

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур
Российской академии наук (ОИВТ РАН)

На правах рукописи

Ходыко Егор Сергеевич

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА ПРОЦЕССЫ
ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ГОРЕНИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

Специальность 1.3.14
теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., проф. А.В. Еремин

Москва – 2026

Оглавление

Оглавление	2
Аббревиатуры, обозначения и сокращения	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ.....	20
1.1. Развитие исследований процессов горения	20
1.2. Развитие исследований процессов сажеобразования	27
1.3. Диметиловый эфир как ингибитор процессов сажеобразования	45
1.3.1. Свойства ДМЭ как топлива и его производство	45
1.3.2. Исследование влияния добавок ДМЭ на процессы сажеобразования	46
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	49
2.1. Описание экспериментальной установки «ПИОН»	49
2.2. Термопарный метод измерения температуры пламени	52
2.3. Метод лазерной экстинкции.....	58
2.3.1. Определение объемной доли сажевых частиц, формирующихся в пламени.....	58
2.3.2. Экспериментальная реализация метода ЛЭ	61
2.3.3. Определение оптических свойств сажевых частиц, формирующихся в пламени.....	62
2.4. Метод двумерной лазерно-индуцированной инкандесценции	65
2.4.1. Определение средних размеров и объемной доли сажевых частиц, формирующихся в пламени.....	65
2.4.2. Экспериментальная реализация метода 2D-ЛИИ	70
2.5. Метод отбора проб сажевых частиц на ПЭМ.....	74
2.6. Численное моделирование	76
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ДМЭ НА КИНЕТИКУ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ ЭТИЛЕНА	79
3.1. Температурные профили этилено-воздушного пламени.....	81

3.2.	Определение влияния добавок ДМЭ на объемную долю сажевых частиц в этилено-воздушном пламени методом ЛЭ	82
3.3.	Определение влияния добавок ДМЭ на объемную долю и средние размеры сажевых частиц в этилено-воздушном пламени методами 2D-ЛИИ и ПЭМ	87
3.4.	Определение влияния добавок ДМЭ на оптические свойства сажевых частиц в этилено-воздушном пламени методом ЛЭ	91
	<i>Выводы к главе 3</i>	94
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ДМЭ НА КИНЕТИКУ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ АЦЕТИЛЕНА.....		97
4.1.	Температурные профили ацетилено-воздушного пламени.....	97
4.2.	Определение влияния добавок ДМЭ на объемную долю сажевых частиц в ацетилено-воздушном пламени методом ЛЭ	99
4.3.	Определение влияния добавок ДМЭ на средние размеры сажевых частиц в ацетилено-воздушном пламени методом ПЭМ.....	101
4.4.	Определение влияния добавок ДМЭ на оптические свойства сажевых частиц в ацетилено-воздушном пламени методом ЛЭ	103
	<i>Выводы к главе 4</i>	104
	Основные обобщения полученных результатов.....	107
	ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ.....	111
	Публикации соискателя по теме диссертации.....	114
	Благодарности	115
	Список использованной литературы.....	116

Аббревиатуры, обозначения и сокращения

ДММ – диметоксиметан, $\text{CH}_2\text{OCH}_3\text{OCH}_2$;

ДМЭ – диметиловый эфир, CH_3OCH_3 ;

ЛИИ – лазерно-индуцированная инкандесценция;

ЛИФ – лазерно-индуцированная флюоресценция;

ЛЭ – лазерная экстинкция;

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

CFD – Computational Fluid Dynamics, вычислительная гидро(газо)динамика;

DA – Diels-Alder reaction, аббревиатура названия механизма, основанного на реакции Дильса-Альдера;

НАСА – Hydrogen Abstraction and Acetylene (or carbon) Addition, аббревиатура названия механизма, основанного на реакциях отделения водорода и присоединения ацетилена;

НАЕРА – Hydrogen Abstraction and Ethynyl Radical Addition, аббревиатура названия механизма, основанного на реакциях отделения водорода и присоединения этильного радикала;

НАВА – Hydrogen Abstraction and Vinyl Acetylene Addition, аббревиатура названия механизма, основанного на реакциях отделения водорода и присоединения винилацетилена;

МАС – Methyl Addition/Cyclization, аббревиатура названия механизма, основанного на реакциях присоединения метильного радикала и циклизации;

РАС – Phenyl Addition/Cyclization, аббревиатура названия механизма, основанного на реакциях присоединения фенильного радикала и циклизации;

RSR – Resonantly Stabilized Radicals, аббревиатура названия механизма, основанного на реакциях присоединения резонансно-стабилизированных радикалов.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

Несмотря на уже достигнутый значительный прогресс и масштабные продолжительные инвестиции в развитие альтернативных энергетических систем в последние годы, ископаемые топливные ресурсы, согласно ежегодным отчетам и обзорам международных энергетических агентств и аналитических ведомств [1–3], продолжают обеспечивать порядка 80% мирового энергетического спроса. На фоне рекордных темпов роста «зеленой» энергетики, разработки и внедрения возобновляемых источников энергии (ВИЭ), а также роста общего мирового спроса на энергию (порядка 2% ежегодно), в абсолютных цифрах потребление и добыча нефти, газа и угля так же продолжают увеличиваться. Уже сейчас наблюдается растущий разрыв между траекториями текущей мировой энергетической политики и целями Парижского соглашения – удержания роста глобальной средней температуры на уровне ниже 2 °C относительно доиндустриального периода (до 1850 – 1900 гг.) и достижения баланса между выбросами парниковых газов и их поглощением (также известного как «чистый ноль» или net-zero) во второй половине XXI века. Средняя температура на Земле уже поднялась примерно на 1,3 – 1,5 °C с тех пор, и сегодня, при самых оптимистичных прогнозах и сохранении текущих тенденций, повышение температуры к 2100 году составит еще 2,5 °C. Очевидно, невозможность отказа от ископаемых энергоресурсов сегодня делает понимание процессов их переработки и сжигания, критически важным для глобальной экономики и будущего человечества.

Полезное использование любых процессов горения и пиролиза в бытовой и промышленной деятельности человека неизбежно сопровождается образованием наноразмерных углеродных частиц, в своей широкой совокупности называемых «сажей». Сам процесс сажеобразования при горении – чаще всего нежелательное явление, связанное с эмиссией углеродных наночастиц, представляющих собой побочный продукт неполного сгорания или пиролиза углеводородов, как основного источника антропогенных аэрозолей, уменьшающих видимость в атмосфере [4] и

наносящих ущерб глобальному климату [5–8]. Сажа считается одним из основных факторов глобального потепления [9], а ряд работ свидетельствует о серьезном влиянии сажевых частиц в качестве ядер конденсации на образование облаков и конденсационных следов [10–12]. Как эффективный поглотитель света, сажа, отложившаяся на полярных льдах, вызывает их таяние [13,14] и, вероятно, является серьезной причиной потепления в Арктике [15].

Помимо этого, в научной литературе неоднократно отмечается, что эмиссия сажистых аэрозолей в атмосферу сопряжена с выраженным патогенным эффектом для популяционного здоровья [16–20]. Наибольшую опасность представляют высокодисперсные фракции с диаметром менее 2,5 мкм (т.н. “PM 2,5”), чьи размеры обеспечивают их глубокое проникновение в респираторную систему человека и ассоциированы с широким спектром бронхолегочных и кардиоваскулярных нарушений [21,22]. Согласно данным эпидемиологических обзоров, ежегодный глобальный показатель преждевременной смертности, связанной с ингаляционным воздействием мелкодисперсных взвешенных частиц, оценивается на уровне, превышающем 3 миллиона случаев [23].

Образование углеродных отложений в высокотемпературных окислительных средах также является фактором, лимитирующим ресурс и функциональную эффективность энергетического оборудования. Осаждение сажевых агломератов на распылителях топливных инжекторов провоцирует нарушения циклового воспламенения, преждевременное зажигание и пропуски тактов, что представляет собой серьезную инженерную проблему при проектировании современных бензиновых двигателей с прямым впрыском и искровым зажиганием [24]. В области авиационного и ракетного двигателестроения процесс сажеобразования, инициируемый эндотермическим пиролизом (коксованием) углеводородного топлива, выступает одним из ключевых барьеров на пути к практической реализации систем регенеративного охлаждения на борту [25].

Помимо аспектов нанесения вреда техносфере, экологии и здоровью человека, исследовательский интерес к саже подкрепляется также ее широкой востребованностью в промышленном секторе: в качестве компонентов

лакокрасочных материалов, пигментов, защитных покрытий, наполнителей резиновых смесей и модификаторов цементных композиций. Параллельно с этим, наноразмерные аллотропные формы углерода активно внедряются в электрохимические системы в роли катодных катализаторов при конструировании фотоэлектрических преобразователей и топливных элементов [26–28], а также служат прекурсорами при синтезе графена, фуллеренов и углеродных нанотрубок [29–31], находящихся широкое применение в областях биомедицины, фармакологии, микроэлектроники и аддитивного синтеза материалов с программируемыми физико-химическими свойствами.

Вся совокупность вышеперечисленных факторов экономического, экологического, медицинского и технологического характеров, связанных с эмиссией углеродного аэрозоля в процессах производства и работы энергетических установок, свидетельствует о том, что сегодня сажа является не просто нежелательным побочным продуктом неполного сгорания углеводородов, а опасным техногенным загрязнителем, производство которого в неконтролируемых условиях (кустарные печи, стихийные свалки, устаревшие заводы) наносит серьезный ущерб человечеству и всей биосфере и обосновывает необходимость в разработке методов мониторинга, контроля и подавления такого рода выбросов.

Для снижения выбросов сажи и загрязнения окружающей среды страны и регионы предпринимают ряд мер, включающий ужесточение стандартов качества топлива, совершенствование промышленного контроля выбросов и повышение эффективности работы сжигающего оборудования [32,33]. В попытках смягчить негативные последствия загрязнения исследователи в области горения рассматривают различные подходы к контролю сажеобразования, включая передовые технологии сжигания, такие как низкотемпературное горение (LTC – Low Temperature Combustion) [34], методы очистки или рециркуляции выхлопных газов, такие как дизельные окислительные катализаторы (DOC – Diesel Oxidation Catalyst) [35], дизельные сажевые фильтры (DPF – Diesel Particulate Filter) [36] и методы селективного каталитического восстановления (SCR – Selective Catalytic Reduction) [37], как правило применяемые в комбинациях. Следует отметить, что

помимо потенциально высокой стоимости, разработка новых технологий сгорания и модернизация аппаратного обеспечения обычно сопряжены с длительным временем разработки и внедрения и не всегда могут соответствовать все более строгим и быстро обновляемым нормам по выбросам. По сравнению с этим, всевозможные модификации сажеобразующей способности топлива с помощью саже-восстанавливающих и -улавливающих присадок и кислородосодержащих добавок – оксигенатов, представляются более жизнеспособным и экономически эффективным подходом на сегодняшний день.

