

УДК 544.032,544.01

## ВЛИЯНИЕ НАНОАЭРОЗОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ТЕХНОГЕННОЙ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ НА ГОРЕНИЕ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

С. В. Валиулин<sup>1,2</sup>, А. М. Бакланов<sup>1</sup>, С. Н. Дубцов<sup>1</sup>, В. В. Замашиков<sup>1,3</sup>,  
В. И. Клишин<sup>4,5</sup>, А. Э. Конторович<sup>3,6</sup>, А. А. Коржавин<sup>1</sup>, А. А. Онищук<sup>1,2,3</sup>,  
Д. Ю. Палеев<sup>4</sup>, П. А. Пуртов<sup>1,3</sup>, Л. В. Куйбида<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск  
onischuk@kinetics.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный педагогический университет, 630126 Новосибирск

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

<sup>4</sup>Институт угля СО РАН, 650610 Кемерово

<sup>5</sup>Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева, 650000 Кемерово

<sup>6</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, 630090 Новосибирск

Исследован механизм образования наноразмерного аэрозоля при механическом разрушении угля из шахт Кузбасса. С помощью диффузионного аэрозольного спектрометра измерены концентрация и спектр размеров аэрозольных частиц в лаве при работающем очистном комбайне. Установлено, что 90 % частиц имеют размер менее 200 нм. При этом в наноразмерном диапазоне присутствуют два пика, соответствующие средним диаметрам 20 и 150 нм: первый из них обусловлен одиночными частицами, второй — агрегатами, состоящими из одиночных частиц. Исследовано образование аэрозоля при механическом дроблении угля в проточной мельнице. Установлено, что спектр и морфология частиц, образованных в лабораторной мельнице, качественно соответствуют таковым для наноаэрозоля, образованного в шахте. Исследовано влияние угольного аэрозоля на горение газовых смесей. Лабораторные эксперименты показали, что наличие наноаэрозоля в бедной метановоздушной среде существенно повышает ее взрывоопасность. Это проявляется как в росте максимального давления, так и в значительном увеличении скорости нарастания давления при взрыве. Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что источником наноаэрозоля являются органические компоненты, содержащиеся в угле и выделяющиеся в газовую фазу при локальном прогреве угля на зубах выемочного комбайна.

Ключевые слова: угольный наноаэрозоль, горение метановоздушной смеси, образование аэрозоля в угольных шахтах, взрывы в угольных шахтах.

DOI 10.15372/FGV20160404

### ВВЕДЕНИЕ

Взрывы с участием угольной пыли в шахтах часто приводят к катастрофам с большим количеством человеческих жертв и к тяжелым экономическим последствиям. Взрыв угольной пыли — это динамическое явление большой разрушительной силы, происходящее за очень короткое время. Основную опасность в этом

процессе представляет взвешенная (витающая) пыль, т. е. твердые частицы, находящиеся в аэрозольном состоянии. Важной особенностью является то, что в шахтной атмосфере помимо угольной пыли может присутствовать метан, источник повышенной опасности. Даже в концентрациях меньше нижней границы воспламенения он может повысить опасность взрыва пыли, образуя с ней так называемую гибридную смесь [1, 2].

Несмотря на принятые во второй половине XX столетия меры, в начале XXI в. взрывоопасность пыли в угольных шахтах не устранена. Внедрение современных технологий добычи угля приводит к существенному росту до-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00012 мол.а).

© Валиулин С. В., Бакланов А. М., Дубцов С. Н., Замашиков В. В., Клишин В. И., Конторович А. Э., Коржавин А. А., Онищук А. А., Палеев Д. Ю., Пуртов П. А., Куйбида Л. В., 2016.

ли пылевых фракций в угле и, соответственно, к повышению опасности взрыва пыли как на добывающих, так и на перерабатывающих и транспортных предприятиях. Наиболее серьезными авариями последних лет с возможным участием угольной пыли стали взрывы на шахтах им. Н. П. Баракова (2000), Тайжина (2004), Есаульская (2005), Томская (2006), им. А. Ф. Засядько (2007), Юбилейная (2007), Ульяновская (2007), Комсомольская (2007), Распадская (2010), Суходольская-Восточная (2011), Воркутинская (2013). Произошедшие аварии указывают на недостаточную изученность физико-химических процессов, происходящих в горных выработках. Для правильной оценки взрывоопасности в шахтах необходимы дополнительные исследования механизма образования угольного аэрозоля и его влияния на горение воздушных смесей [3].

Изучение процессов воспламенения пылевоздушных смесей ведется начиная с конца XIX в. Как правило, исследования проводятся в сферической бомбе [4–6], трубе [7, 8] или в предварительно перемешанном пламени [9] с высоким уровнем запыленности ( $10 \div 100 \text{ г/м}^3$ ) частицами размером в несколько десятков микрометров. Предварительные исследования авторов [10] позволяют считать, что названные выше эксперименты недостаточно адекватно моделируют среду забоя угольной шахты. В последние десятилетия появились высокопроизводительные проходческие и очистные комбайны нового поколения, при работе которых образуется наноразмерная угольная пыль. В этой связи крайне важно исследование влияния наноразмерной фракции угольного аэрозоля на процессы горения пылегазовой смеси.

Данное исследование является продолжением работы [10]. Его цель — изучение механизма образования органического наноаэрозоля при механическом разрушении угля и возможного влияния этого аэрозоля на взрывобезопасность в шахте. Проведены непосредственные измерения концентрации, спектра размеров и морфологии аэрозоля, образовавшегося при работе очистного комбайна в шахтах «7 ноября» и «Ерунаковская VIII» (Кузнецкий угольный бассейн). Кроме того, в лабораторных условиях выполнено исследование процесса образования угольного аэрозоля при механическом измельчении угля, взятого из вышеуказанных шахт, и изучение воспламенения бедной пылеметановоздушной смеси в реакцион-

ном сосуде.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования наноразмерной составляющей угольного аэрозоля использовался портативный диффузионный спектрометр аэрозоля (номер 60907-15 в Государственном реестре средств измерений), разработанный в Институте химической кинетики и горения СО РАН. Спектрометр состоит из диффузионной батареи, конденсационного укрупнителя аэрозольных частиц и оптического счетчика частиц [11–13]. Принцип действия прибора основан на восстановлении распределения наночастиц по размерам из известной зависимости коэффициента диффузии частиц от их размера [14, 15]. Для этого измеряется доля аэрозольных частиц (коэффициент проскока), прошедших секции диффузионной батареи, представляющие собой наборы сеток. Частицы, прошедшие одну секцию, поступают в конденсационную камеру, где укрупняются до оптически регистрируемого размера. Затем концентрация этих частиц измеряется оптическим счетчиком по сигналу светорассеяния от каждой индивидуальной частицы. Аналогичная процедура выполняется для каждой секции. Разработаны математическая модель и компьютерный код решения обратной задачи [13], что дает возможность восстанавливать распределение наночастиц по размерам из их коэффициентов проскока. Таким образом, аэрозольный спектрометр позволяет измерять общую концентрацию аэрозоля в диапазоне  $10 \div 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$  (без предварительного разбавления) и распределение наночастиц по размерам в диапазоне  $3 \div 250 \text{ нм}$ .

Морфология угольного аэрозоля изучалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 100 SX. Образцы для электронной микроскопии отбирались термофоретически. Для отбора проб непосредственно в шахте использовалось устройство, представляющее собой кварцевую трубку (внутреннего диаметра 1.0 см), через которую продувался поток воздуха, содержащий наноаэрозольные частицы. Объемная скорость потока через трубку составляла 1 л/мин. Поток проходил над специальной электронномикроскопической медной сеткой, покрытой поливинилформвалевой пленкой (прозрачной для электронного пучка в микроскопе). Сетка была прижата к внутренней поверхности трубки,

при этом внешняя поверхность трубки охлаждалась жидким азотом. Таким образом, в области сетки создавался радиально направленный градиент температуры. Причиной осаждения аэрозольных частиц на сетку является термофорез — направленное движение частиц под действием градиента температуры [16]. В лабораторных условиях осаждение частиц на сетки происходило с помощью термопреципитатора, описанного в [17].

Для проведения лабораторных экспериментов по диспергированию угля и исследованию роли наноразмерной составляющей аэрозоля в процессе горения метаноугольной смеси был разработан и изготовлен генератор пыли (мельница) с рабочим объемом 500 см<sup>3</sup>. Принцип его работы основан на механическом дроблении угля вращающимися ножами в камере, через которую продувается фильтрованный воздух или метановоздушная смесь с объемной скоростью 1 л/мин. Радиус вращения дробящей кромки ножа составляет 90 мм, скорость вращения 3000 об/мин.

