- Kuhn, M., Petzold, A. et al. Particle composition of a young condensation trail and of upper tropospheric aerosol// *Geophys. Res. Letters.* 1998. V. 25 P.2679.
- Krestinin A.V. Detailed modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis. // *Combust. Flame.* 2000. V.121. No.4. P.531-524.
- Lary D.J., Lee A.M., Toumi R., Newchurch M.J., Pirre M., Renard J.B. Carbon aerosols and atmospheric photochemistry// 1997. *J. Geophys. Res.* 1999. V.102. NO.D3. P.3671-3682.
- Lahaye J., S. Boehm, and P. Ehrburge, Metallic Additives in soot formation and post-oxidation, in *Soot formation in combustion*, edited by H. Bockhorn, 307-315, Springer-Verlag, 1994
- Mannstein H., Schumann U. Observations of contrails and cirrus over Europe// *Air pollution report 83 "Aviation, Atmosphere and Climate" EC.* 2003. P.244-248
- Marquart S., Ponater M., Marger F., Sausen R.. Future Development of contrails : impact of increasing air traffic and climate change. *Air pollution report 83 "Aviation, Atmosphere and Climate" EC.* 2003. P.255-260.
- Mohler O., Linke C., Saathoff H., Schnaiter M. et al. Experimental investigation of homogeneous and heterogeneous freezing processes at simulated UTLS conditions// *Air pollution report 83 "Aviation, Atmosphere and Climate" EC.* 2003. P.213-216.
- Naydenova I., Nullmeier M. Vlasov P.A., Warnatz J. Detailed kinetic modeling of soot formation during shock tube pyrolysis and oxidation of fuel-rich hydrocarbon-air mixtures. In *Combustion and Pollution: Environmental Impact.* Ed. by G. Roy, S. Frolov, A. Starik. Moscow. Torus Press. 2005. P.161-178.
- Onischuk A.A., di Stasio S., Karasev V.V. et al. Formation of charged soot aggregates by combustion and pyrolysis: supra equilibrium charge distribution and photophoretic motion. // *J. Aerosol. Sci.* 2003. V.34. No.4. P.383-403.
- Petzold A., J. Strom, S. Ohlsson, and F.P. Schroder, Elemental composition and morphology of ice-crystal residual particles in cirrus clouds and contrails// *Atmos. Reseach*, 1998. V.49, P.21-34.

- Petzold, A., Schroder F.P. Jet engine exhaust aerosol characterization// Aerosol Sci. Tech.. 1998b. V. 28, P. 62-76.
- Petzold A., Stein C., Nyeki S., Gysel M. et al. Properties of jet engine combustion particles during the PartEmis experiment : Microphysics and Chemistry// Geophys. Res. Letts, V.30.No.13.1791, doi:10.1029/2003GL017283,2003.
- Petzold A., Doppelheuer A., Brock C., Schroder F. In situ observations and model calculations of black carbon emission by aircraft at cruise altitude // J.Geophys. Res.1999. V.104, No.D18.P. 22171-22181.
- Popovicheva O.B., Persiantseva N.M., Trukhin M.E., Rulev G.B., Shonija N.K., Buriko Y.Y., Starik A.M., Demirdjian B., Ferry D. J. Suzanne Experimental characterization of aircraft combustor soot: microstructure, surface area, porosity and water adsorption// Phys. Chem. Chem. Phys. 2000.V.2. P.4421-4426.
- Popovicheva O.B., Persiantseva N.M., Shonija N.K.,Starik A.M., Loukhovitskaya E.E.. Ion – soot interaction: a possible mechanism of ion removal in aircraft plume// J. Environment Monitoring 2003a. V.5, P. 265.
- Popovicheva O.B., Persiantseva N.M. Kuznetsov, B.V.; Rakhmanova, T.A.; Shonija, N.K.; Suzanne, J.; Ferry, D. Microstructure and water adsorbability of aircraft combustor and kerosene flame soots: Toward an aircraft generated soot laboratory surrogate// 2003b. Journal Physical Chemistry A.107, 10046.
- Popovicheva, O.B.; Persiantseva, N.M.; Lukhovitskaya, E.E.; Shonija, N.K.; Zubareva, N.A.; Demirdjian, B.; Ferry, D.; Suzanne, J. // Aircraft engine soot as contrail nuclei. Geophys. Res. Lett., 31, L11104, doi:10.1029/2003GL018888, 2004.
- Pueschel R.F., Boering K.A., Verma S.,Howard S.D., Ferry G.V., Goodman J., Allen D.A., Hamill P. Soot aerosol in the lower stratosphere: Pole-to-pole variability and contributions by aircraft // J.Geophys. Res.1997. V.1042, No.D11 .P. 13113-13118.
- Rahmes T.F., Omar A.H., Wueddles D.J. Atmospheric distributions of soot particles by current and future aircraft fleets and resulting radiative forcing on climate// 1998. J.Geophys. Res. 1998. V.103 NO.D24. P.31657-31667.
- Rogers, D.C.; DeMott, P.J.;Kreidenweis, S.M.; Chen, Y. Measurements of ice nucleating aerosols during SUCCESS// Geophys. Res. Lett. 1998. 25,1383.
- Saathoff H.,Naumann K.-H.,Riemer N., Kamm S., Mohler O., Schurath U., Vogel H. The loss of NO₂, HNO₃, NO₃/N₂O₅, and HO₂/HOONO₂ on soot aerosol: A chamber and modeling study // 2001. Geophys. Res. Lett. V.28, No.10, P.1957-1960.
- Salgado Munoz M.S., Rossi M. Heterogeneous reactions of HNO₃ with flame soot generator under different combustion conditions. Reaction mechanism and kinetics// Phys.Chem.Chem.Phys. 2002. V.4. P.5110-5118.