Исторически в двигателях внутреннего сгорания широко применялись металлосодержащие топливные добавки, показав хороший эффект снижения выбросов твердых частиц, однако приводя к эмиссии других куда более вредных веществ и занижая ресурс работы двигателя [38]. В последние годы в качестве альтернативных двигательных топлив или добавок к ним растущий интерес вызывают различные кислородосодержащие вещества: низкомолекулярные спирты R-OH (метанол, этанол, изомеры пропанола и пр.), простые R-O-R (диметиловый, диэтиловый) и сложные R-C(=O)-O-R (этилацетат, метилформиат) эфиры и биодизели, карбонаты R-O-C(=O)-O-R (диметилкарбонат) и кетоны R-C(O)-R (циклопентанол). Достаточно большое количество исследований показало, что добавление кислородсодержащих добавок к традиционным топливам позволяет эффективно снизить выбросы сажи и внести положительный вклад в улучшение качества воздуха [39,40]. Таким образом, требуются дальнейшие исследования для определения оптимального соотношения и условий использования различных добавок с целью достижения максимальных экологических выгод и эффективности использования энергии. Следовательно, изучение влияния кислородсодержащих биотоплив играет решающую роль в решении проблем энерго-дефицита и загрязнения окружающей среды.

Наибольшая часть современных исследований сосредоточена главным образом на таких добавках, как метанол, этанол, диметиловый эфир, этилацетат ввиду их относительной простоты, изученности и отработанных технологий производства [41]. Одним из наиболее привлекающих внимание исследователей

оксигенатов является диметиловый эфир (ДМЭ) CH_3OCH_3 – простейший из эфиров, перспективное возобновляемое топливо, характеризующееся высоким содержанием кислорода (около 35% по массе) и отсутствием межуглеродных С-С связей в его составе [42], что обеспечивает его крайне низкую склонность к сажеобразованию.

Влияние добавок ДМЭ на кинетику горения в контексте образования сажевых частиц и их общепризнанных предшественников – полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), было широко исследовано в различных лабораторных условиях как экспериментальными, так и численными методами [43–49]. Результаты большинства современных исследований показывают, что добавки ДМЭ к углеводородным топливам в предварительно перемешанных пламенах приводят к значительному снижению концентраций ПАУ и, следовательно, самих сажевых частиц [43,46–49], что продиктовано уменьшением количества свободного углерода, доступного для формирования предшественников сажи и увеличением количества окисляющих радикалов (ОН и О) [43]. Однако ряд недавних исследований продемонстрировал немонотонность влияния добавок ДМЭ на процесс сажеобразования. Так, во многих работах было показано, что добавки небольшого количества ДМЭ (до ~15%) к этилено-воздушному предварительно перемешанному пламени демонстрируют обратную тенденцию к образованию ПАУ и увеличению объемной доли сажи, а дальнейшее увеличение добавки ДМЭ, наоборот, приводит к значительному снижению количества сажи [44,46,49–54].

Существующие различия в описании влияния на выход сажи в модельных этилено-воздушных пламенах малых добавок ДМЭ указывают на недостаточное понимание механизма этого процесса. Поскольку выводы исследователей основывались главным образом на результатах кинетического моделирования, эти различия могут быть связаны с отличиями в используемых кинетических механизмах окисления углеводородов с участием ДМЭ. Известно также, что кинетические механизмы сажеобразования, существующие в настоящее время, имеют много упрощений по сравнению с реальными физико-химическими

процессами, из-за чрезвычайной сложности последних (участие сотен веществ и тысяч элементарных реакций). Поэтому разрабатываемые механизмы сажеобразования нуждаются в валидации с использованием надежных экспериментальных данных.

Таким образом, для лучшего понимания механизмов влияния малых добавок ДМЭ на процессы сажеобразования при горении углеводородов требуются дополнительные исследования в стандартных сажевых пламенах, параметры которых неоднократно измерены различными исследовательскими группами и могут быть с легкостью воспроизведены.

Разработанность темы

В настоящее время большой интерес вызывают задачи оптимизации существующих энергетических установок и двигателей, основанных на процессах горения углеводородных топлив. В частности, рассматриваются различные варианты использования так называемых биотоплив (спирты, эфиры и т.д.), которые являются частично возобновляемыми в случае изготовления их путем переработки биомассы. Хотя теплотворная способность биотоплив существенно ниже традиционных углеводородных топлив, их применение может быть оправдано с точки зрения снижения эмиссии загрязняющих веществ. Одним из направлений современных исследований является изучение влияния различных добавок к традиционным углеводородам на процесс сажеобразования [55].

Кинетика горения диметилового эфира широко исследована в различных лабораторных условиях: в ударных трубах [56–58], проточных реакторах [59–61], реакторах струйного смешения [56,62,63] и в ламинарных диффузионных и предварительно перемешанных пламенах [64–66]. Исследования влияния добавки ДМЭ на механизмы образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и сажевых частиц проводились в различных пламенных условиях [44,51–53,67–70], и полученные к настоящему времени результаты показали, что добавление небольшого количества ДМЭ в диффузионные пламена увеличивает концентрацию ПАУ (предшественников конденсированной фазы) и сажевых

частиц, несмотря на то, что горение чистого ДМЭ производит намного меньшее количество сажи, чем горение чистого этилена [44,49,51–53]. Добавка ДМЭ к пламенам предварительно перемешанных газов, напротив, снижает образование ПАУ, и подавляет образование сажи [67–70]. При этом анализ химических реакций показал, что кислородосодержащие добавки к этилену подавляют образование ПАУ в основном за счет уменьшения количества свободного углерода, способного сформировать бензол – простейший и первый в цепочке образования сажи ароматический углеводород. Для пламени частично перемешанных газов добавка 10% ДМЭ к топливу приводила к небольшому снижению объемной фракции конденсированной фазы, которая продолжала уменьшаться с дальнейшим увеличением количества добавляемого ДМЭ. Кроме этого, наблюдалось снижение среднего размера сажевых частиц [53].

Результаты ранее проведенных исследований показывают, что влияния добавки ДМЭ к основному компоненту топливно-воздушной смеси на процессы сажеобразования отличаются (иногда противоположны) для разных типов пламен и соотношений горючее/окислитель. Помимо этого, современные кинетические механизмы процессов сажеобразования и, в частности горения и пиролиза перспективных кислородосодержащих топлив и их добавок, зачастую обладают неудовлетворительными предсказательными способностями, что вызывает необходимость в их валидации с использованием надежных экспериментальных данных.

Цели и задачи работы

Цель работы – исследование влияния добавок диметилового эфира на процессы сажеобразования при горении углеводородов.

Задачи работы:

1. Реализация комплексной экспериментальной инфраструктуры для регистрации и количественного определения эмиссии сажевых частиц, а также определения их оптических свойств в пламенном ламинарном реакторе предварительного смешения. Реализация экспериментальных методов

термопарного измерения температуры пламени, метода лазерной экстинкции (ЛЭ), метода двумерной лазерно-индуцированной инкандесценции (2D - ЛИИ) и метода отбора проб сажевых частиц для исследований на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ).

2. Экспериментальное исследование влияния добавок ДМЭ на процессы сажеобразования в этилено-воздушном пламени. Определение влияния добавок на температурный профиль пламени, объемный выход сажи, а также оптические свойства и размеры сажевых частиц.

3. Экспериментальное исследование влияния добавок ДМЭ на процессы сажеобразования в ацетилено-воздушном пламени. Определение влияния добавок на температурный профиль пламени, объемный выход сажи, а также оптические свойства и размеры сажевых частиц.

4. Проведение численного моделирования для оценки тепловых и кинетических эффектов влияния добавок ДМЭ на формирование ПАУ и сажевых частиц в условиях горения этилено-воздушных и ацетилено-воздушных смесей. Проведение численного анализа влияния добавок ДМЭ на количественный выход сажи и их распределения по размерам.

Научная новизна работы

При выполнении исследовательской работы по изучению влияния добавок ДМЭ на кинетику образования сажевых частиц при горении модельных углеводородов были получены следующие экспериментальные и расчетные результаты:

1. Впервые проведено комплексное исследование влияния добавок ДМЭ на кинетику процессов сажеобразования в этилено-воздушном и ацетилено-воздушном пламени с использованием широкого спектра как *in-situ* (ЛЭ, 2D-ЛИИ), так и *ex-situ* (ПЭМ) экспериментальных подходов, а также численного моделирования процессов образования и роста сажевых частиц в данных условиях.

2. Впервые экспериментально методом ЛЭ на разных длинах волн был определен объемный выход сажи в условиях разбавления богатых этилено-

воздушного и ацетилено-воздушного пламен различным количеством ДМЭ. Продемонстрирован немонотонный характер влияния добавок ДМЭ на кинетику сажеобразования в рассмотренных пламенах.

3. Метод ЛЭ в пламенных условиях впервые применен для определения оптических свойств сажевых частиц, формирующихся в пламени этилена и ацетилена с добавками диметилового эфира. Впервые было оценено влияние разбавления топлива ДМЭ на коэффициент дисперсии и оптическую ширину запрещенной зоны образующихся сажевых частиц.

4. Метод 2D-ЛИИ в пламенных условиях впервые применен для одновременного определения объемной доли и размеров формирующихся сажевых частиц. Показан ингибирующий эффект добавок ДМЭ на процесс сажеобразования.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в результате проведенной работы экспериментальные и расчетные данные по влиянию добавок ДМЭ на кинетику сажеобразования при горении таких легких и модельных углеводородов, как этилен и ацетилен, могут представлять теоретическую ценность с точки зрения развития кинетических моделей процессов сажеобразования, предварительной валидации и совершенствования разрабатываемых механизмов. Полученные данные по объемной доле, оптическим свойствам и распределениям по размерам сажевых частиц, формирующихся в процессах горения легких углеводородов могут быть использованы в практических приложениях для оптимизации производства технического углерода, а также для уточнения климатических моделей с целью мониторинга и прогнозирования антропогенных аэрозольных загрязнений атмосферы.

Методология и методы исследования

В качестве основного экспериментального стенда для исследований влияния добавок ДМЭ на кинетику образования сажевых частиц при горении

углеводородов использовалась экспериментальная установка «ПИОН» на базе стандартной плоской кинетической горелки типа МакКенна, расположенная в лаборатории № 19 «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН. Для исследования процессов сажеобразования в плоских ламинарных пламенах, а именно получения температурных профилей пламен, объемной доли выхода формирующихся в них сажевых частиц, их средних размеров и оптических свойств в зависимости от высоты пламени, применялись передовые методы оптической диагностики.

Измерение температурных профилей пламени в низкотемпературной области (300 – 900 К) производилось с помощью хромель-копелевых термопар типа «К», а в высокотемпературной области (900 – 1800 К) – с использованием платино-родиевых термопар типа «В» и реализацией методики быстрого введения сверхтонкой (~ 45 мкм) термопары в сажевое пламя.

Определения объемной доли конденсированных сажевых частиц, а также их оптических свойств: коэффициента дисперсии и оптической ширины запрещенной зоны, были реализованы методом лазерной экстинкции с использованием в качестве источника излучения диодных лазерных модулей с различными длинами волн генерации (405, 450, 520, 633, 780, 850 нм), а в качестве приемника излучения – фотодетектора, оснащенного узкополосными фильтрами с полушириной пропускания 10 нм.

Для экспериментального определения объемной доли и средних размеров сажевых частиц, формирующихся в исследованных пламенах, методом двумерной лазерно-индуцированной инкандесценции был использован наносекундный Nd:Yag-лазер (длина волны 1064 нм), луч которого с помощью оптической системы зеркал, линз, и диафрагм разворачивался в вертикальном направлении и заводился в центральное сечение пламени для облучения частиц сажи.