Для сравнения химического состава исходного угля и наноаэрозоля, образующегося при его механическом дроблении, использовался метод хромато-масс-спектрометрии. На рис. 1 приведена схема отбора наночастиц для хромато-масс-спектрометрического анализа. С помощью откачки и регулирования вентилями в отсекателе крупных частиц устанавливается давление 100 Торр. Суть метода заключается в том, что поток аэрозоля, выходящий из центральной трубки, резко изменяет направление. Характерный радиус поворота потока со-

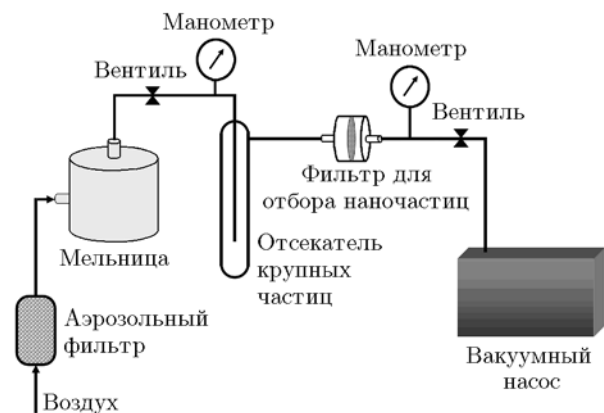


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для отбора проб для хромато-масс-спектрометрии

ставляет  $r = 0.2$  см. При исходной объемной скорости потока через мельницу (при давлении 1 атм) 1 л/мин линейная скорость движения потока через центральную трубку внутреннего диаметра 0.2 см при давлении 100 Торр равна  $v \approx 4000$  см/с. Характерный граничный диаметр осаждения частиц на стенки в отсекателе (диаметр отсечения) можно оценить из соотношения [18, 19]

$$\sqrt{\text{Stk}} \approx 0.48. \quad (1)$$

Здесь

$$\text{Stk} = \tau v / r \quad (2)$$

— число Стокса,  $\tau$  — время релаксации частицы (время, необходимое частице, чтобы принять скорость потока в изменившихся условиях), оцениваемое по формуле [18]

$$\tau = \rho d^2 C / 18\eta, \quad (3)$$

где  $\rho$  — плотность материала частицы (т. е. действительная плотность угля, равная  $\approx 1.5$  г/см<sup>3</sup> [20]),  $d$  — диаметр частицы,  $\eta$  — коэффициент динамической вязкости газаносителя, равный для воздуха при комнатной температуре  $1.8 \cdot 10^{-4}$  П,  $C$  — константа Каннингема:

$$C = 1 + \frac{2\lambda}{d} \left[ A + Q \exp\left(-\frac{bd}{2\lambda}\right) \right], \quad (4)$$

$\lambda$  — длина свободного пробега молекул воздуха, равная  $5.1 \cdot 10^{-5}$  см при температуре 298 К и давлении 100 Торр,  $A = 1.257$ ,  $Q = 0.400$ ,  $b = 1.100$  [19]. Таким образом, используя выражения (1)–(4), получаем диаметр отсечения 1 мкм. Другими словами, после отсекателя характерный размер частиц в потоке становится меньше 1 мкм. Эти частицы далее осаждались на стеклянный фильтр марки Whatman GF/A. Отбор осуществлялся в течение 15 мин, после чего фильтр с осадком промывался смесью спирта с бензолом 1 : 1 либо гексаном ОСЧ. Экстракция из исходного угля проводилась гексаном ОСЧ, для этого уголь замачивался в нем на 12 ч. Затем гексан отфильтровывался с помощью бумажного фильтра. Полученные растворы анализировались на хромато-масс-спектрометре Saturn 2000 (Varian).

Для исследования влияния угольного аэрозоля на горение газовых смесей был использован сферический реакционный сосуд, снабженный оптическими окнами (бомба), объемом

10 л, созданный в ИХКГ СО РАН. Данный объем бомбы является оптимальным, так как он достаточно большой, чтобы пренебречь влиянием стенок, и удобен в обращении, в отличие от сосудов большего размера.

Схема эксперимента заключалась в следующем. Через работающий генератор угольной пыли пропусклась бедная метановоздушная смесь (6.5 % (об.)  $\text{CH}_4$ ) и далее поток, обогащенный аэрозолем, пропускался через бомбу с объемной скоростью 1 л/мин при атмосферном давлении и комнатной температуре. Концентрация наноаэрозоля измерялась на выходе из бомбы с помощью диффузионного спектрометра аэрозоля. Через 10 мин поток перекрывался, и бомба отсекалась от аэрозольной магистрали вентилями. Поджиг осуществлялся искрой. После воспламенения смеси проводилось измерение давления в бомбе с помощью датчика давления в режиме реального времени.

Объемная концентрация  $\text{CH}_4$  в смеси, равная 6.5 %, выбрана из следующих соображений. Эта смесь близка к предельно бедной (5.3 %), но вместе с тем достаточно энергична, образующийся очаг пламени имеет сферическую форму, за время сгорания центр масс не успевает значительно всплыть, что обеспечивает условия сгорания, близкие к адиабатическим во время всего процесса. Вместе с тем эта смесь содержит достаточное количество избыточного кислорода (стехиометрия 9.5 %), чтобы обеспечить сгорание аэрозоля.

Для регистрации положения фронта горения в зависимости от времени использовался шпирен-метод. Параллельный лазерный пучок с длиной волны 520 нм проходил через бомбу и собирался с помощью линзы на нитке диаметром 0.2 мм. При возникновении градиента показателя преломления свет отклонялся и не попадал на нить. Рассеянный свет регистрировался скоростной видеокамерой AOS Technologies AG X-PR1 со скоростью съемки 1 000 кадр/с.

Для исследования процесса образования аэрозоля при нуклеации пересыщенного пара органических компонентов угля была изготовлена проточная термоконденсационная установка. Главным элементом установки является термоконденсационный генератор аэрозоля, представляющий собой кварцевую трубку внутреннего диаметра 0.9 см с внешним нагревом. Температура внутри трубки варьировалась в пределах  $300 \div 1\,000$  °С. В горячую зону

внутри трубки помещается кварцевая ложечка с углем (Ерунаковское месторождение). На вход трубки подается поток фильтрованного воздуха с объемной скоростью 1 л/мин (при атмосферном давлении и комнатной температуре). При прохождении вдоль горячей зоны поток насыщается паром органических компонентов, выделившихся из угля. По мере выхода потока из горячей зоны его температура понижается, пар становится пересыщенным и начинается гомогенная нуклеация. На начальных стадиях нуклеации образовавшиеся частицы растут за счет конденсации пара. По мере дальнейшего продвижения потока газа-носителя с паром его температура продолжает падать, пересыщение растет и, как следствие, прогрессивно увеличивается скорость нуклеации. В результате при достаточно большой температуре нагрева концентрация частиц достигает некоторого предела, который контролируется коагуляцией. На выходе концентрация и размер аэрозоля регистрируются с помощью аэрозольного спектрометра.

Для определения массовой концентрации наноаэрозоля, образующегося в термоконденсационном генераторе, измерялась скорость накопления массы аэрозоля на аэрозольном фильтре, установленном на выходе генератора. Процедура была следующей. Проводилось достаточно быстрое (в течение 2 мин) повышение температуры нагревателя до 400 °С, после этого температура поддерживалась постоянной в течение заданного времени. Затем поток прекращался и фильтр взвешивался на аналитических весах. Из разницы масс фильтра до и после эксперимента определялась масса осевшего на него аэрозоля.

Химический состав аэрозоля, образующегося при нагревании угля в термоконденсационном генераторе, определялся методом хромато-масс-спектрометрии. Для этого на выходе из генератора был установлен барботер Дрекселя, в который с помощью внешнего охлаждения жидким азотом термофоретически осаждался аэрозоль. После завершения осаждения в барботер заливался гексан ОСЧ, и полученный раствор исследовался на хромато-масс-спектрометре.

Исследование влияния термоконденсационного аэрозоля на процесс горения метановоздушной смеси проводилось в 10-литровой бомбе аналогично тому, как это было с аэрозолем, образованным в мельнице. Бедная метановоз-

душная смесь подавалась на вход разогретого термоконденсационного генератора. Смесь вместе с образовавшимися в генераторе органическими аэрозольными частицами продувалась через бомбу при атмосферном давлении и комнатной температуре с объемной скоростью 1 л/мин. Температура нагревателя генератора поднималась до 370 °С в течение 2 мин, и далее при постоянной температуре генератора бомба продувалась потоком в течение 3 мин. Затем поток прекращался, и бомба отсекалась от внешней среды вентилями, после чего происходило воспламенение смеси в бомбе.