- Schumann, U.; Strom, J.; Busen, R.; Baumann, R.; Gierens, K.; Krautstrunk, M.; Schoder, F.P.; Stingl, J. In situ observations of particles in jet aircraft exhausts and contrails for different sulfur-containing fuels// *J. Geophys. Res.* 1996, V.101, NO.D3. P. 6853-6869.
- Schroder, 1998 Schröder, F.P., B. Karcher, A. Petzold, R. Baumann, R. Busen, C. Hoell, U. Schumann. Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations// *Geophys. Res. Lett.*, 1998. V.25, P.2789-2792
- Skjoth-Rasmussen M.S., Clarborg P., Ostberg M. et al. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor. // *Combust. Flame.* 2004. V.136. No.1. P.91-128
- Starik A.M., Savel'ev A.M., Titova N.S., and Rein O.E. Modeling studies of sulfur species, ions, and charged soot particles formation in the internal flow of jet engines. *Proceedings of the International Symposium "Combustion and Atmospheric Pollution"*. Ed. By G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. Moscow. Torus Press. 2003. p.p.470-475.
- Starik A.M., Savel'ev A.M., Titova N.S., Rein O.E. Modeling studies of charged nanoparticle formation in combustion plasma and in aircraft plumes. *Nonequilibrium Processes in Combustion and Plasma Based Technologies. Contributed Papers.* Minsk. Belarus. 2004. P.217-219.
- Starik A.M., Savel'ev A.M., Titova N.S., Schumann U. Modeling of sulfur gases and chemiions in aircraft engines. // *Aerospace Science and Technology.* 2002. V.6. No.1. P.63-81.
- Strom J., Ohlsson S. In situ measurements of enhanced crystal number density in cirrus clouds by aircraft exhaust// *J. Geophys. Res.* 1998, V.103, NO.D10. P.11355-11361.1998
- Smalley R.E. Discovering the fullerenes. // *Review Modern Physics.* 1997. V.69. No.3. P.723-730.
- Schroder F., Karcher B., C. Durore C., Strom J. et al. On the transition of contrails into cirrus clouds// *J. Atmos. Sci.* 2000. V.57. P.464-480.
- Strawa A.W., Drdla K., Ferry G,V, Verma S. et al. Carbonaceous aerosol (Soot) measured in the lower stratosphere during POLARIS and its role in stratospheric photochemistry// *J. Geophys. Res.* 1999. V.104. NO.D21. P.26753-26766.
- Teixeira J., Bellissent –Funel M.C., Chen S.H., Dianoux A.J. Dynamics of supercooled water studied by neutron scattering // *J. Phys.* 1984. V.45. P.65-71.
- Vatazhin A.B., Starik A.M., Kholshchevnikova E.K. Electric charging of soot particles in aircraft engine exhaust plumes. *Fluid Dynamics.* V.39. No.3. 2004. p.384-392.