Двумерные изображения сигналов ЛИИ собирались с накоплением по 8 снимкам на матрицу высокоскоростной электронно-оптической камеры (время экспозиции кадра 10 нс) с использованием объектива, узкополосного фильтра на длине волны 450 нм и системы синхронизации лазера с камерой.

Помимо этого, для измерения средних размеров образующихся сажевых частиц был реализован метод отбора проб сажевых частиц из пламени на медные решетки (покрытие из микродырчатого углерода), помещаемые в пламя пневмоцилиндром (время экспозиции решетки в пламени 100 мс) для дальнейшего анализа с помощью просвечивающего электронного микроскопа «FEI Osiris», расположенного в Центре коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники» РАН.

Для численного моделирования процессов сажеобразования в исследуемых пламенных условиях были использованы программы OpenSMOKE++ [71] и Cantera [72] и кинетический механизм, описывающие горение простых углеводородов, спиртов и эфиров (в том числе ДМЭ) [58], объединенный с механизмом образования и роста сажевых частиц при горении обширного спектра углеводородов [73]. С использованием перечисленных экспериментальных и расчетных методов были исследованы влияния добавок ДМЭ на кинетику сажеобразования в модельных этилено-воздушном и ацетилено-воздушном пламенах.

Научные положения, выносимые на защиту

1. В этилено-воздушном пламени добавки до 15% ДМЭ не приводят к существенному снижению объёмной доли сажи, тогда как дальнейшее увеличение добавки до 30 – 60% вызывает резкое падение выхода сажи в 2 – 3 раза, а в ацетилено-воздушном пламени, напротив, даже малые добавки ДМЭ (5,8%) обладают заметным ингибирующим эффектом.
2. Подавление выхода сажи при замещении топлива на ДМЭ обусловлено преимущественно изменением химических путей образования первых ароматических колец, а не сдвигом температурных градиентов в этилено-воздушном и ацетилено-воздушном пламенах, являющимся вторичным эффектом добавок и влияющим лишь на временную задержку нуклеации, но не на конечную массу образующейся сажи.

3. В этилено-воздушном пламени добавки ДМЭ замедляют динамику роста частиц, приводя к сужению зоны их активного образования, существенно не влияя при этом на их конечные размеры, а в ацетилено-воздушном пламени добавки существенно снижают конечный средний размер частиц, выступая эффективным подавителем их поверхностного роста и коагуляции.
4. Добавки ДМЭ к топливно-воздушным смесям этилена и ацетилена приводят к замедлению процесса графитизации сажевых частиц, что отражается в увеличении их коэффициента дисперсии, ширины запрещённой зоны и снижении поглотительной способности в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра.

Степень достоверности результатов

Достоверность, обоснованность и надежность полученных в диссертационной работе результатов и выводов обусловлены комплексным применением средств современной экспериментальной диагностики и методов численного моделирования. Исследование проводилось в строгом соответствии с утвержденной экспериментальной методологией, что обеспечило воспроизводимость полученных результатов и их согласие с результатами численного моделирования. Справедливость вынесенных положений также обоснована их согласованностью с известными литературными данными, а теоретическая и практическая значимость работы была признана мировым научным сообществом, о чем свидетельствуют публикации в ведущих рецензируемых изданиях, а также положительные отзывы по итогам выступлений на отечественных и зарубежных конференциях.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в формулировке исследовательских задач, разработке плана экспериментальных и расчётных работ, непосредственном проведении измерений и численных вычислений, интерпретации экспериментальных и расчетных данных, а также в подготовке публикаций и

представления докладов о полученных результатах на всероссийских и международных конференциях в рамках темы диссертационной работы. Представленные в диссертации результаты и защищаемые положения получены автором лично или при его определяющем участии на всех этапах исследования.

Апробация результатов

Результаты по материалам диссертации прошли апробацию на следующих международных и российских научных конференциях:

1. The 4th International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments, Самара, Россия, 30 июня – 4 июля 2026 г.
2. XL Fortov International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 1-6 марта 2025 г.
3. XII Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения», Новосибирск, Россия, 11-14 ноября 2024 г.
4. The 3d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments, Самара, Россия, 2-6 июля 2024 г.
5. XXXVIII Fortov International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 1-6 марта 2023 г.
6. XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, Суздаль, Россия, 4-9 сентября, 2022 г.
7. The 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments, Самара, Россия, 12-16 июля, 2022 г.
8. XXXVII Fortov International Conference on Equations of State for Matter, Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 1-6 марта, 2022 г.
9. 15-ая Научная конференция отдела горения и взрыва ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия, 9-11 февраля 2022 г.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, из которых 5 статей опубликованы в журналах

из перечня ВАК РФ, 4 – в журналах, индексируемых в системах цитирования Scopus, 4 – в журналах, индексируемых в системах цитирования Web of Science (Список публикаций автора по материалам диссертации приведен в конце текста диссертации).

Соответствие специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

В соответствии с паспортом специальности 1.3.14, экспериментальные и расчетные исследования процессов формирования углеродных наночастиц при горении углеводородов, представленные в данной работе, соответствуют направлениям п.1 «Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах» и п.4 «Неоднородные аэродисперсные системы».

Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, 4 главы, заключение, список литературы (227 наименований). Работа изложена на 128 страницах машинного текста, содержит 35 рисунков и 4 таблицы.

В первой главе приведен литературный обзор работ по теме диссертации, отражающий современное состояние исследований процессов сажеобразования при горении углеводородных топлив, актуальные данные по использованию кислородосодержащих добавок в качестве ингибиторов выхода сажи, текущие результаты исследований влияния добавок ДМЭ на процесс формирования углеродных частиц в пламени, существующие экспериментальные и численные методы изучения рассматриваемых процессов.

Во второй главе приведено описание экспериментальной установки и использовавшихся методов диагностики эмиссии сажевых в пламенном реакторе: термопарного метода измерения температуры пламени, метода лазерной

экстинкции для определения объемной доли сажевых частиц в пламени и их оптической ширины запрещенной зоны, метода лазерно-индуцированной инкандесценции для определения объемной доли и размеров сажевых частиц в пламени, метода отбора проб сажевых частиц для анализа на ПЭМ.

В третьей главе изложены результаты экспериментального и численного исследования влияния добавок диметиловго эфира на процесс сажеобразования при горении этилено-воздушного предварительно перемешанного ламинарного пламени.

В четвертой главе изложены результаты экспериментального и численного исследования влияния добавок диметиловго эфира на процесс сажеобразования при горении ацетилено-воздушного предварительно перемешанного ламинарного пламени.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1. Развитие исследований процессов горения

Процессы горения сегодня играют огромную роль в жизнедеятельности человека. С одной стороны, эти процессы широко используются в различных отраслях современной жизни общества – от теплоэнергетики, двигателестроения, авиации, ракетной, химической, металлургической и пр. промышленности, до сфер организации бытовой деятельности человека – в области транспорта, устройствах систем энергообеспечения, отопления, утилизации отходов и т.п. С другой стороны, процессы горения и взрыва, в частности, тесно связаны с неконтролируемыми человеком природными явлениями и нередко являются виновниками или факторами риска катастрофических происшествий – лесных пожаров, взрывов нагревательных котлов, бойлеров, газопроводов, ядерных взрывов и т.д. Все это свидетельствует о необходимости изучения этих процессов, формирования научной базы для определения их характеристик, параметров и закономерностей с целью прогнозирования эффективности работы тепловых установок и разработки методов превентивной борьбы с их негативными последствиями.

История горения – это фактически история начала и развития жизни на Земле. Синтез органических веществ, без которых бы привычная нашему пониманию «жизнь» не состоялась, окислительно – восстановительные процессы, позволившие анаэробным организмам, представлявших около 2,45 млрд лет назад подавляющее большинство населения планеты, пережить т.н. «кислородную катастрофу», обеспечение живого энерго-производства в формах питания, синтеза солнечной энергии, аккумуляирования энергетических ресурсов и т.д. Все вышеупомянутые процессы, а также еще огромное количество других являются по своей сути в той или иной степени процессами горения.

История именно изучения человечеством процесса горения берет свое начало еще в каменном веке и тесно связана с историей фактически выживания человека в условиях окружающего мира. Доподлинно неизвестно, как именно протекал

процесс овладения огнем, но до наших дней дошли легенды и мифы многих народов мира того времени – Гефест греков, феникс древних римлян, бог Агни у индусов, жар-птица североамериканских индейцев – все они указывают на отношение древнего человека к огню как к элементу небесного происхождения. Вероятно, первым огнем, которым пользовался для своих нужд первобытный человек, был «огонь небесный», порожденный каким-либо стихийным явлением, будь то удар молнии, вулканическое извержение или лесной пожар.

Первые опыты в области изучения процессов горения были проведены еще порядка 600 тысяч лет назад и были посвящены не столько воспламенению, сколько процессу распространения огня. Если обратиться к греческой мифологии, «Огонь» принес людям Прометей, укравший его у Зевса, божества, повелевающего раскатами грома и молниями. Удивительно четко прослеживается один из вероятных путей этого «Огня» до рук человеческих – от удара молнии в одиноко стоящее дерево до первого «Прометея», чье любопытство пересилило страх перед разрушительной стихией, ткнувшего, к примеру, веткой в это неземное явление и унесшего с собой «Огонь богов».

Рассматривая японские мифы, мы обнаруживаем в них скорее трепет и страх перед огненной стихией. Согласно сказаниям, Мать-Земля Идзанами, дав жизнь различным божествам, в последнюю очередь родила бога огня Кагу-Зучи, который обжег ее после рождения и причинил ей сильные страдания, от которых Мать-Земля умерла. Быть может, в вечных легендах Востока содержится предостережение для всех нас.

Оглядываясь на прошлое, можно сказать, что главной заботой первых исследователей процессов горения было не допустить его угасания, чтобы пламя вечного божественного огня всегда «подкармливалось» и не опускалось ниже критического минимума, «умирая» и лишая человека небесных света, и тепла. Эта единственная забота по сохранению огня наших предков продолжалась еще многие годы с момента первого использования огня. Следующее открытие, имевшее скорее даже большее значение, – создание источника воспламенения собственноручно – произошло совсем недавно, всего лишь около 30 тысяч лет

назад. Как только человек повсеместно и с методичным упорством начал выполнять повторяющиеся операции по изготовлению инструментов (сверление, обтачивание, отпиливание, шлифование и т.п.) механическая энергия, которую он преобразовал в тепло, стала все чаще локально сосредотачиваться в очень небольшом объеме вещества, что приводило к повышению температуры и могло сынициировать поджог легковоспламеняемого материала. Таким образом, первый производитель инструментов сделал следующий крупный шаг на пути развития науки о горении, опередив одни из первых известных экспериментов графа Б.Т. Румфорда (1753 – 1814 гг.) 1798 года по фрикционному тепловыделению в процессе протачивания стволов стрелковых пушек [74].

Стоит понимать, что первоначальные участники научного сообщества, занимавшегося исследованием горения, были экспертами не только в этой области. Они также являлись первыми инженерами по отоплению и освещению, поварами, металлургами и химиками. Деление на ученых-фундаменталистов и практиков-технологов в области исследования процессов горения началось только после того, как человечество обрело гораздо больше досуга и богатства – после появления алхимии и возрождения науки в виде натурфилософии.