### ИЗМЕРЕНИЯ В ШАХТАХ

На рис. 2 представлен измеренный с помощью диффузионного аэрозольного спектрометра типичный спектр размеров частиц наноаэрозоля в перегрузочной галерее шахты «7 ноября» (уголь марки Г, выход летучих веществ 33.5 % [20]). Общая счетная концентрация частиц составила  $1.1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ , при этом около 90 % частиц имели размер менее 200 нм. Отметим, что типичный аэрозоль, образованный дроблением твердых тел, как правило, имеет размеры в диапазоне от одного до нескольких десятков микрометров с максимумом распределения в районе 10 мкм [21]. Как видно из рис. 2, пики в распределении соответствуют диаметрам частиц 20 и 150 нм. Такой аэрозоль может образоваться только в ходе нуклеации из газовой фазы [22].

Отметим, что измеренная концентрация

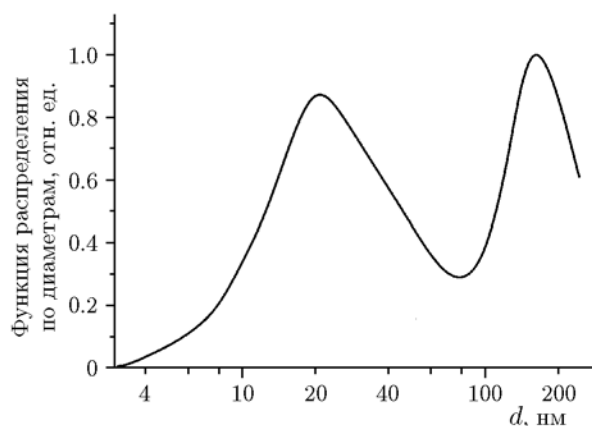


Рис. 2. Спектр размеров частиц наноаэрозоля, измеренных в галерее шахты «7 ноября»: общая концентрация  $1.1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ , счетная доля частиц диаметром менее 200 нм — 90 %

существенно превышает (как минимум, на порядок) типичную концентрацию аэрозоля, образующегося при дроблении твердых тел. Такая высокая концентрация возможна только при аэрозолеобразовании из газовой фазы (например, при нуклеации из пересыщенного пара) [21, 22]. Заметим, что пик в районе 20 нм, по-видимому, представлен первичными аэрозольными частицами (образованные в результате нуклеации и выросшие до конечного размера за счет конденсации пара), а пик в районе 150 нм обусловлен коагуляцией первичных частиц. Наличие коагуляционного аэрозоля указывает на то, что локальная концентрация исходного аэрозоля была довольно высокой — не менее  $10^8 \text{ частиц/см}^3$  (предельно возможная концентрация при коагуляции), поскольку при меньших концентрациях коагуляция не может произойти за реальное время аэрозолеобразования ( $< 1 \text{ с}$ ) при константе коагуляции при комнатной температуре для полидисперсного аэрозоля порядка  $10^{-9} \div 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$  [19].

Для того чтобы исследовать морфологию наночастиц, образующихся в шахте, были проведены отборы образцов на электронно-микроскопические сетки для анализа на просвечивающем электронном микроскопе. Отбор проходил в лаве шахты «Ерунаковская VIII» (уголь марки ГЖ, выход летучих 37 %) при работающем очистном комбайне. Отборник располагался ниже по потоку воздуха в лаве на расстоянии 30 м от комбайна. Электронно-микроскопические изображения наночастиц приведены на рис. 3. Видно,

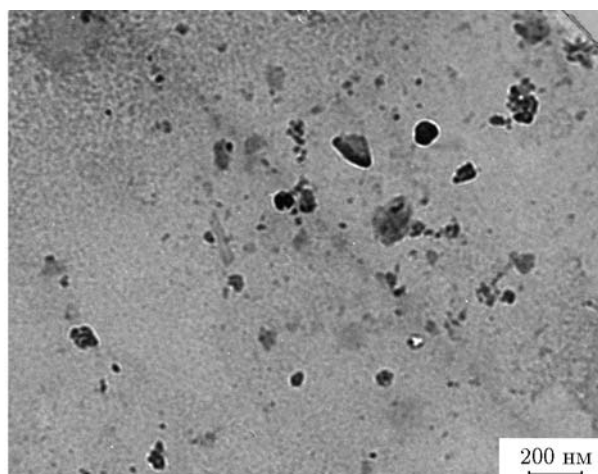


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения наночастиц, образовавшихся при работе очистного комбайна

что наноаэрозоль образуется как в виде отдельных частиц диаметром  $10 \div 50$  нм, так и в виде агрегатов, состоящих из первичных частиц, в среднем — из 10 первичных частиц. Образование агрегатов свидетельствует о высокой скорости коагуляции в зоне аэрозолеобразования, другими словами, локальная концентрация аэрозоля в зоне работы комбайна была не менее  $10^8$  частиц/см<sup>3</sup>.

Таким образом, электронно-микроскопический анализ изображений аэрозольных частиц, отобранных в лаве, подтвердил предположение, высказанное на основе измерений диффузионным спектрометром аэрозоля, о том, что при механическом разрушении угля образуется наноаэрозоль, состоящий из частиц двух типов — первичных одиночных частиц и агрегатов, образованных коагуляцией одиночных частиц.

Для того чтобы проверить наше предположение о том, что наноразмерная фракция аэрозоля образуется в результате механического разрушения угля, были проведены лабораторные исследования процесса образования угольного аэрозоля в мельнице.

#### ЛАБОРАТОРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЭРОЗОЛЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ УГЛЯ

Типичный спектр размеров, полученных при дроблении в мельнице угля Ерунаковского месторождения, приведен на рис. 4. Ха-

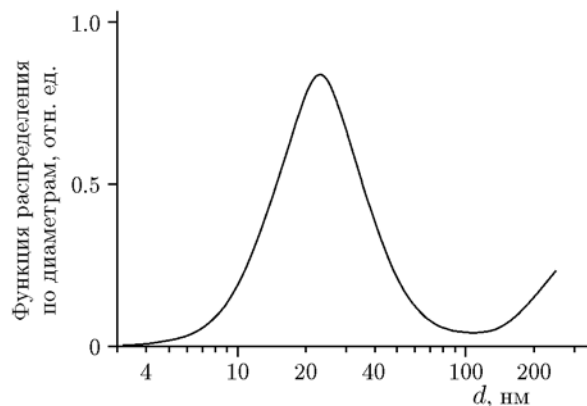


Рис. 4. Типичный спектр размеров наноразмерной фракции аэрозоля, полученного диспергированием угля Ерунаковского месторождения:

общая концентрация  $10^6$  см<sup>-3</sup>, масса загрузки угля 10 г

рактерный размер наноразмерной моды около 20 нм, причем счетная концентрация наноаэрозоля (с размером меньше 200 нм) составляет  $\approx 80$  %. Важно отметить, что полученный спектр качественно согласуется со спектром, измеренным в шахте «7 ноября». В обоих случаях основной вклад в общее число частиц дает наноразмерная фракция ( $80 \div 90$  %), характерный диаметр наноразмерной моды около 20 нм. При обычных режимах работы генератора температура стенок камеры поднимается до 150 °С. На дробящей кромке ножа она, очевидно, еще выше. Температура стенок зависит от количества исходного угля, загруженного в камеру. При уменьшении его количества в стационарном режиме температура камеры равна 60 °С. Заметим, что в последнем случае наноразмерная составляющая аэрозоля отсутствует. Таким образом, можно предположить, что причина образования наноаэрозоля заключается в испарении органических компонентов угля с образованием пересыщенного пара и последующей его нуклеацией. В пользу этого предположения свидетельствует также тот факт, что концентрация наноаэрозоля зависит от времени работы генератора пыли. Обычно максимальная концентрация наноаэрозольной составляющей при температуре стенок камеры 150 °С достигалась через 15 ÷ 20 мин работы, затем она постепенно уменьшалась и после 1 ч работы практически отсутствовала в спектре частиц (см. рис. 5, спектр 2). Причем концентрация частиц крупнее 200 нм с течением

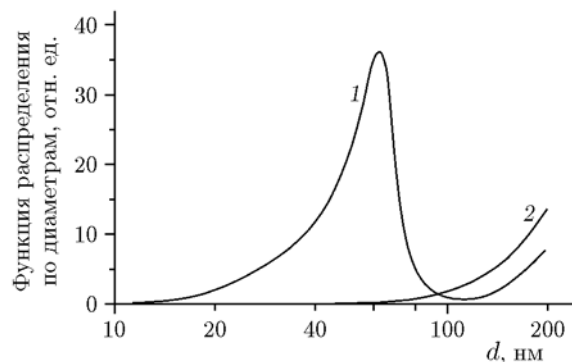


Рис. 5. Спектры размеров частиц угольного аэрозоля, полученного при различных временах работы генератора угольной пыли:

уголь Ерунаковского месторождения, масса загрузки угля 10 г; 1 — время работы генератора 10 мин, концентрация частиц крупнее 200 нм —  $2 \cdot 10^5$  см<sup>-3</sup>, 2 — соответственно 50 мин и  $1.7 \cdot 10^5$  см<sup>-3</sup>

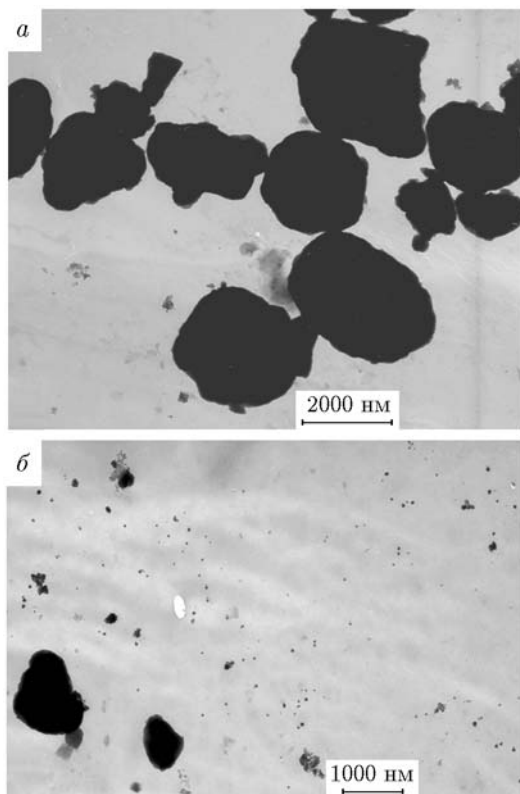


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения аэрозольных частиц, полученных при механическом дроблении угля:

*a* — крупные частицы размером  $1 \div 2$  мкм, образовавшиеся в результате механического измельчения угля; *б* — агрегаты размером  $10 \div 300$  нм, состоящие из первичных частиц размером  $15 \div 20$  нм, образовавшиеся в результате испарения органических составляющих угля с последующей нуклеацией

нием времени существенно не менялась. Данное уменьшение концентрации наноаэрозоля со временем можно объяснить истощением органической составляющей угля.

Типичные электронно-микроскопические изображения аэрозольных частиц, полученных при механическом дроблении угля в мельнице, приведены на рис. 6. Видно, что основная масса аэрозоля присутствует в виде частиц характерной неправильной формы, размером от одного до нескольких микрометров. Наряду с крупнодисперсной фракцией аэрозольных частиц, на снимках присутствует наноразмерная фракция. Наноразмерные частицы представляют собой агрегаты, состоящие из отдельных первичных частиц.

На рис. 7 приведено распределение первичных частиц по размерам, полученное об-

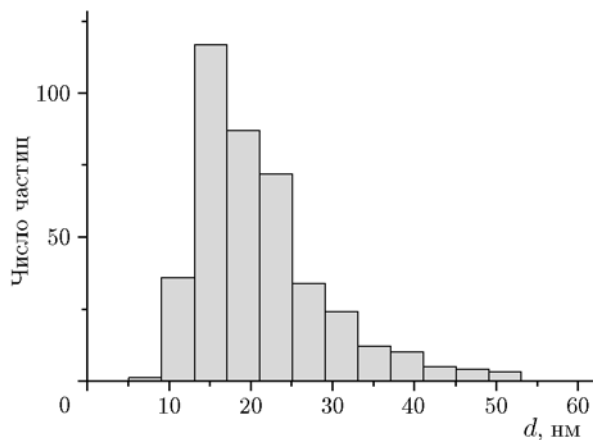


Рис. 7. Распределение первичных частиц по размерам

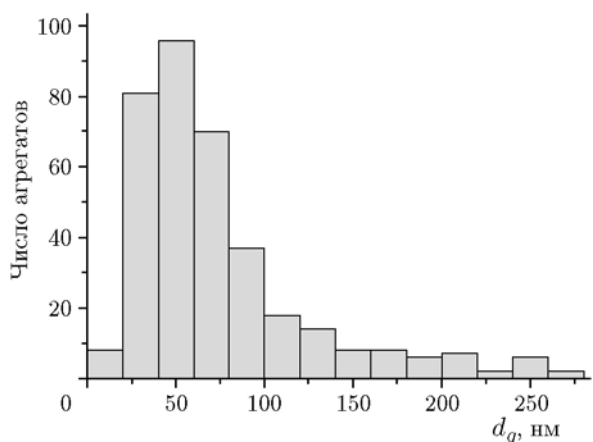


Рис. 8. Распределение агрегатов по геометрическим эквивалентным диаметрам

работкой электронно-микроскопических изображений. Характерный размер частиц составляет около  $15 \div 20$  нм. Геометрический диаметр  $d_g$  каждого агрегата на электронно-микроскопических изображениях был определен по формуле [23]

$$d_g = \sqrt{LW}, \quad (5)$$

где  $L$  и  $W$  — длина и ширина агрегата.

На рис. 8 приведено распределение агрегатов по размерам. Их характерный диаметр около 50 нм. Морфологию агрегатов принято описывать с помощью так называемой фрактальной размерности  $D_f$ , которая является показателем степени в уравнении, связывающем массу агрегата  $M$  с его размером [21, 23, 24]:

$$M = Ad_g^{D_f}, \quad (6)$$

где  $A$  — коэффициент пропорциональности. Для определения массы (в относительных единицах) измерялась интегральная плотность изображения каждого агрегата. Эта процедура включала в себя следующие шаги. Изображение анализировали в виде файла в формате \*.tif. Интегральную плотность определяли как сумму значений относительного почернения всех пикселей, которые составляли изображение агрегата (при этом вычиталось фоновое почернение). Предполагалось, что локальная плотность в изображении агрегата пропорциональна локальной толщине исходного агрегата. Таким образом, масса исходного агрегата пропорциональна соответствующей интегральной плотности его изображения. Это приближение представляется приемлемым, так как известно, что фрактальная размерность двумерной проекции приблизительно соответствует значению  $D_f$  исходного трехмерного объекта при  $D_f \leq 2$  [23, 24].

На рис. 9 приведена зависимость массы агрегатов от геометрического диаметра в логарифмических координатах. Агрегаты описываются фрактальной размерностью  $D_f = 2.0 \pm 0.1$ . Величина фрактальной размерности зависит от механизма образования агрегатов из первичных частиц. Если агрегация лимитируется броуновской диффузией первичных частиц, то  $D_f \approx 1.7 \div 1.9$  [25–27]. Если имеет место реструктурирование агрегатов в процессе образования и/или конденсации пара на поверхность агрегата либо если агрегация кон-

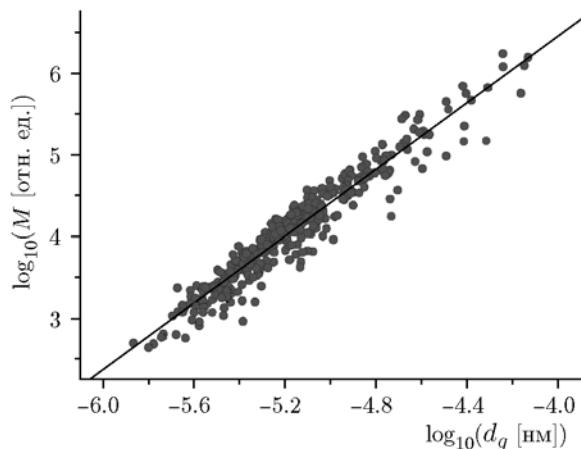


Рис. 9. Зависимость массы агрегатов от эквивалентного геометрического диаметра: линия соответствует фрактальной размерности  $D_f = 2.0 \pm 0.1$

тролируется адгезией, то  $D_f = 2 \div 3$  [21, 23, 24, 28, 29]. Очевидно, что в нашем случае реализуется диффузионная агрегация. Тот факт, что измеренная фрактальная размерность несколько превышает типичные значения для диффузионной агрегации, может быть связан как с реструктурированием агрегатов, так и с конденсацией пара в процессе роста агрегата. Сопоставление характерного размера первичных частиц и размера агрегатов с учетом фрактальной размерности позволяет оценить среднее число первичных частиц в агрегате, которое составило  $10 \pm 1$ . Данная оценка согласуется с числом первичных частиц в агрегатах, зарегистрированных в шахте.