- Vlasov P.A., Warnatz J. Detailed kinetic modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis behind shock waves. Proceedings Combust. Institute. 2002. V.29. P.2335-2341.
- Wentzel M., Gorzamski H., Naumann K.-H., Saathoff H., Weinbruch S. Transmission electron microscopy and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. // J.Aerosol. Science. 2003. V.34.P.1347-1370.
- Weilmunster P., Keller A. and Homann K.-H. Large molecules, radicals, ions, an small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Part I. Positive ions polycyclic aromatic hydrocarbons (PAN) in low pressure premixed flames of acetylene and oxygen // Combust. Flame. 1999. V.116. No.1/2. P.62-83.
- Whitefield P.D., Trueblood M.B., Hagen D.E. Size and hydration characteristics of laboratory simulated jet engine combustion aerosols// Part. Sci.Tech. 1993. V.11,P.25-36
- Wyslouzil,B.E., Carleton,K.L.,Sonnenfro, D.M.; Rawlins, W.T. // Geophys.Res.Lett. 1994, 21, 2107.
- Yu F., Turco P.P. The formation and evolution of aerosols in stratospheric aircraft plumes: Numerical simulations and comparisons with observations.// J. Geophys. Res. 1998. V.103. No.D20. P.25915-25934.
- Yu F. and Turco R. The possible role of organics in the formation and evolution of ultrafine aircraft particles// J.Geophys. Res. 1999.V.104. No.D4. P.4079
- Zettlemoyer A.C., McCafferty E. Water on oxide surfaces // Croatica Chem.Acta. 1973 V.45.P.173-181
- Березин Г.И. Кристаллизация адсорбированного вещества //Журн. Физ. химии. 1968.Т.42.С.563-564
- Зайчик Л.И., Лебедев А.Б., Савельев А.М., Старик А.М. ТВТ.2000.Т 38.С.77.
- Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах// Успехи химии. 1995. Т.64. С.1055-1072.
- Исаков А.А. Некоторые закономерности вариаций параметров микроструктуры полупрозрачных облаков// Оптика атмосферы и океана.1998. том 11, С.1300-1306
- Киселев А.В., Ковалева И.В. О природе адсорбции воды на активных углях// Ж.Физ.Химии. 1956. Т.30. С.2775-2784.
- Кузнецов Б.В., Рахманова Т.А.,Зубарева Н.А.,Поповичева О.Б., Шония Н.К. Структурные изменения частиц сажи при адсорбции воды // Ж. Физ.Химии. 2003. том 77. №9ю Сю 1625-1632.
- Персианцева Н.М., Поповичева О.Б., Старик А.М., Трухин М.Е., Шония Н.К. О гидрофильности сажевых частиц, образующихся в камере сгорания реактивного двигателя // Письма в ЖТФ. 2000. Т.26. С.50-56

- Поповичева О.Б., Старик А.М., Фаворский О.Н. Проблемы влияния авиации на газовый и аэрозольный состав атмосферы // Изв.РАН. Физика атмосферы и океана. 2000. №36. С.163-176
- Поповичева О.Б., Кузнецов Б.В., Рахманова Т.А., Шония Н.К. Адсорбция и кристаллизация паров воды на частицах сажи // Известия РАН. Физика Атмосферы и океана. 2004, том 40, №2, с.222-231.
- Савельев А.М., Старик А.М., Титова Н.С., Фаворский О.Н. О механизме зарядки сажевых частиц при горении углеводородных топлив. // ДАН. 2004. Т.397. №4. С.467-473.
- Савельев А. М., Старик А. М. Особенности зарядки сажевых частиц при горении углеводородных топлив. ЖТФ. 2005. Т.75. в печати

14. ПРИЛОЖЕНИЕ.

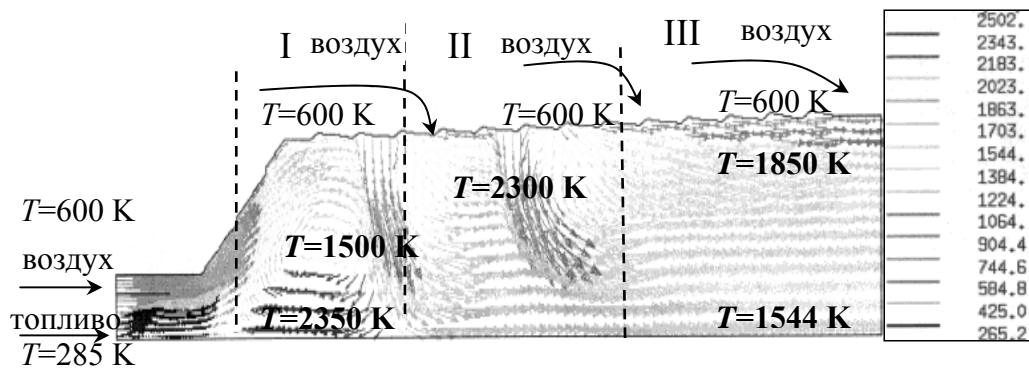


Рис. 2. Поле температур и направления движения газа в типичной камере сгорания РД.