С тех пор как первобытные люди научились использовать огонь для обогрева и приготовления пищи, горение стало носить не только разрушительный характер, но приобрело созидательные функции, такие как освещение, обогрев, металлургия, а в дальнейшем и производство электроэнергии, работа первых паровых двигателей теплоходов, автомобилей и других транспортных средств. В результате начали появляться новые отрасли экономики и человеческого хозяйства: поиск, изучение и разведка новых месторождений полезных ископаемых, горнодобывающее ремесло, металлургия, строительство дорог и мостов, в том числе с использованием взрывных технологий, создание плотин, водохранилищ и озер, мирное освоение космоса и разработка методов производства новых веществ и конструкционных материалов. Все эти события полностью изменили отношения человечества с процессами горения и потребовали детального и тщательного изучения их механизмов и характерных особенностей. Так начинает

формироваться наука о горении и взрыве, которая должна была объяснить причины возникновения, развития и прекращения горения.

Чтобы полезно использовать все те блага, что дают процессы горения, человеку необходимо непосредственно что-то сжигать. Заключение само в себе понятно и незатейливо, но задача поиска наиболее энергоемкого, легко транспортируемого, накапливаемого и экономически рентабельного топлива и по сей день является одной из приоритетных в теплоэнергетике. Вскоре после начала активного применения горения, человеку стали заметны некоторые закономерности в процессах сжигания различных типов топлив, особенно важным из которых становится наблюдение о высоком энерговыходе при горении углеродосодержащих веществ.

Углерод в формах древесины, угля, органических тканей, сажи и копоти известен человечеству с незапамятных времён. Еще около тех же 500-600 тысяч лет назад, научившись обращаться с огнем, наши предки постоянно сталкивались с этими веществами. Неудивительно, что именно горение углеродосодержащих веществ стало одним из первых химических процессов, которые заинтересовали людей.

С целью объяснения природы и механизмов процессов горения углеродосодержащих топлив, человек начинает строить первые теории о горении. В учениях философов еще Ионийского этапа развития науки (VII-V вв. до н.э.) огонь обычно упоминается как один из фундаментальных элементов. Поскольку наблюдалось постепенное «исчезновение» сгораемого объекта, горение рассматривалось как процесс разложения вещества, и поэтому углерод (уголь, древесина и т.д.) не считался элементом, как мы привыкли сегодня. Элементом являлся именно огонь – явление, по наблюдениям всегда сопровождавшее горение.

На границе XVII–XVIII вв. в связи с развитием металлургии возникла теория существования ответственного за горючесть веществ флюида – *terra pinguis* (с лат. – «жирная земля»), предложенная И.И. Бехером (1635 – 1682 гг.) в 1667 г. [75] и подробнее разработанная и развитая впоследствии Г.Э. Шталем (1659 – 1734 гг.) в 1703 г. до хорошо известной сегодня теории *флогистона* (от греч. φλογιστός ,

«горючий, воспламеняемый») [75]. В соответствии с этой теорией, каждое тело по природе содержит в себе особое элементарное вещество – невесомый и невидимый флюид, «флогистон», который испаряется в процессе горения. Поскольку при сжигании большого количества угля остаётся лишь небольшое количество золы, флогистики считали уголь почти чистым флогистоном. Этим и объясняли, в частности, «флогистирующее» свойство угля, то есть его способность к восстановлению металлов из известей и руд. Более поздние флогистики, такие как Р.А. Реомюр (1683 – 1757 гг.), начали предполагать, что именно уголь (углерод) является элементарным веществом. Однако «чистый уголь» был впервые признан А.Л. Лавуазье (1743 – 1794 гг.), исследовавшим протекание процессов горения угля и других углеродосодержащих веществ в воздухе и кислороде [76].

Русский учёный М.В. Ломоносов (1711 – 1765 гг.) первым опроверг теорию флогистона. Он провёл множество экспериментов с прокаливанием свинца и олова в открытых и закрытых сосудах, в процессе которых производилось взвешивание вещества до и после прокаливания. Ломоносов заметил, что, хотя на металле образуется окалина, общий вес закрытого сосуда с металлом остаётся неизменным. Ломоносов доказал, что флогистон не проходит через стеклянную стенку закрытого сосуда, а окалина формируется из-за взаимодействия металла с воздухом (кислородом, содержащемся в нем), находящимся в сосуде. Благодаря этим экспериментам учёный не только приблизился к пониманию сути процесса горения, но и установил один из важнейших принципов как тогдашней, так и современной химии – закон сохранения массы вещества (1756 г.). Позднее, в 1773 году, Лавуазье повторил эксперименты Ломоносова, обнаружив по соотношениям масс, что с металлом соединяется лишь только некоторая часть воздуха, причём эта часть составляет примерно 20% от общего объёма, что соответствует действительному содержанию кислорода в воздухе – около 20,95%.

В 20 веке построенные на основе науки о горении технологии стали быстро развиваться благодаря активной разработке жидкостных ракетных двигателей и развитию ракетостроения в целом. основополагающий и безусловно ценнейший вклад в науку о горении был внесен академиком Н.Н. Семеновым, который получил

Нобелевскую премию по физике за открытие цепных разветвленных реакций, играющих определяющую роль в процессах горения и взрыва. Начиная с того времени знания о горении продвинулись очень глубоко и послужили основой для создания различных способов осуществления технических и технологических процессов сжигания топлива в разнообразных целях, главным образом, для производства энергии.

Как сложилось исторически, энергия, ее производство, хранение, трансформация и транспортировка являются одними из наиболее важных факторов, влияющих на технологический прогресс и эволюцию современного человеческого общества в целом. Они и в настоящее время играют жизненно важную роль в росте экономики и промышленного производства. Ожидание взрывного роста численности населения, которое при сегодняшних 8,17 миллиардах человек к 2030 году может достичь 8,5 миллиардов, а к 2050 – до 9,7 миллиардов [77], вызывает серьезные опасения в отношении будущей энергетической стратегии, включающей растущее потребление природных ресурсов, увеличение объема перевозок людей и промышленных товаров, а также увеличение количества промышленных и бытовых отходов деятельности человека. Все эти требования указывают на одну конечную потребность – энергоснабжение.

Сегодня, несмотря на повсеместное обсуждение множества альтернативных вариантов производства электроэнергии, таких как ядерная, солнечная, ветровая энергетики и т.д., большую часть мирового процесса производства энергии обеспечивает именно сжигание ископаемых видов топлива и их производных [1–3].

Помимо вопросов высокого спроса на производство энергии, одними из приоритетных задач сегодняшнего дня становятся мониторинг и анализ загрязняющих веществ в атмосфере, разработка методов снижения эмиссии сопутствующих аэрозолей и повышения эффективности и «чистоты» работы теплоэнергетических установок, центральным процессом которых является горение.

В обозримой перспективе нефтегазовое сырье продолжит доминировать в качестве энергоносителя, поэтому совершенствование методик сжигания для снижения эмиссии токсичных и загрязняющих компонентов (оксиды углерода и азота, твердые частицы и др.) в двигателях внутреннего сгорания, газотурбинных установках и теплоэнергетике не теряет своей значимости. Наряду с этим, сажевые частицы выступают основным агентом конверсии тепловой энергии пламени в электромагнитное излучение: данное свойство, утратившее бытовое значение, сохраняет технологическую востребованность (например, в стекловарении). Технический углерод представляет собой крупнотоннажный продукт химической промышленности (мировой выпуск >6 млн т/год), применяемый в качестве функционального наполнителя для модификации механических, электрических и оптических свойств материалов – эластомеров, лакокрасочных покрытий, сухих электрохимических систем. Около 90% мирового объема производства технического углерода потребляют шинная и резинотехническая промышленности.

Таким образом, исследование механизмов сажеобразования сегодня является фундаментальной научной задачей, решение которой улучшит понимание особенностей протекания процессов горения в широком смысле и обеспечит создание надежных и подробных количественных моделей богатых углеводородами пламен и процессов неполного окисления. Это позволит снизить издержки при проектировании энергоустановок и реакторов пиролиза, сократить себестоимость целевых продуктов и уменьшить техногенную нагрузку на биосферу.

1.2. Развитие исследований процессов сажеобразования

Наука о горении связана с пониманием физических и химических процессов, происходящих в пламени, и представляла интерес для многих великих ученых как прошлого, так и современности. Нельзя не вспомнить слова Майкла Фарадея (1791 – 1867 гг.), написанные им в своем знаменитом цикле публичных лекций о химической истории свечи – трактате «История свечки» [78]:

“Нет такого закона, согласно которому управлялась бы какая-либо часть этой Вселенной, который не вступал бы в действие и не затрагивался бы в этих явлениях. Нет лучшей, более открытой двери, через которую вы можете войти в изучение натурфилософии, чем рассмотрение физических явлений, связанных со свечой”.

Начиная именно с этой работы, более 150 лет назад впервые ставится задача изучения механизма образования сажи как научная проблема.

Изучение пламени действительно открыло многие двери, позволив достичь беспрецедентного понимания химической кинетики и физических процессов образования сажевых наночастиц в процессе горения. С тех пор достигнуто огромное продвижение в рассмотрении газофазных реакций горения и пиролиза углеводородов. В последнее время экспериментальные и вычислительные методы в области науки о горении позволили заглянуть глубже в суть этих процессов и получить представление о самых ранних механизмах образования углеродсодержащих частиц в пламени, о чем свидетельствует множество подробных обзоров свойств и механизмов образования сажи, написанных за последние два десятилетия, важнейшими из которых являются:

- 2000 г. – Рихтер и Говард, [79]. Общая схема образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и последовательный рост ПАУ в результате реакций со стабильными и радикальными веществами, включая ароматические соединения с одним кольцом и ацетилен, с последующим

образованием зародышей или мелких углеродных частиц, дальнейшим ростом сажи путем коагуляции и притока массы частиц из газовой фазы, а также карбонизацией сажи;

- 2002 г. – Френклах, [80]. Химико-физические пути образования ПАУ и сажи в углеводородном пламени. Основные элементы современного понимания этих явлений, разъяснение концепций, лежащих в основе актуальных техник изучения;
- 2006 г. – Макеналли и др., [81]. Образование сажи в камерах сгорания, разложение топлива и последующее образование ПАУ с одним-тремя бензольными кольцами. Метан, этилен и ацетилен как модельные топлива перед изучением более крупных и сложных углеводородов, которые составляют все виды жидкого топлива для сжигания;
- 2009 г. – Бокхорн и др., [82]. Образование малых углеродных наночастиц (УН), вклад сажи в состав атмосферных частиц, оказывающих неблагоприятное воздействие на здоровье, ее вклад в теплопередачу в печах и камерах сгорания, в образование дыма, который препятствует эвакуации из зданий во время пожаров и влияет на климат;
- 2009 г. – Д'Анна, [83]. Образование углеродсодержащих наночастиц при сжигании жидких и газообразных топлив. Свойства наночастиц, образованных в лабораторных условиях ламинарного, предварительно перемешанного и диффузионного пламени, методы отбора проб и обнаружения этих частиц, их химико-физические свойства и морфология. Содержание наночастиц в выхлопных газах практических систем сжигания, таких как двигатели и промышленные горелки. Зависимость роста ароматических соединений и химическая природа частиц от температуры и распределения концентраций радикалов в пламени;
- 2009 г. – Хансен и др., [84]. Молекулярно-лучевая масс-спектрометрия предварительно смешанного ламинарного плоского пламени низкого давления с отбором проб пламени. Важнейшие аспекты экспериментального подхода отбора проб с помощью зонда, различные процессы ионизации и процедуры