Для сравнения химического состава исходного угля и наноаэрозоля, образованного при механическом разрушении этого угля в мельнице, проведен хромато-масс-спектрометрический анализ экстракта из угля и отобранных на фильтр аэрозольных частиц (рис. 10). Видно, что спектры аэрозольных частиц и угля похожи. Наиболее интенсивны линии алканов. Помимо алканов, в состав угля и аэрозольных частиц входят полиароматические соединения, содержащие 3 и 4 конденсированных ароматических кольца — алкильные производные фенантрена, антрацена, пирена. В спектре наноаэрозоля (рис. 10, б), в отличие от спектра исходного угля, отсутствуют легкие алканы  $C_{10}$ — $C_{13}$ , что связано, по-видимому, с тем, что в процессе нагрева в мельнице они очень быстро выходят, до того как начинает образовываться аэрозоль в больших количествах. Составы ароматических соединений в аэрозоле и исходном угле примерно совпадают. Массовое соотношение алканов и ароматических соединений в обоих спектрах составляет 1 : 1. Таким образом, можно предполагать, что источником аэрозоля, спектр которого приведен на рис. 4, являются органические компоненты, содержащиеся в угле и выделившиеся в газовую фазу при локальном прогреве угля. Поскольку масса выделившегося из угля пара органических компонентов может быть довольно велика, представляет интерес выяснить, насколько данный аэрозоль может влиять на горение метановоздушных смесей.

### ВЛИЯНИЕ УГОЛЬНОГО НАНОАЭРОЗОЛЯ НА ГОРЕНИЕ МЕТАНОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

На рис. 11, а приведены зависимости давления в бомбе от времени после воспламенения



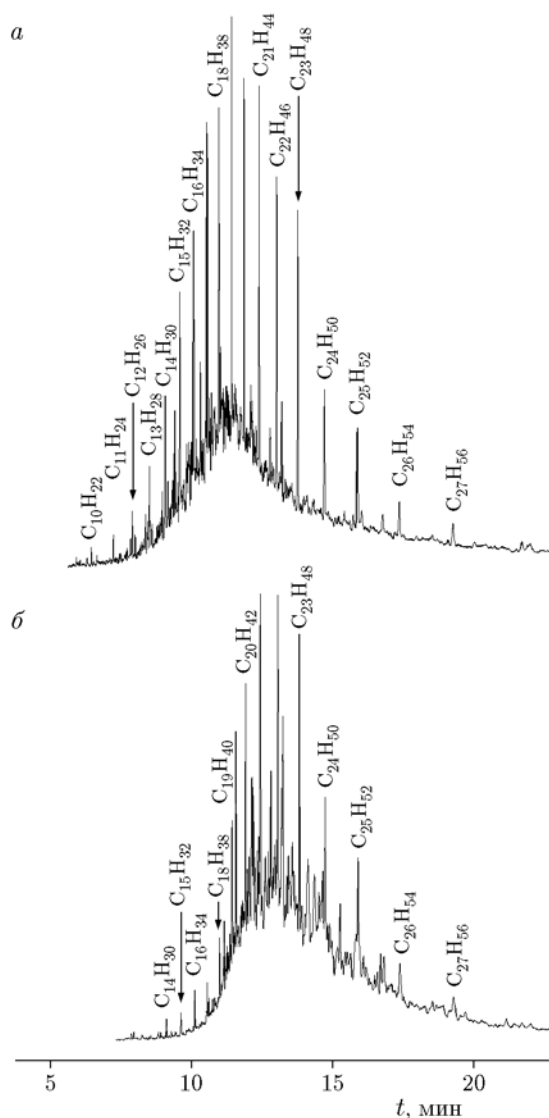


Рис. 10. Хромато-масс-спектр экстракта угля (Ерунаковское месторождение) в гексане (а, время экстракции 60 ч) и наноаэрозоля, образованного при механическом дроблении угля (б, растворитель — смесь этилового спирта и бензола 1 : 1)

для чистой метановоздушной смеси и смеси с аэрозолем. Видно, что аэрозоль, полученный дроблением угля в мельнице, влияет на процесс горения. В частности, его наличие приводит к существенному увеличению (в несколько раз) скорости роста давления в бомбе по сравнению с чистой смесью (рис. 11, б). Дополнительно проводились специальные эксперименты, в которых сравнивались две кривые нарастания давления при взрыве смесей аэро-

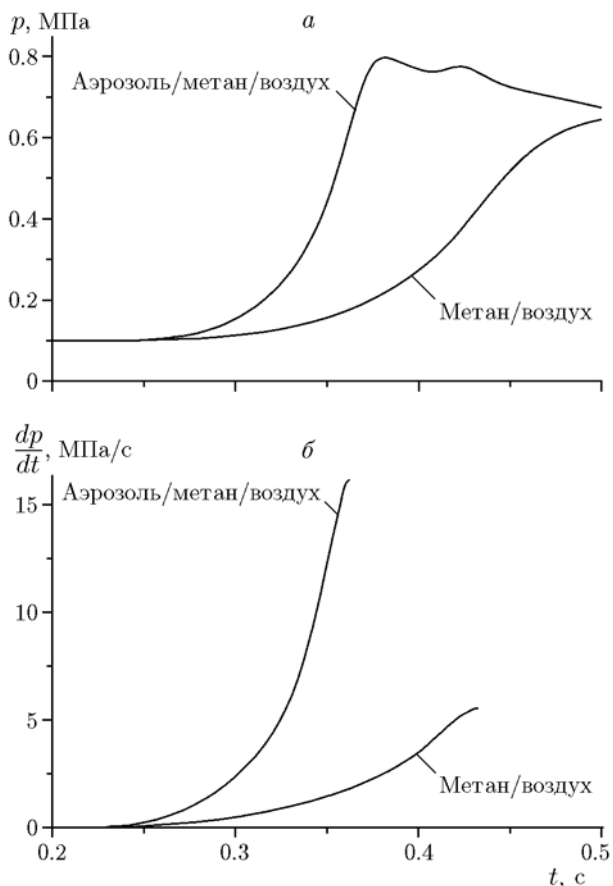


Рис. 11. Зависимости давления в бомбе (а) и скорости его роста (б) от времени при воспламенении смеси аэрозоль + метан (6.5 %) + воздух и смеси метан (6.5 %) + воздух:

уголь из шахты «7 ноября», масса угля в мельнице 10 г, время продувки пылеметановоздушной смеси через бомбу 5 мин

золь/метан/воздух. В первом случае в спектре аэрозоля, полученного дроблением угля, присутствовала наноразмерная составляющая вместе с крупнодисперсной фракцией (см. рис. 5, спектр 1). Во втором случае в спектре присутствовала только крупнодисперсная составляющая (см. рис. 5, спектр 2). Сопоставление этих двух кривых роста давления с кривой давления взрыва метановоздушной смеси показало, что добавление крупноразмерного угольного аэрозоля в метановоздушную смесь не приводит к изменению характера взрыва, т. е. кривая нарастания давления в смеси аэрозоль/метан/воздух с высокой точностью совпадает с аналогичной кривой для метановоздушной смеси. Вместе с тем при наличии наноразмерной фракции в угольном аэрозоле кривая

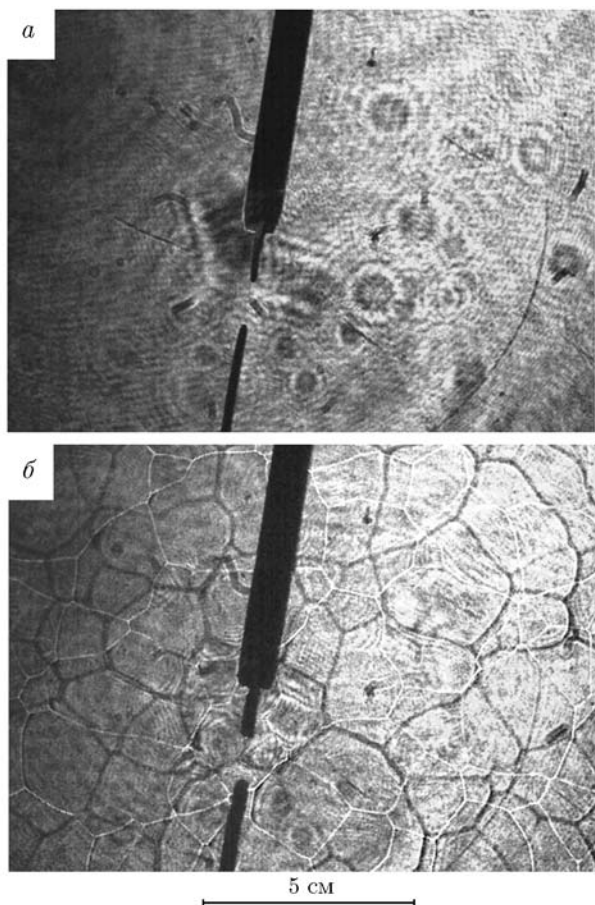


Рис. 12. Изображения пламени метановоздушной (а) и метанопылевоздушной (б) смесей, полученные шпирен-методом с лазерным источником света

нарастания давления метановоздушной смеси с аэрозолем отличается от таковой для метановоздушной смеси (см. рис. 11, б). Поэтому можно утверждать, что именно наноразмерная фракция оказывает влияние на горение метановоздушной смеси.