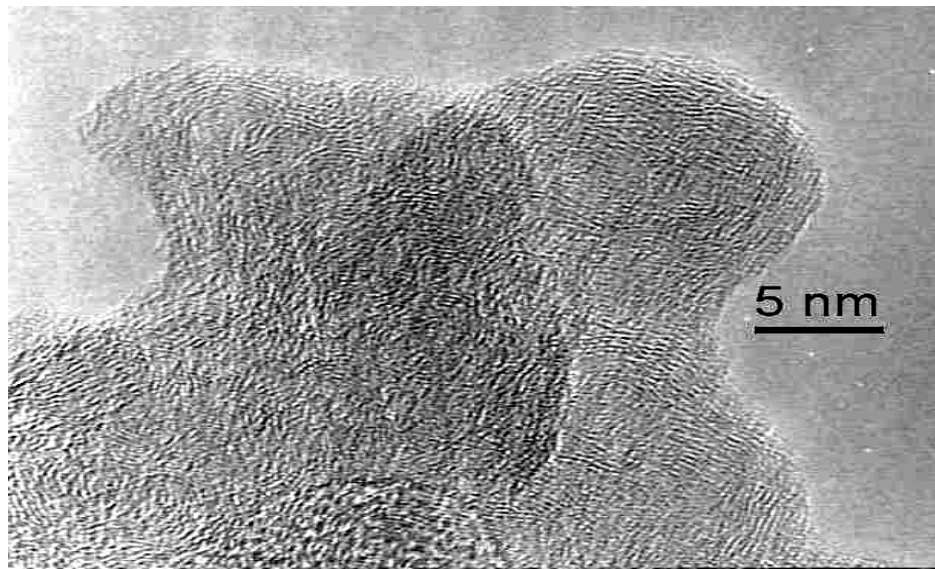


Рис.3а. Частицы основной фракции сажи РД.