разделения массы. Исследования химии горения пламени углеводородов и оксигенатов. Особенности различных промежуточных продуктов сгорания: резонансно стабилизированные радикалы и промежуточные продукты с закрытой оболочкой. Молекулярно-лучевые масс-спектрометрические исследования путей реакций в пламенах спиртов, простых и сложных эфиров;

- 2010 г. – Ли и Фей Ци, [85]. Применение синхротронной вакуумно-ультрафиолетовой фотоионизационной масс-спектрометрии в различных областях исследований химии горения: в пламенах предварительного смешения, при пиролизе в проточных реакторах, диффузионном пламени с сонаправленными потоками топлива и окислителя, при каталитическом окислении, при плазменной диагностике и анализе ПАУ и сажи;
- 2011 г. – Ванг, [86]. Текущее состояние знаний о фундаментальных процессах осаждения, включая химию предшественников сажи, образование зародышей частиц и увеличение массы и размера. Предположения о роли определенных ароматических радикалов, образующихся в результате образования локализованных π -электронных структур, в зарождении частиц и последующем росте их массы. Предложения по синтезу функциональных наноматериалов в пламени для использования в экологически чистых и возобновляемых источниках энергии, в частности, рассмотрены синтезированные в пламени тонкие пленки нанокристаллического диоксида титана для разработки передовых, но недорогих тонкопленочных солнечных элементов и химических датчиков для обнаружения газообразных загрязнителей воздуха.
- 2013 г. – Десгру и др., [87]. Оптические методы детекции ПАУ и сажи в условиях турбулентного пламени. Достижения в области оптической диагностики сажи и ее прекурсоров: спектроскопия ПАУ в пламени, новые подходы к определению структуры и состава зарождающейся сажи, а также новейшие усовершенствования в области обнаружения и количественной оценки частиц сажи. Сверхзвуковое расширение образцов, извлеченных из пламени в сочетании с лазерно-индуцированной флуоресценцией (ЛИФ);

- 2013 г. – Фэй Ци, [88]. Применение синхротронной ВУФ фотоионизационной масс-спектрометрии в фундаментальных исследованиях химии горения. Использование метода в проточных реакторах для исследования кинетики элементарных реакций. Изучение пиролиза в проточных реакторах и окисления в реакторах со струйным смешением. Изучение пространственной эволюции концентраций компонентов в предварительно смешанном и диффузионном пламени. Распределение продуктов и анализ формирования ПАУ при пиролизе биомассы;
- 2014 г. – Ниснер, [89]. Характеристики наночастиц сажи, образующихся в разных типах двигателей. Фотонная эмиссия и, в частности, рамановская спектроскопия комбинированного рассеяния как методы исследования нанокристалличности сажевых структур. Использование метода термоэлектронной эмиссии для подсчета количества заряженных частиц;
- 2017 г. – Михельсен, [90]. Диагностические инструменты, доступные для проведения химического анализа состава сажи, образующейся в процессе горения, и описываются результаты исследования процессов образования, роста и окисления сажи *in situ* методами диагностики;
- 2019 г. – Ванг и Чунг, [91]. Всесторонний обзор исследований различных аспектов образования сажи с использованием противоточных пламенных реакторов. Экспериментальные методы измерения свойств сажи. Параметрические исследования влияния молекулярной структуры топлива, присадок к топливу, частичного предварительного смешения, давления, температуры, стехиометрии смеси и времени экспозиции на образование сажи в противоточном пламени;
- 2019 г. – Хейнс, [92]. Проанализированы возможности и проблемы исследований, направленных на получение новых ценных химических веществ. Процессы прямого сжигания: производство ацетилена, частичное окисление метана, процесс Клауса для производства серы и синтез наноуглеродов и неорганических материалов. Циклические химические процессы, использование оксида металла в качестве переносчика кислорода при циклических реакциях

окисления-восстановления. Рассматривается состояние детального кинетического моделирования каталитического процесса;

- 2020 г. – Френклах и Мебель, [93]. Обзор существующих механизмов сажеобразования, подробное рассмотрение этапа нуклеации. Критический обзор предыдущих предложений, анализ факторов, способствующих созданию значимого потока нуклеации сажевых частиц. Предложение нового механизма образования димера при столкновении ароматической молекулы и ароматического радикала. Соответствие предложенной модели известным аспектам наноструктуры частиц сажи.
- 2020 г. – Михельсен и др., [94]. Глоссарий и обзор терминологии, используемой для описания химических и физических процессов, связанных с образованием и эволюцией сажи. Список определений и терминов, примеры их использования в прошлом. Несоответствия в использовании терминологии.
- 2021 г. – Ванг, Гю и др., [95]. Обзор и обобщение результатов исследований влияния добавок водорода, диоксида углерода и паров воды на процессы сажеобразования в углеводородных пламенах различных конфигураций. Проанализированы пути влияния добавок на образование колец ПАУ и их последующего роста.
- 2022 г. Сю, Ванг и др., [96]. Обобщение данных лабораторных исследований влияния кислородосодержащих добавок к углеводородным топливам на процесс сажеобразования. Проанализированы также собственные склонности различных оксигенатов (спиртов, эфиров, сложных эфиров и биодизеля) к сажеобразованию при горении. Представлен обзор современных представлений о механизмах сажеобразования и зависимости морфологии сажевых частиц от типа топлива и добавок к нему.
- 2022 г. – Мартин, Саламанка и др., [97]. Обзор экспериментальных данных по переходу процесса сажеобразования из газофазных молекулярных реакций к конденсированным углеродосодержащим наночастицам. Анализ и учет влияний как физических, так и химических путей зарождения сажевых частиц.

- 2023 г. – Карбоне, Кгисон и др., [98]. Анализ современной актуальности исследований сажеобразования в ближайшие несколько десятилетий. Перспективы экспериментальных исследований сажи с упором на ранние этапы образования – нуклеацию. Обзор современных экспериментальных методик для фундаментальных исследований процесса в ламинарных пламенах.
- 2024 г. – Жанг, Хю и др., [99]. Обзор влияния кислородсодержащих топливных добавок на выход сажи в процессах горения и пиролиза углеводородов. Обобщены роли и рекомендации к внедрению систем последующей обработки и фильтрации отработавших газов.
- 2025 г. – Ян, Лю и др., [100]. Систематизация основных механизмов сажеобразования в углеводородных пламенах. Рассмотрен и обобщен прогресс в экспериментальных исследованиях сажеобразования при горении легких (C1 – C4) углеводородов. Анализ влияния структуры пламени и характера его смешения на образование сажи.

Однако, авторы научных трудов на эту тему с сожалением констатируют, что физико-химический механизм этого явления до сих пор изучен не полностью, а механизмы самых ранних этапов образования углеродсодержащих частиц в пламени углеводородов до сих пор остаются предметом дискуссий и нерешенной проблемой в данной области.

Впервые проблема конкретного описания начальных этапов образования сажи была поставлена Палмером и Куллисом в 1965 году [101]:

“Основной прорыв в понимании образования углерода будет достигнут, когда станет возможным, по крайней мере, в одном случае, объяснить весь процесс нуклеации и роста углерода на основе фундаментального знания скоростей реакций и механизмов”.

Научные достижения в этой сфере с тех пор позволили частично решить эту проблему – сегодня существуют довольно точные модели для конкретных задач. Однако сегодня, во многом из-за слабого понимания процессов образования частиц

при горении, т.е. процессов перехода газо-фазных реакций в процессы нуклеации и поверхностного роста конденсированной фазы, предсказательная способность современных моделей по-прежнему демонстрирует невысокий уровень. Поэтому фундаментальное понимание механизма (или механизмов) образования наночастиц сажи имеет решающее значение для разработки более предсказательных моделей для контроля или устранения углеродсодержащих частиц из устройств сгорания.

За последние десятилетия было опубликовано множество развернутых обзорных работ, собирающих вместе актуальные представления о механизмах формирования и кинетике образования сажевых частиц при горении [79,86,90,102]. Все работы свидетельствуют о достигнутом консенсусе на счет путей образования первого ароматического кольца – молекулы бензола C_6H_6 (его радикала – фенила), являющегося важнейшим «строительным блоком» для роста больших ПАУ, и формирование которого является важнейшим этапом в процессах образования углеродных нано-частиц. На основе экспериментальных и расчетных исследований было предложено множество механизмов его образования в процессах горения и пиролиза углеводородов [103–108].

Наиболее известными, изученными и вероятными реакциями, ответственными за формирование первого бензольного кольца в составе ПАУ, являются:

- реакция винильного радикала $C_2H_3^*$ с 1,3-бутадиеном 1,3- C_4H_6 и последующим отщеплением водорода [103]:



- реакция двухатомного углерода C_2 с 1,3-бутадиеном 1,3- C_4H_6 [109]:



- реакция 1,3-бутадиенильного радикала 1,3- $C_4H_5^*$ с ацетиленом C_2H_2 и последующим отщеплением водорода [105]:

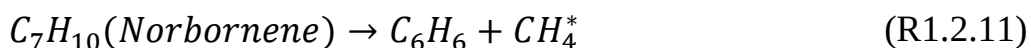




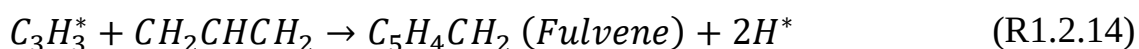
- реакции ионизации между формильным катионом HCO^+ и ацетиленом C_2H_2 [108]:



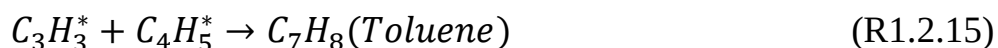
- реакция этилена C_2H_4 с циклопентадиеном C_5H_6 [106]:



- реакция рекомбинации пропаргильных радикалов $C_3H_3^*$ или их реакции с аллильными радикалами $C_3H_4^*$ [107]:



- реакция пропаргильного радикала $C_3H_3^*$ с радикалом 1,3-бутадиенила $1,3-C_4H_5^*$ [104]:



- реакция между 1,3-бутадиеном $1,3-C_4H_6$ с этинилом C_2H^* [108]:



После образования первого ароматического кольца, такого как бензол или фенильный радикал, дальнейший рост полициклических ароматических структур происходит посредством ряда сложных механизмов, которые зависят от вида источника свободного углерода и конкретных условий окружающей среды, таких как температура и давление[102].

Наиболее классическим и широко изученным механизмом является механизм НАСА (Hydrogen Abstraction and Acetylene (or Carbene) Addition), первоначально предложенный Фрэнклахом в 1984 г. как схема образования пирена $C_{16}H_{10}$ и цикlopenta(cd)пирена $C_{18}H_{10}$ из бензола C_6H_6 при горении легких C_2

углеводородов: этилена C_2H_4 , этана C_2H_6 и ацетилена C_2H_2 [105]. Схематическое изображение механизма представлено на рисунке 1.2.1.