Изображения пламени, полученные шпирен-методом, представлены на рис. 12. Видно, что наличие наноаэрозоля приводит к изменению структуры пламени, делая его более ячеистым (рис. 12, б).

Проведенные эксперименты позволяют предполагать, что в ходе механического дробления угля в результате подъема локальной температуры происходит выделение газообразных органических компонентов с последующей нуклеацией и агрегацией. Данный органический наноаэрозоль оказывает существенное влияние на горение метановоздушной смеси.

Важно отметить, что для того, чтобы это влияние было существенным, массовая концентрация органического наноаэрозоля должна быть сопоставима с массовой концентрацией метана в смеси. Результаты измерения спектра и концентрации наноаэрозоля в шахте и в лабораторных экспериментах показали, что типичная концентрация наночастиц, полученных при дроблении угля, лежит в диапазоне  $10^5 \div 10^6 \text{ см}^{-3}$ , средний размер  $20 \div 100 \text{ нм}$ . Для оценки верхнего предела массовой концентрации этих частиц возьмем концентрацию  $10^6 \text{ см}^{-3}$ , диаметр 100 нм и плотность вещества (органических соединений) в частицах  $1 \text{ г/см}^3$ . Тогда массовая концентрация частиц составит  $5 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^3$ . При этом массовая концентрация метана в смеси 6.5 %  $\text{CH}_4 + \text{воздух}$  будет  $42 \text{ г/м}^3$ . Очевидно, что при такой малой массовой концентрации наночастиц говорить о влиянии аэрозоля на процесс горения невозможно. Объяснение наблюдаемого эффекта влияния наноаэрозоля на горение заключается в том, что в ходе дробления угля помимо наноаэрозоля образуется крупноразмерная фракция, малоактивная в процессе горения, но на ее поверхность конденсируется большое количество органического пара и осаждаются наночастицы. Важно отметить, что константа коагуляции микронных частиц с нанометровыми частицами на пять порядков выше, чем константа коагуляции наночастиц одинакового размера [14]. Это означает, что в зоне аэрозолеобразования основная часть наночастиц, образовавшихся при нуклеации из пересыщенного пара, будет находиться не в газовой фазе, а на поверхности крупных частиц микронного размера, образованных при дроблении угля. Наличие же наноаэрозоля является качественным фактором, отражающим присутствие в смеси большого количества органических соединений, выделившихся из угля. В процессе горения смесей аэрозоль/метан/воздух органические соединения испаряются с поверхности микронных и субмикронных частиц в газовую фазу, при этом массовая концентрация органических соединений в смеси становится сопоставимой с таковой для метана, что вызывает повышение скорости нарастания давления и максимального давления.

Таким образом, подводя итог экспериментальному исследованию наноаэрозоля, образующегося в шахтах и в лабораторных условиях при механическом разрушении угля, мож-

но сделать вывод, что основной вклад в образование наноаэрозоля дает гомогенная нуклеация пересыщенного пара органических соединений, выделяющихся при механическом разрушении угля в результате локального повышения температуры. В пользу механизма гомогенной нуклеации свидетельствуют следующие факты. По данным измерения диффузионным аэрозольным спектрометром концентрация наноаэрозольной фракции в шахтной атмосфере составляет  $10^5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Учитывая, что продуваемый через лаву поток воздуха разбавляет образующийся аэрозоль, как минимум, на три порядка, можно утверждать, что в зоне аэрозолеобразования концентрация частиц должна быть не менее  $10^8 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Электронно-микроскопический анализ аэрозольных образцов, отобранных в шахте, показал наличие агрегатов, состоящих в среднем из 10 первичных частиц, что также означает, что в зоне аэрозолеобразования исходная концентрация частиц не менее  $10^8 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Такая высокая аэрозольная концентрация не может быть обусловлена образованием частиц в результате дробления твердых тел. Высокое ее значение свидетельствует о том, что аэрозоль образовался из газообразных прекурсоров [14, 21, 22]. Данные хромато-масс-спектрометрии позволяют утверждать, что наноаэрозоль образовался из пересыщенного пара органических соединений, присутствующих в исходном угле. Исследование взрыва аэрозольметановой смеси показало, что этот органический аэрозоль может оказывать существенное влияние на горение газовых смесей. Следующий параграф посвящен исследованию свойств такого наноаэрозоля, образующегося при нагреве угля.

### ОБРАЗОВАНИЕ НАНОАЭРОЗОЛЯ ИЗ УГЛЯ В ПРОЦЕССЕ ВОЗГОНКИ — НУКЛЕАЦИИ

На рис. 13 приведены зависимости концентрации аэрозоля, образующегося в термоконденсационном генераторе, и среднего диаметра аэрозоля на выходе из генератора от температуры нагрева. Видно, что при температуре 540 К концентрация достигает  $10^7 \text{ см}^{-3}$  и далее с ростом температуры практически не увеличивается. Выход концентрации на постоянное значение связан с тем, что при высокой температуре концентрация контролируется коагуляцией. Дело в том, что скорость коагуляции квадратично связана с концентрацией, что выражается кинетическим уравнением [14]

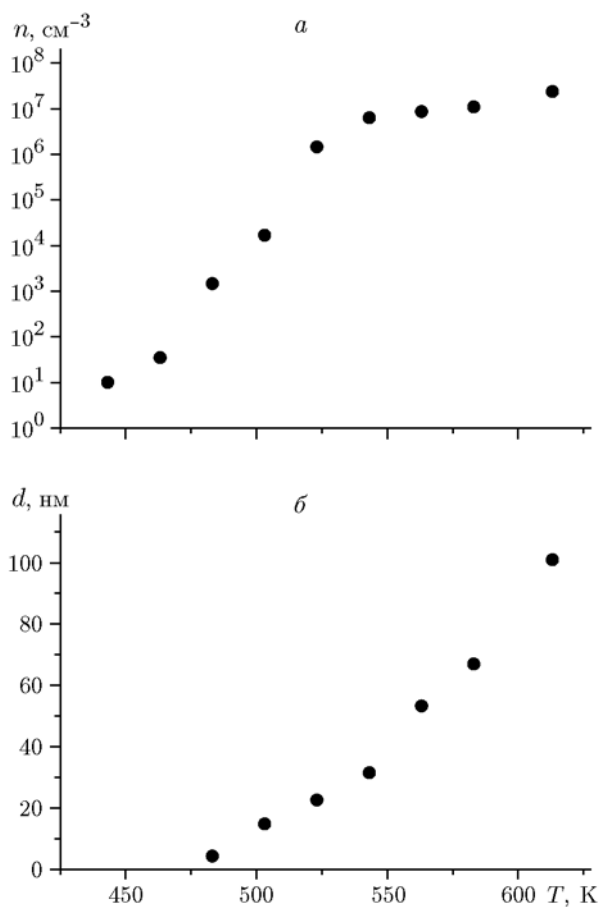


Рис. 13. Зависимость концентрации (а) и среднего диаметра (б) термоконденсационного аэрозоля от температуры нагрева генератора

$$\frac{dn}{dt} = -kn^2, \quad (7)$$

где  $n$  — концентрация аэрозольных частиц,  $k$  — константа коагуляции (здесь для упрощенной оценки мы считаем, что она не зависит от размера коагулирующих частиц). Уравнение (7) называется основным уравнением коагуляции. В интегральном виде оно записывается следующим образом:

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 kt}, \quad (8)$$

где  $n_0$  — начальная концентрация аэрозоля. При достаточно больших начальных концентрациях уравнение (8) имеет вид

$$n \approx \frac{1}{kt}, \quad (9)$$

т. е. концентрация аэрозоля не зависит от начального значения, а определяется только константой  $k$  и временем коагуляции. Данная осо-

бенность и является причиной выхода концентрации аэрозоля на постоянное значение при  $T = 540$  К. Действительно, при характерном времени коагуляции 10 с и константе коагуляции  $\approx 3 \cdot 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/с для полидисперсного аэрозоля [19] из уравнения (9) следует, что концентрация не может существенно превысить величину  $10^7$  см<sup>-3</sup>. Слабый рост концентрации с увеличением температуры свыше 540 К связан с тем, что с повышением температуры увеличивается размер коагулирующих частиц и, как следствие, уменьшается константа коагуляции.

Заметим, что на рис. 13 приведены результаты стационарных измерений. В этих измерениях температура повышалась ступенчато через каждые 20 К. В начальный момент времени при очередном подъеме температуры концентрация аэрозоля резко возрастает в связи с резким увеличением скорости газовыделения, затем скорость газовыделения уменьшается, и процесс выходит на стационарный режим. Совсем другая картина наблюдается при резком подъеме температуры сразу до высоких значений. В этом случае размер и концентрация аэрозоля будут существенно выше, чем приведенные на рис. 13. Пример электронно-микроскопического изображения термоконденсационных наночастиц представлен на рис. 14 для случая стационарной работы генератора.