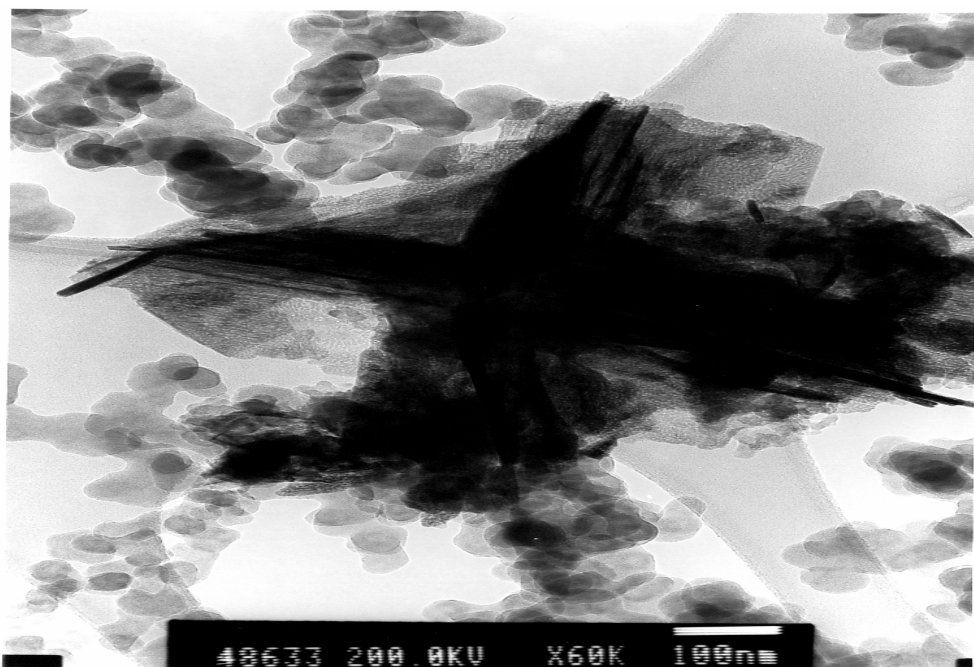


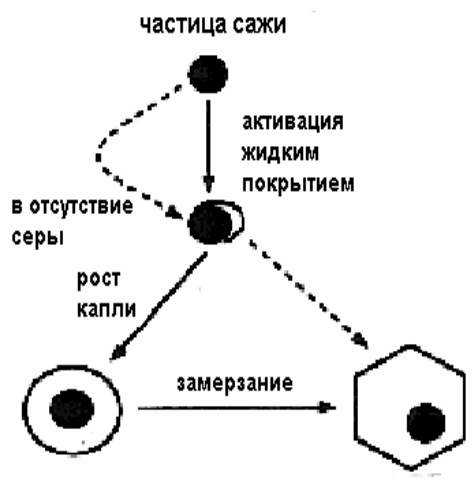
Рис.36. Крупная частица F_2O_3 фракции примеси сажи РД.



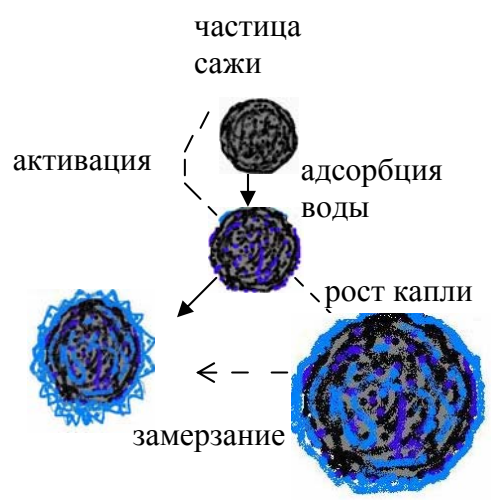
Рис.14.а) Сажа TC1(слева) и б) сажа РД (справа) в каплях воды.

Схема 1.

а)



б)



Образование льдов ядер нуклеации в моде конденсация –замерзание

Активация и замерзание частиц сажи по [Karcher et al. 1996,1998a].

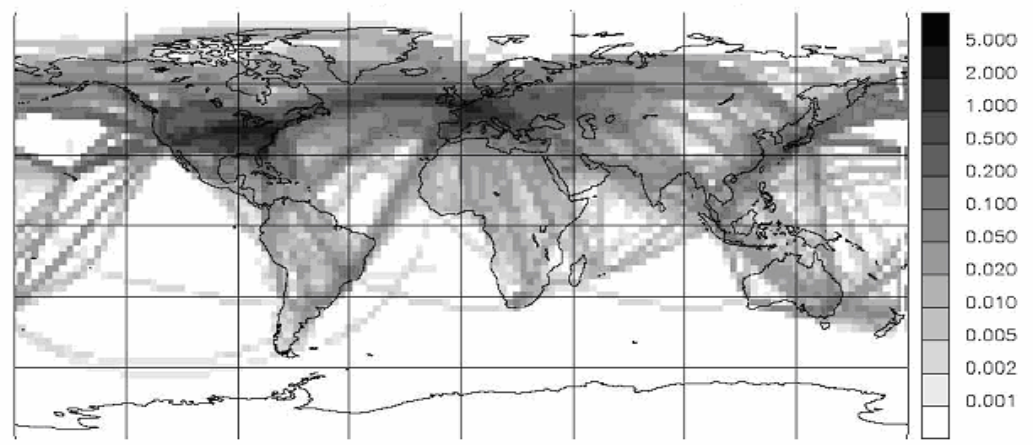


Рис.25. Среднее значение покрытия долгоживущими самолетными следами (Guldberg, 2003). Глобально усредненное значение 0.06%.