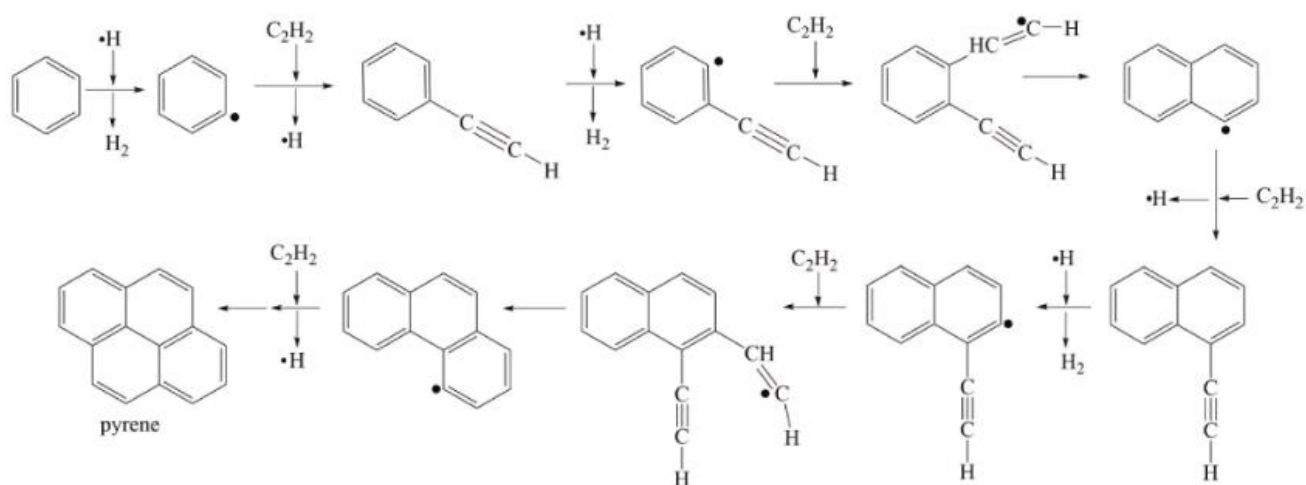


Рисунок 1.2.1 – Схематическое изображение механизма НАСА [102].

Этот механизм представляет собой двухстадийный циклический процесс, включающий последовательную активацию ароматической молекулы отщеплением атома водорода с последующим присоединением молекулы ацетилена C_2H_2 к образовавшемуся радикальному центру. Механизм и сегодня является центральной темой в исследованиях роста ПАУ, поскольку он эффективно описывает образование бензоидных ароматических структур и хорошо описывает дальнейший поверхностный рост сажевых частиц в твердой фазе присоединением ацетилена [110–112], а ввиду того, что ацетилен практически всегда является продуктом реакций горения и пиролиза различных углеводородных топлив, каналы роста по механизму НАСА являются широко распространенными [113,114]. К недостаткам механизма можно отнести низкие скорости обратных реакций, а также невысокие энергетические барьеры в реакциях присоединения ацетилена ($\sim 8 - 30$ кДж/моль в сравнении с $\sim 8 - 20$ кДж/моль для реакций сворачивания ароматического кольца), что приводит к безостановочному росту ПАУ[111,115,116]. Согласно некоторым экспериментальным данным, предсказания концентраций ПАУ на основе одного лишь механизма НАСА зачастую оказываются заниженными, что указывает на его относительно

медленный характер по сравнению с другими, более быстрыми путями образования ПАУ [102,117].

Близким, но менее вероятным конкурентом НАСА является механизм Биттнера-Ховарда (Bittner-Howard, 1981 г.) [118], который также основан на присоединении ацетилена, но предполагает присоединение второй молекулы C_2H_2 к первой с образованием цепи C_4H_4 и дальнейшее замыкание дополнительного кольца. Схема пути реакции данного механизма изображена на рисунке 1.2.2.

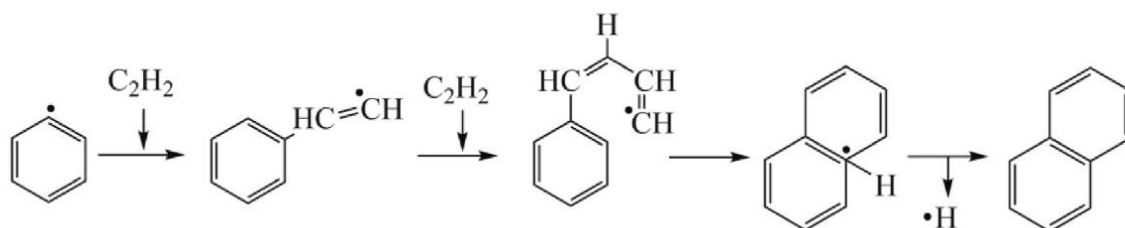


Рисунок 1.2.2 – Схема пути реакции механизма Биттнера-Ховарда [102].

Исследования [119] показали, что этот путь сильно ограничен из-за малой вероятности существования необходимых нестабильных радикалов $C_8H_7^*$ при пламенных температурах.

Альтернативой НАСА является механизм DA (Diels-Alder) Дильса-Альдера [120], который, как было предложено [121], может служить основным путем роста ПАУ, особенно для замыкания боковых, т.н. «бухтовых» («bay») областей растущих ПАУ и образования компактных пери-конденсированных структур. Схематическое изображение пути образования бензо(а)пирена по механизму представлено на рисунке 1.2.3.

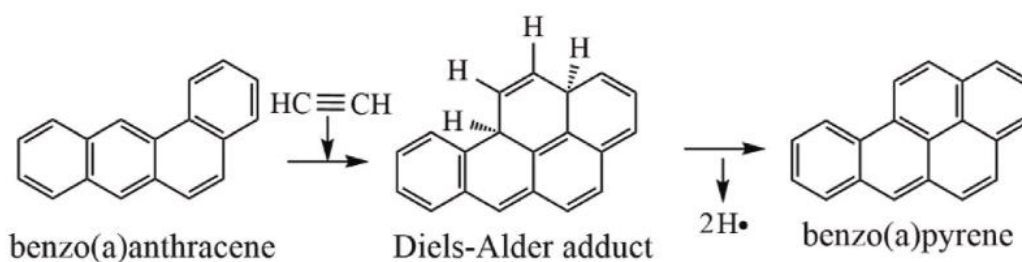


Рисунок 1.2.3 – Схема пути реакции механизма DA [102].

Как только образуются наиболее конденсированные ПАУ со всеми замкнутыми «бухтами», рост более крупных частиц может продолжаться с помощью механизмов коагуляции. Таким образом, механизм DA может рассматриваться как жизнеспособный путь в дополнение к НАСА. Однако, теоретические исследования показывают, что механизм DA не может конкурировать с НАСА из-за значительно более высоких энергетических барьеров и низких скоростей реакции [122].

Часть механизмов роста ПАУ связана с присоединением винилацетилена C_4H_4 , основным и широко распространенным представителем которой является механизм HAVA (Hydrogen Abstraction Vinyl Acetylene Addition) [123]. Особенность механизма заключается в том, что винилацетилен является распространенным интермедиатом в пламенах различного типа [124,125], а его использование позволяет образовать новое бензольное кольцо всего за два этапа: присоединение C_4H_4 к радикалу ПАУ и последующая циклизация [126,127]. Схема пути реакции образования фенантрена из нафталина по механизму HAVA представлена на рисунке 1.2.4.

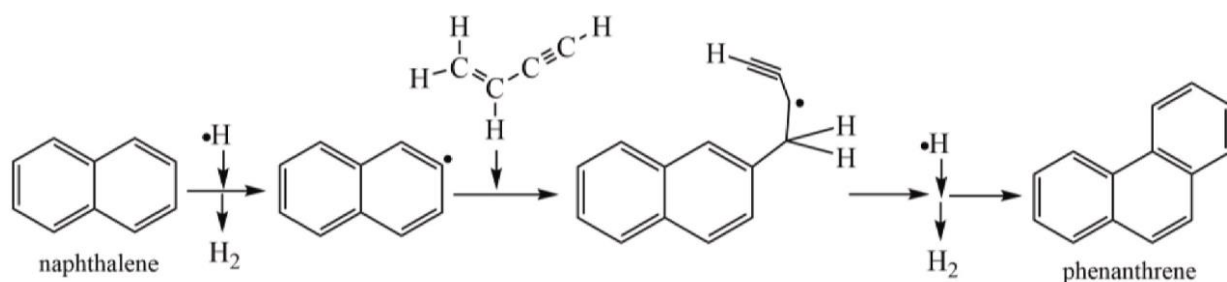


Рисунок 1.2.4 – Схема пути реакции образования фенантрена из нафталина по механизму HAVA [102].

Преимущество механизма HAVA заключается в том, что для завершения построения кольца не требуется дополнительного источника углерода. Этот механизм играет ключевую роль в образовании таких ПАУ, как 2-колечный нафталин $C_{10}H_8$ и 3-колечные антрацен и фенантрен $C_{14}H_{10}$ [125,128], а также играет ключевую роль в образовании крупных ПАУ, структурно состоящих из 5-

ти-членного углеродного кольца, окруженного бензольными кольцами (к примеру, флуорантен $C_{16}H_{10}$ или кораннулен $C_{20}H_{10}$) [126].

Также стоит отметить механизм МАС (Methyl Addition Cyclization), основанный на присоединении метильных радикалов CH_3^* [129]. В этом процессе последовательное присоединение двух или трех радикалов приводит к образованию этильной или пропильной цепи на ароматическом ядре, которая затем циклизуется с образованием нового ароматического кольца. Схема образования такой этильной цепи представлена на рисунке 1.2.5.

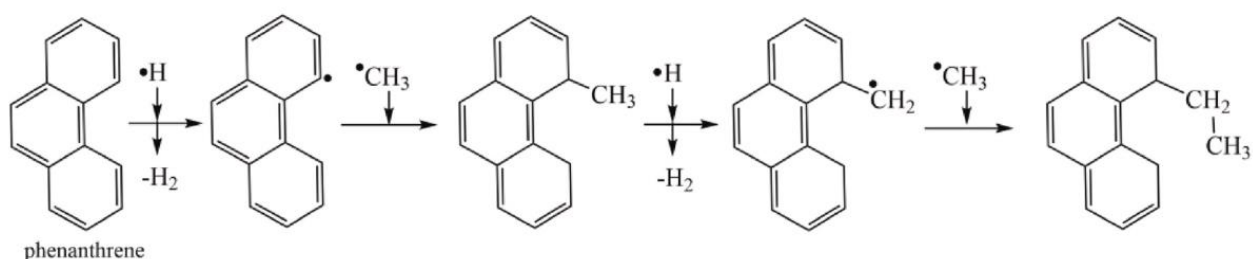


Рисунок 1.2.5 – Схема образования этильной цепи по механизму МАС [102].

Важной особенностью МАС является его способность превращать пятичленные циклы в шестичленные бензоидные кольца, т.е. предложены важные пути образования $C_{10}H_8$ из C_9H_8 и $C_{12}H_{10}$ из $C_{13}H_{10}$ [130]. Несмотря на распространенность метильных радикалов в пламенах, исследования показывают, что МАС, как правило, не конкурентоспособен с НАСА из-за более высокой скорости присоединения ацетилена к радикальным группам [131].

Особое место занимают механизмы с участием резонансно-стабилизированных радикалов (RSR), таких как пропаргил $C_3H_3^*$ [107,132,133], циклопентадиенил $C_5H_5^*$ [134–136] и инденил $C_9H_7^*$ [137–139]. Эти радикалы, обладающие высокой стабильностью при пламенных температурах, могут накапливаться в высоких концентрациях и участвовать в реакциях рекомбинации радикал-радикал и радикал-нейтральная частица [132]. Например, рекомбинация пропаргильных радикалов $C_3H_3^*$ является важным путем образования бензола [107,140].