На рис. 15 показана зависимость массы аэрозольного осадка, отобранного на фильтр на выходе из термоконденсационного генератора, от времени его работы. К моменту времени 10 мин доля аэрозоля составляла 13.7 % от массы исходной навески угля.

Хромато-масс-спектрометрический спектр термоконденсационного аэрозоля идентичен таковому для наноаэрозоля, образующегося

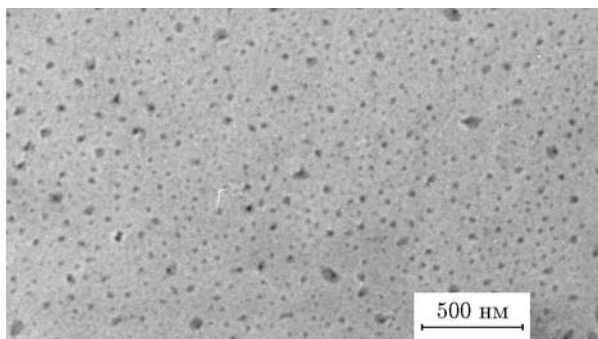


Рис. 14. Пример электронно-микроскопического изображения термоконденсационного аэрозоля (температура возгонки 310 °С)

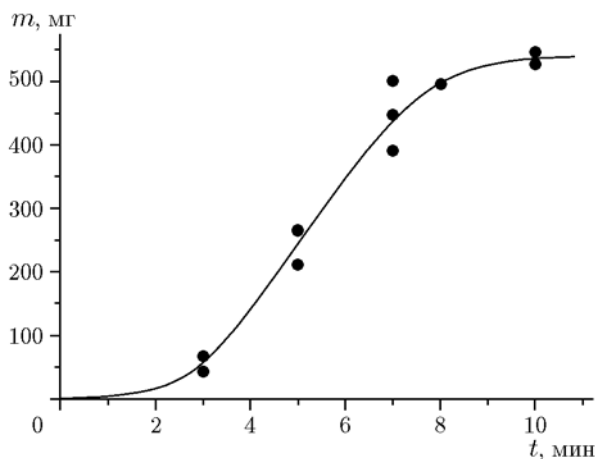


Рис. 15. Зависимость массы аэрозольного осадка от времени отбора на фильтр Петрянова:

исходная масса угля, помещенного в генератор, — 4 г, температура генератора 400 °С

при механическом дроблении угля. Данное совпадение химических составов позволяет окончательно сделать вывод о том, что образование наноаэрозоля при механическом разрушении угля обусловлено выделением органических соединений в газовую фазу в результате локального нагрева угля при механическом воздействии.

На рис. 16 приведена зависимость давления в бомбе от времени при взрыве чистой метановоздушной смеси и при наличии в ней термоконденсационного аэрозоля. Видно, что в

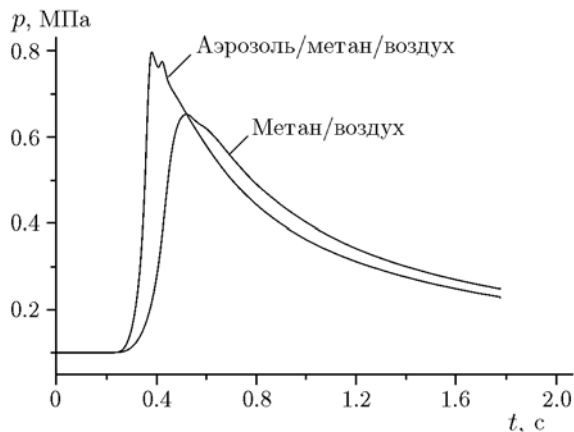


Рис. 16. Зависимость давления в бомбе от времени при воспламенении смеси метан (42 г/м<sup>3</sup>, 6.5 %) + воздух и термоконденсационный аэрозоль (20 г/м<sup>3</sup>) + метан (42 г/м<sup>3</sup>) + воздух

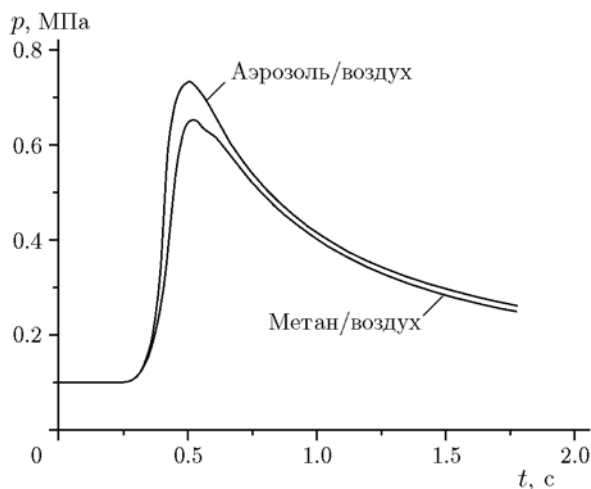


Рис. 17. Зависимость давления в бомбе от времени при воспламенении термоконденсационного угольного аэрозоля ( $145 \text{ г/м}^3$ , температура возгонки  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в сравнении со смесью метан ( $42 \text{ г/м}^3$ ,  $6.5 \%$ ) + воздух

смеси с аэрозолем скорость роста давления и максимум давления выше. Так, в случае чистой смеси максимальное давление составляет  $0.65 \text{ МПа}$ , а в смеси с аэрозолем —  $0.8 \text{ МПа}$ . Такое увеличение максимального давления обусловлено большим содержанием топлива в смеси с аэрозолем. Добавка аэрозоля приводит к увеличению скорости нарастания давления почти на порядок.

На рис. 17 приведены кривые нарастания давления во времени при взрыве метановоздушных и аэрозольвоздушных смесей. Видно, что термоконденсационный аэрозоль, образованный из угля, воспламеняется и без добавок метана. Следует упомянуть, что при нагреве термоконденсационного аэрозоля могут выделяться также горючие газы, такие как  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ . Степень влияния этих газов на горение аэрозольвоздушной смеси предполагается исследовать в наших следующих работах.

Для того чтобы получить визуальное представление о термоконденсационном аэрозоле, образующемся при быстром нагреве генератора, на рис. 18 приведены последовательные изображения сосуда, заполняемого аэрозолем из термоконденсационного генератора в течение 1 мин. Концентрация аэрозоля настолько высока, что его видно невооруженным глазом. Заметим, что аэрозоль становится видимым невооруженным глазом при быстром нагреве начиная с температуры нагревателя  $610 \text{ К}$ . Та-

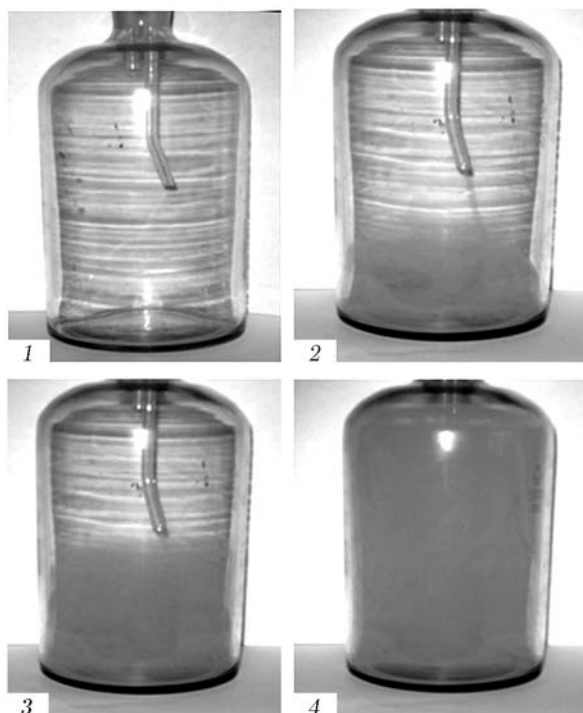


Рис. 18. Последовательные стадии заполнения в течение 1 мин сосуда объемом 1 л: температура генератора  $370 \text{ }^\circ\text{C}$ , масса исходного угля, загруженного в генератор, — 4 г

кое поведение вполне объяснимо. При нагреве термоконденсационного генератора органические компоненты в угле представляют собой жидкий раствор. Температура  $610 \text{ К}$  примерно равна температуре кипения алкана  $\text{C}_{20}$  [30], одного из основных органических компонентов угля. Поэтому можно предположить, что большее количество органического аэрозоля образуется в результате достижения температуры кипения раствора органических компонентов в угле. При достижении точки кипения происходит фазовый переход, сопровождающийся макроскопическим переносом пара, что, в свою очередь, приводит к резкому увеличению скорости аэрозолеобразования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование концентрации, дисперсности и морфологии аэрозоля, образующегося в угольных шахтах Кузбасса, а также лабораторные исследования аэрозолеобразования при механическом воздействии на уголь и при его нагреве позволяют сделать следующие предположения. Механическое разрушение угля при