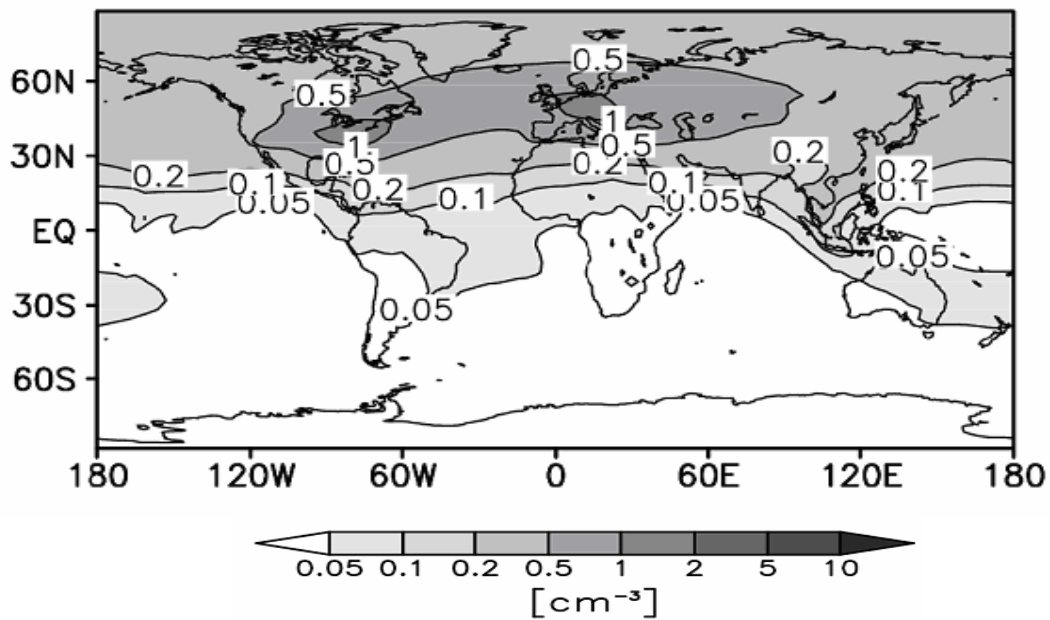


Рис.28. Концентрация потенциальных ядер нуклеации (частиц авиационной сажи) на высоте полетов авиации.

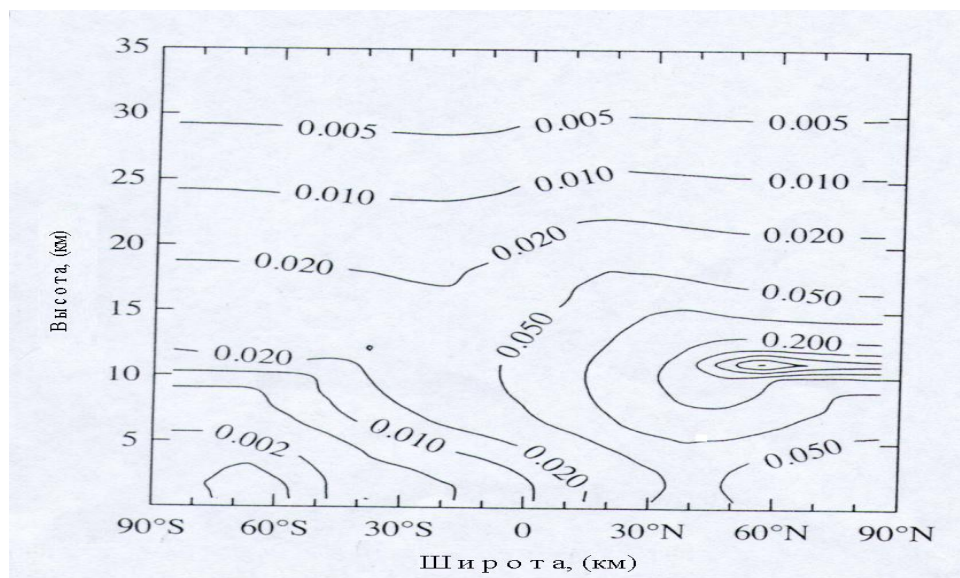


Рис.31. Широтно – высотное распределение ежегодного увеличения массовой концентрации частиц сажи в атмосфере.

Поповичева Ольга Борисовна
Персианцева Наталья Михайловна
Зубарева Нина Анатольевна
Шония Наталья Константиновна
Старик Александр Михайлович
Савельев Александр Михайлович

Сажевые аэрозоли в верхней тропосфере: свойства и последствия эмиссии авиации

Препринт НИИЯФ МГУ-2005-17/783

Работа поступила в ОНТИ

ИД

Издательство

Учебно-научного центра довузовского образования

117246 Москва, ул.Обручева, 55А, УНЦ ДО

Тел./факс (095) 718-6966, 718-7785

e-mail: izdat@abiturcenter.ru

<http://www.abiturcenter.ru/izdat/>

Заказное. Подписано к печати 17.06.2005 Формат 60X90/16

Бумага офсетная . Усл.печ.л. 5,06

Тираж 80 экз. Заказ №827

Отпечатано в Мини-типографии УНЦ ДО

<http://www.abiturcenter.ru/print/>

в полном соответствии с качеством
представленного оригинал-макета