Наконец, существуют и другие пути образования и роста ПАУ в ходе реакций с радикалами. Механизм РАС (Phenyl Addition Cyclization), при котором фенильный радикал $C_6H_5^*$ присоединяется к ароматической молекуле с последующей дегидроциклизацией [110], эффективный в условиях высоких концентраций фенила, и приводящий к образованию несимметричных структур с множеством мест для дальнейшего срачивания, что обеспечивает бесконечный рост полиароматики [141]. Механизм НАЕРА (Hydrogen Abstraction Ethynyl Radical Addition), включающий присоединение этинильного радикала C_2H^* , который, подобно НАСА, может приводить к образованию крупных ПАУ, например, бензо[а]пирена $C_{20}H_{12}$ из хризена $C_{18}H_{12}$ [116]. Также был предложен механизм НАВА* (Hydrogen Abstraction Vinyl Radical Addition), в котором участвует винильный радикал $C_2H_3^*$, и который, как было показано, особенно эффективен для образования цикlopента-конденсированных ПАУ, таких как флуорантен $C_{16}H_{10}$, при температурах до ~ 1300 К [126].

В попытках разработать действительно предсказательные модели образования и роста ПАУ, а затем и углеродных наночастиц, силы научных групп сосредоточены на разработке более детальных моделей. Кинетические механизмы сегодня могут автоматически собираться для многих классов реакций в химии горения с помощью, например, RMG (Reaction Mechanism Generator – генератора механизмов реакций [142]), а отдельные механизмы роста ПАУ сегодня позволяют моделировать рост более крупных ПАУ (вплоть до 7-ми-колечного коронена $C_{24}H_{12}$) [117,143]. Для ПАУ такого размера кинетическое моделирование методами Монте-Карло позволяет моделировать образование искривленных ароматических соединений [144–148], а также параметры их кривизны и характера сшивки [149–153]. Моделирование динамики частиц, т.е. процессов коагуляции, роста, окисления и фрагментации, позволяют рассчитывать распределения частиц по размерам [154–159].

Одним из самых дискуссионных вопросов в отношении процессов формирования сажевых частиц при горении углеводородов является переход углерода из области газофазных реакций в конденсированную фазу. В

современном представлении данный этап характеризуется наибольшей неопределенностью, что обусловлено отсутствием четкой границы между прекурсорами сажи и непосредственно самими сажевыми частицами.

«Сажей» называют аллотропную модификацию углерода, отличающуюся такими параметрами, как тугоплавкость, нерастворимость и сильное поглощение света в видимом диапазоне. Образование частиц сажи (рисунок 1.2.6) включает в себя ряд сложных физических и химических процессов [160], которые можно разделить на множество стадий.



Рисунок 1.2.6 – Модель частицы сажи [161].

Основным компонентом сажи является углерод, при этом примерно 10% по массе приходится на водород. Плотность сажи составляет около $1,8 \text{ г/см}^3$, а площадь поверхности – $10 - 3000 \text{ м}^2/\text{г}$ [162,163]. Из изображения отобранной из пламени частицы сажи, полученного с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (рисунок 1.2.7) видно, что частицы сажи состоят преимущественно из сферических тел.

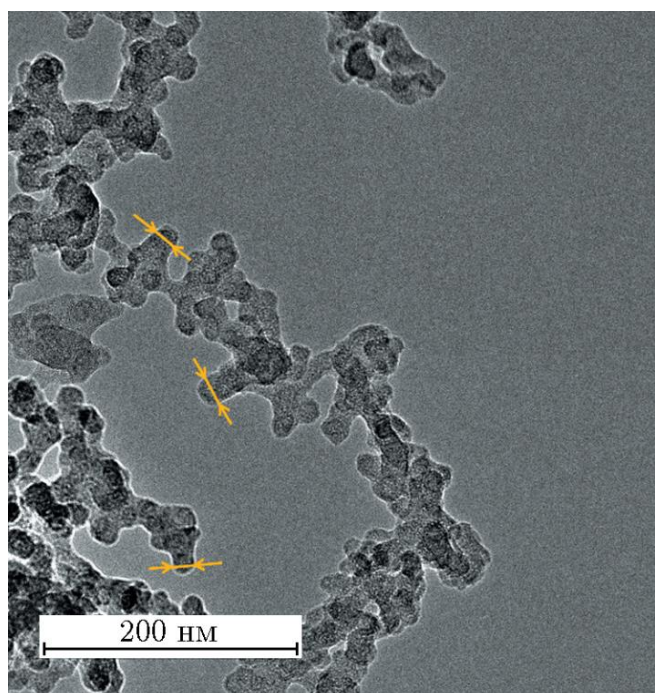


Рисунок 1.2.7 – ПЭМ-изображение частицы сажи [164].

Зрелый сажевый конгломерат содержит примерно 4000 глобул. Диаметр каждого сферического объекта составляет примерно 15 – 50 нм.

Считается, что процесс образования частиц сажи начинается с появления бензола (C_6H_6) – простейшего полициклического ароматического углеводорода (ПАУ), роста более крупных ПАУ и появления структур, образующихся при нуклеации этих ПАУ и представляющих собой стопки графеновых плоскостей, имеющих размеры порядка 1,2 – 1,5 нм. Графеновые плоскости внутри сажевых частиц соединены друг с другом посредством химических связей и сил Ван-дер-Ваальса. Поскольку плоскости соединяются хаотично, сажевые частицы имеют сильно неупорядоченный характер и близкую к сферической форму. Затем происходит поверхностный рост этих структур, связанный как с химическим процессом их образования, так и с их физическим столкновением друг с другом, вследствие чего образуются так называемые «первичные» сажевые наночастицы или мономеры сажи, размерами порядка 5 – 30 нм. В зависимости от параметров реактора, где происходит сажеобразование, мономеры сажи могут объединяться в агрегаты, представляющие собой фрактальные структуры различного строения: от плотной совокупности частиц до разреженных разветвленных структур.

Таким образом, в общем случае процесс образования сажи можно условно разделить на пять этапов [165,166]:

- 1) Пиролиз топлива – нагрев и термическое разложение топлива-окислительной смеси, образование свободных радикалов, газофазные реакции с образованием ароматических колец бензола C_6H_6 и дальнейшее образование крупных ПАУ – предшественников сажевых частиц;
- 2) нуклеация первых зародышей сажевых частиц – по мере протекания пиролиза топлива часть крупных ПАУ начинают агрегироваться и формировать первичные сажевые ядра;
- 3) коалесценция – объемное слияние зародышей, первоначально сформированное сажевое ядро растет дальше через механизм конденсации, адсорбируя окружающие продукты на себе;
- 4) коагуляция – поверхностный рост сажевых частиц, образование первичных сажевых частиц (мономеров) и их рост;
- 5) агломерация/агрегация мономеров сажи в крупные фрактальные структуры – агрегаты сажевых частиц;
- 6) окисление сажи.

Процесс схематически отражен на рисунке 1.2.8.

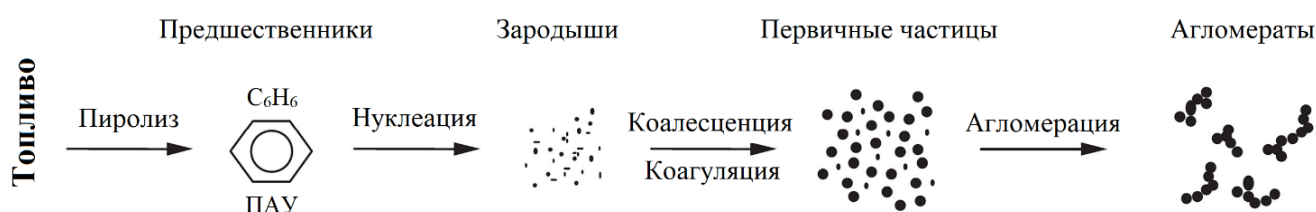


Рисунок 1.2.8 – Принципиальная схема образования сажи.

Процесс окисления сажи вернее считать этапом не столько ее формирования, сколько уже дальнейшей эволюции. Окисление может происходить как внутри, так и на поверхности первичных частиц [167]. Сгорание частиц сажи на начальной стадии происходит быстро, расходуя около 20% углерода, содержащегося в частицах сажи, в то время как вторая стадия горения происходит внутри этих

частиц, что приводит к образованию пористых сфер. Однако внутреннее сгорание и окисление внешней поверхности частиц может привести к дроблению агрегатов сажи, что вызовет фрагментацию и увеличение общей концентрации сажи. На более поздней стадии горения процесс окисления сажи является доминирующим.

Говоря о процессе формирования сажевых наночастиц, важно разграничить такие понятия, как молекулярные предшественники и сами наночастицы. В англоязычной литературе, как и в подавляющем большинстве научных работ на эту тему, процесс образования наночастиц называют «зарождением» («inception»). Этот термин был относительно недавно принят, поскольку он позволяет избежать таких более механистических формулировок, как «nucleation» или «polymerisation» [94]. Таким образом, сажа представляет собой углеродистые частицы в конденсированной фазе, образованные из молекулярных предшественников газовой фазы. Углеродистые, поскольку они состоят преимущественно из элементарного углерода, но также могут содержать значительное количество водорода и конденсированной фазы.

Также важно провести границу между такими понятиями как зарождающиеся наночастицы и первичные частицы. Эти этапы не являются строго определенными, они пересекаются и накладываются друг на друга — зарождающиеся наночастицы растут/коагулируют в первичные частицы. Однако между ними проводится строгая граница по следующим причинам. Во-первых, многие из зарождающихся наночастиц обладают очень низкой эффективностью коагуляции и поэтому легко выделяются вместе с более крупными частицами [168–171]. Во-вторых, относительно недавно появились свидетельства существования несферических частиц, что указывает на коагуляцию наночастиц в пламени без значительной коалесценции [172]. Наконец, могут быть подобраны пламена, в которых количественно преобладают именно наночастицы [173].

Первичные углеродсодержащие частицы определяются в соответствии с терминологией для технического углерода по стандарту ASTM D3053-23a [174]:

“Технический углерод имеет ациниформную (виноградоподобную) морфологию, состоящую из сфероидальных “первичных частиц”, прочно сросшихся вместе и образующих дискретные образования, называемые агрегатами. Первичные частицы концептуальны по своей природе, поскольку, как только агрегат сформирован, “первичная частица” больше не существует, они больше не являются дискретными и не имеют физических границ между собой. Агрегаты удерживаются вместе более слабыми силами, образуя более крупные образования, называемые агломератами”.

Техническим углеродом называют зрелую сажу с низким содержанием водорода в первичных частицах [94], потому как сажа часто может смешиваться с конденсированными ароматическими соединениями на агрегатах, что делает ее опасной для здоровья человека [175]. Технический углерод подвергается термической обработке почти до полной карбонизации (потери гетероатомов, таких как водород, в результате чего образуется неупорядоченный твердый углерод) с минимальным воздействием на здоровье при грамотном обращении, хранении и транспортировке [176].