работе выемочного комбайна или в лабораторной мельнице приводит к локальному разогреву угля, в ходе которого выделяется большое количество органических соединений из угля в газовую фазу. Образовавшийся пар, после того как достигает температуры окружающей среды, становится пересыщенным. Высокое пересыщение пара приводит к образованию органического наноаэрозоля в результате гомогенной нуклеации. Кроме того, происходят конденсация пара и осаждение наночастиц на поверхность крупных микронных и субмикронных частиц, образовавшихся при непосредственном дроблении угля. Высокая концентрация наноаэрозоля в зоне аэрозолеобразования (не менее  $10^8 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) свидетельствует о большом количестве органических соединений, выделившихся из угля в газовую фазу, сопоставимом с содержанием метана во взрывоопасной метановоздушной смеси. Исследование взрыва пылеметановоздушной смеси показало, что добавление угольного аэрозоля в метановоздушную смесь существенно увеличивает скорость нарастания давления при взрыве и значение максимального давления. Наличие данного аэрозоля в метановоздушной среде может существенно сдвинуть порог воспламенения. Важно отметить, что массовая концентрация самого органического наноаэрозоля, присутствующего в воздухе при механическом дроблении угля, относительно невелика. Однако присутствие наноаэрозоля при концентрации  $10^5 \text{ см}^{-3}$  может свидетельствовать о наличии органических соединений, осевших на поверхности крупнодисперсного аэрозоля в количестве, достаточном для того, чтобы заметно влиять на воспламенение метановоздушной смеси. Другими словами, наноаэрозоль может служить индикатором взрывоопасной ситуации. Однако этот аэрозоль не регистрируется современными методами контроля взрывобезопасности в шахтах. Единственным методом мониторинга органического аэрозоля являются наноаэрозольные средства измерения концентрации и размера.

Для выработки рекомендаций по минимизации последствий воздействия аэрозольной наноразмерной фракции на взрыв пылеугольной смеси необходимо продолжить и организовать в больших масштабах исследования, описанные в настоящей работе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Лебецки К. А., Романченко С. Б.** Пылевая взрывоопасность горного производства. — М.: Промышленная безопасность, 2012. — Т. 6.
2. **Маршалл В. К.** Основные опасности химических производств. — М.: Мир, 1989.
3. **Анализ действующих в угольных шахтах систем локализации взрывов и оценка эффективности их применения: отчет о научно-исследовательской работе / ЗАО «Межведомственная комиссия по взрывному делу» при Академии горных наук.** — М., 2014.
4. **Gong G.-D., Bai C.-H., Liu Q.-M.** Study on explosion process of methane-coal dust mixture // *J. Coal Sci. Eng.* — 2013. — V. 19, N 3. — P. 332–336.
5. **Gillies A. D., Jackson S.** Some investigations into the explosibility of mine dust laden atmospheres // *Coal Operators Conf. Wollongong.* — 1998. — P. 626–640.
6. **Bai C., Gong G., Liu Q., Chen Y., Niu G.** The explosion overpressure field and flame propagation of methane/air and methane/coal dust/air mixtures // *Saf. Sci.* — 2011. — V. 49. — P. 1349–1354.
7. **Liu Q., Bai C., Li X., Jiang L., Dai W.** Coal dust/air explosions in a large-scale tube // *Fuel.* — 2010. — V. 89. — P. 329–335.
8. **Liu Q., Hu Y., Bai C., Chen M.** Methane/coal dust/air explosions and their suppression by solid particle suppressing agents in a large-scale experimental tube // *J. Loss Prevent. Process Ind.* — 2013. — V. 26. — P. 310–316.
9. **Rockwell S. R., Rangwala A. S.** Influence of coal dust on premixed turbulent methane — air flames // *Combust. Flame.* — 2013. — V. 160. — P. 635–640.
10. **Бакланов А. М., Валиулин С. В., Дубцов С. Н., Замашиков В. В., Клишин В. И., Конторович А. Э., Коржавин А. А., Онищук А. А., Палеев Д. Ю., Пуртов П. А.** Наноаэрозольная фракция в техногенной угольной пыли и ее влияние на взрывоопасность пылеметановоздушных смесей // *Докл. АН.* — 2015. — Т. 461, № 3. — С. 295–299.
11. **Ankilov A., Baklanov A., Mavliev R., Eremenko S., Reichel G. P., Majerowicz A.** Comparison of the Novosibirsk automated diffusion battery with the Vienna electron mobility spectrometer // *J. Aerosol Sci.* — 1991. — V. 22, suppl. 1. — P. S325–S328.
12. **Мавлиев Р. А., Анкилов А. Н., Бакланов А. М., Горбунов А. М., Какуткина Н. А., Куценогий К. П., Пашенко С. Э., Макаров В. И.** Использование сетчатой диффузионной батареи для определения дисперсности

- аэрозоля // Коллоид. журн. — 1984. — Т. 46, № 6. — С. 1136–1141.
13. **Мавлиев Р. А., Анкилов А. Н.** Методы обработки данных для сетчатой диффузионной батареи // Коллоид. журн. — 1985. — Т. 47, № 3. — С. 523–530.
  14. **Фукс Н. А.** Механика аэрозолей. — М.: Изд-во АН СССР, 1955.
  15. **Cheng Y. S., Yeh H. C., Brinsko K. J.** Use of wire screens as a fan model filter // Aerosol Sci. Technol. — 1985. — V. 4, N 2. — P. 165–174.
  16. **Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications** / P. A. Baron, K. Willeke (Eds). — New York: Wiley Interscience, 2001.
  17. **Gonzalez D., Nasibulin A. G., Baklanov A. M., Shandakov S. D., Brown D. P., Queipo P., Kauppinen E. I.** A new thermophoretic precipitator for collection of nanometer-sized aerosol particles // Aerosol Sci. Technol. — 2005. — V. 39. — P. 1064–1071.
  18. **Hinds W. C.** Aerosol Technology. Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles. — 2nd Ed. — New York: Wiley Interscience, 1999.
  19. **Reist P. C.** Aerosol Science and Technology. — New York: McGraw-Hill Inc., 1993.
  20. **Рашевский В. В., Артемьев В. Б., Силютин С. А.** Качество углей ОАО «СУЭК». — М.: Кучково поле, 2010.
  21. **Friedlander S. K.** Smoke, Dust, and Haze. — New York; Oxford: Oxford Univ. Press, 2000.
  22. **Фукс Н. А., Сутугин А. Г.** Высокодисперсные аэрозоли. — М.: ВИНТИ, 1969.
  23. **Samson R. J., Mulholland G. W., Gentry J. W.** Structural analysis of soot agglomerates // Langmuir. — 1987. — V. 3. — P. 272–281.
  24. **Rogak S. N., Baltensperger U., Flagan R. C.** Measurement of mass transfer to agglomerate aerosols // Aerosol Sci. Technol. — 1991. — V. 14. — P. 447–458.
  25. **Karasev V. V., Onischuk A. A., Glotov O. G., Baklanov A. M., Maryasov A. G., Zarko V. E., Panfilov V. N., Levykin A. I., Sabelfeld K. K.** Formation of charged aggregates of  $Al_2O_3$  nanoparticles by combustion of aluminum droplets in air // Combust. Flame. — 2004. — V. 138. — P. 40–54.
  26. **Onischuk A. A., di Stasio S., Karasev V. V., Baklanov A. M., Makhov G. A., Vlasenko A. L., Sadykova A. R., Shipovalov A. V., Panfilov V. N.** Evolution of structure and charge of soot aggregates during and after formation in a propane/air diffusion flame // Aerosol Sci. — 2003. — V. 34. — P. 383–403.
  27. **Onischuk A. A., Strunin V. P., Karasev V. V., Panfilov V. N.** Formation of electrical dipoles during agglomeration of uncharged particles of hydrogenated silicon // Aerosol Sci. — 2001. — V. 32. — P. 87–105.
  28. **Katzer M., Weber A. P., Kasper G.** Collision kinetics and electrostatic dispersion of airborne submicrometer fractal agglomerates // J. Colloid and Interface Sci. — 2001. — V. 240. — P. 67–77.
  29. **Jang H. D., Friedlander S. K.** Restructuring of chain aggregates of titania nanoparticles in the gas phase // Aerosol Sci. Technol. — 1998. — V. 29. — P. 81–91.
  30. **Физические величины** / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоиздат, 1991.

*Поступила в редакцию 30/VI 2015 г.*

---