1.3. Диметиловый эфир как ингибитор процессов сажеобразования

1.3.1. Свойства ДМЭ как топлива и его производство

Как уже было отмечено ранее, одним из перспективных направлений в области управления и оптимизации работы энергетических установок в контексте подавления эмиссии сажевых частиц является использование оксигенатных топлив, а также добавок на их основе к основному компоненту топливной смеси. Исследуются кислородосодержащие топлива различных классов веществ: низкомолекулярные спирты ($R-OH$), простые ($R-O-R$) и сложные ($R-C(=O)-O-R$) эфиры и биодизели, карбонаты ($R-O-C(=O)-O-R$) и кетоны ($R-C(O)-R$). Наибольшее количество исследований посвящено кинетике горения и влиянию добавок именно простейших представителей своих групп ввиду их доступности, распространенности, отлаженности процессов синтеза и производства, а также простоты в эксплуатации и легкости численного описания [41]. Так широкий спектр работ посвящен изучению кинетики горения топливных углеводородных смесей, полностью или частично состоящих из диметилового эфира (ДМЭ) CH_3OCH_3 – простейшего из эфиров, являющимся перспективным возобновляемым биотопливом с высоким содержанием кислорода по массе ($\sim 35\%$) и отсутствием в его составе межуглеродных $C-C$ связей [42]. Благодаря этим свойствам, ДМЭ является топливом с очень низкой склонностью к сажеобразованию.

Производится ДМЭ различными способами из природного газа [177], угля [178] или биомассы [179] путем дегидрирования метанола, а благодаря его высокому цетановому числу (55-60 по сравнению с 40-50 у традиционного дизеля) с середины 1990-х годов используется в качестве альтернативного дизельного топлива [180,181]. Однако использование ДМЭ в реальных двигателях и тепловых установках затруднено ввиду его низких теплоты сгорания и вязкости, а также газообразном состоянии при нормальных условиях по сравнению с традиционными углеводородными топливами. По этой причине добавки ДМЭ к основному топливу можно рассматривать как более эффективные ингибиторы

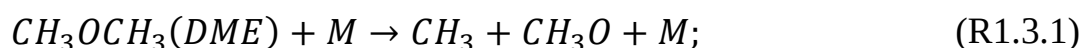
сажеобразования по сравнению с другими кислородсодержащими добавками, такими как этанол [45].

1.3.2. Исследование влияния добавок ДМЭ на процессы сажеобразования

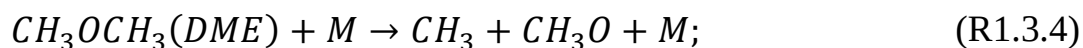
Подавляющие сажеобразование эффекты добавок ДМЭ были хорошо изучены в предварительно перемешанных этиленовых пламенах [43,46–49,65], что обычно объясняется уменьшением количества свободного для образования прекурсоров сажевых частиц (ПАУ) углерода и повышенным количеством свободных окисляющих радикалов ОН и О. Однако интересно отметить, что ряд работ продемонстрировали немонотонность данного эффекта. Полученные к настоящему времени результаты показали, что добавление небольшого количества ДМЭ (порядка 15%) к этилено-воздушным пламенам увеличивает концентрации ПАУ и сажевых частиц, а дальнейшее разбавление топлива добавкой приводит к достаточно резкому снижению выхода сажевых частиц [44,46,49–54].

Как уже было отмечено ранее в данной главе, считается, что основным прекурсором (предшественником) сажевых частиц в пламени является молекула бензола C_6H_6 . Также было показано, что снижение скорости образования ПАУ и сажи в пламени связано с простой заменой углеводородов, склонных к образованию бензольного кольца, на ДМЭ, однако для достижения значительного эффекта подавления выхода сажи оказалось, что необходимо заменить порядка 30% топлива на ДМЭ [43,48,49,51,53,54]. Более того, в работе Ли с соавторами [46] показано, что добавка ДМЭ должна быть тем выше, чем выше давление в процессе горения. Обнаруженный эффект промотирования сажеобразования при добавках до 15% ДМЭ в этилено-воздушные пламена широко анализировался на основе выполненных измерений и предложенных кинетических механизмов, используемых для описания полученных экспериментальных данных. Некоторые авторы называют в литературе эффект немонотонного влияния добавок ДМЭ на процесс сажеобразования при горении углеводородных топлив «синергетическим эффектом», подчеркивая его независимость от типа исследуемого пламени.

В работах МакЭннели [44] и Бэннета [50] на основе детальных измерений концентраций веществ и результатов расчетов предполагают, что данный немонотонный эффект может быть следствием увеличенного количества метильных радикалов CH_3 , являющихся продуктом термического распада ДМЭ, с их последующим разложением и образованием пропаргильного радикала C_3H_3 , из которого путем само-рекомбинации образуется простейший ПАУ – бензол C_6H_6 , являющийся ключевым участником самых ранних этапов процесса сажеобразования. Аналогично, Ли с соавторами [46] подчеркнули роль метильных радикалов CH_3 , которые способствуют зарождению бензольного кольца C_6H_6 при добавлении небольшого количества ДМЭ. Кинетический анализ, выполненный в [46], показал, что предел сажеобразования при добавлении ДМЭ определяется главным образом синергетическим химическим эффектом, который, вероятно, реализуется через путь:



В исследовании Чой с соавторами [54] численные результаты показали, что концентрации пропаргильных радикалов C_3H_3 в этилено-воздушных пламенах с добавками 5% и 14% ДМЭ были выше, чем в пламени чистого этилена, что также приводит к повышенному образованию бензола C_6H_6 в пламенах с добавками. Авторами был предложен путь образования бензола C_6H_6 через пропиновый радикал C_3H_5 -p с образованием алильного радикала $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5$:



Лю с соавторами [51] пришли к выводу, что дополнительное количество бензола C_6H_6 , ПАУ и сажи, образующееся при небольших добавках, не обусловлено реакцией само-рекомбинации пропаргила C_3H_3 . Образование бензола C_6H_6 было отнесено к реакциям циклизации



и, в гораздо меньшей степени, к взаимодействию C_2 и C_4 :



Скорости этих реакций значительно возрастают при добавлении относительно небольшого количества ДМЭ. При этом Канг и соавторы [47] вовсе не наблюдали немонотонного эффекта добавления ДМЭ на образование ПАУ и сажи в предварительно перемешанном стабилизированном ламинарном этилено-воздушном пламени — численная концентрация сажевых частиц непрерывно уменьшались с увеличением добавки ДМЭ.

Таким образом, анализ литературы выявляет существенный пробел в понимании влияния добавок ДМЭ на кинетику процессов сажеобразования при горении углеводородов: несмотря на многочисленные наблюдения за эффектами добавок, современные механизмы не способны количественно описать их влияние на нуклеацию, рост частиц и, следовательно, конечный выход сажи. Обобщение данных показывает, что влияние добавок радикально различается в зависимости от типа топлива, условий формирования частиц, а также процента содержания ДМЭ в конечной топливной смеси, что делает невозможной надежную экстраполяцию результатов исследований на реальные условия сгорания в энергетических и тепловых системах. Восполнение данного пробела путем накопления большего количества надежных экспериментальных данных о влиянии ДМЭ на процесс образования сажи в плоских модельных пламенах легких углеводородов, таких как этилен и ацетилен, является стратегической необходимостью для валидации, уточнения и повышения предсказательных способностей существующих механизмов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Описание экспериментальной установки «ПИОН»

В данной работе все опыты проводились на установке «ПИОН» ОИВТ РАН (Объединенного Института Высоких Температур Российской Академии Наук). Основным элементом установки является стандартная газовая горелка типа МакКенна [182], доступная для приобретения («Holthuis and Associates») и служащая для создания предварительно перемешанных ламинарных пламен. Схемы внутреннего устройства горелки и системы газоподвода в общем случае представлены на рисунке 2.1.

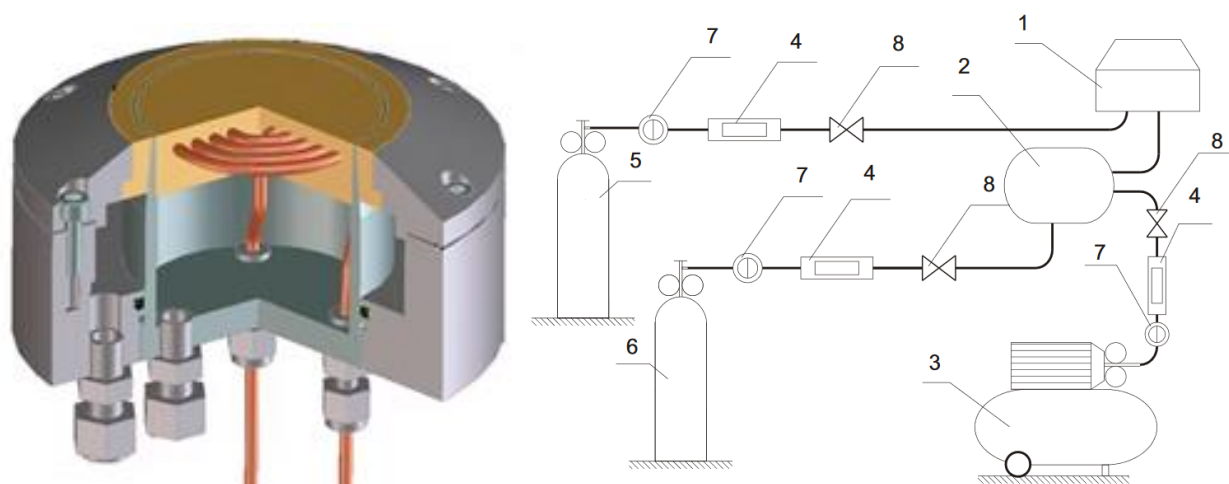


Рисунок 2.1 – Устройство и схема газоснабжения горелки МакКенна

- 1 – горелка МакКенна; 2 – камера смешения; 3 – компрессор;
4 – расходомеры; 5 – баллон с инертным экранирующим газом;
6 – баллон с горючим газом; 7 – фильтры; 8 – вентили

Горелка МакКенна оснащена водяным охлаждением, а также имеет два контура течения газов: внутренний для подачи непосредственно исследуемой смеси горючее/окислитель и внешний для подачи стабилизирующего инертного газа. Выход горючей смеси осуществляется через всю верхнюю поверхность горелки диаметром 60 мм, изготовленную из микропористой бронзы,

обеспечивающей лучшее смешение газов и равномерность подачи смеси. Выход инертного экранирующего потока газа осуществляется через внешний кольцевой зазор шириной 5 мм. Для стабилизации пламени и обеспечения однородных параметров по горизонтали использовался латунный диск диаметром 60 мм и толщиной 20 мм, расположенный на высоте 23 мм над горелкой. Расход стабилизирующего газа, вдуваемого через внешний контур горелки, подбирался таким образом, чтобы пламя визуально выглядело равномерным по горизонтальным плоскостям и отсутствовали видимые пульсации пламени. Расходы газов контролировались с использованием регуляторов расхода газов РРГ-10 («Элточприбор» [183]) с погрешностью ~5%. ДМЭ доставлялся в камеру смешения через дополнительный газо-подводный канал с помощью аналогичного регулятора расхода газа, а чистота диметилового эфира составляла 99,99%.

В рамках проведенной работы были проведены экспериментальные и расчетные исследования влияния добавок ДМЭ на процесс сажеобразования при горении этилено-воздушной и ацетилено-воздушной топливных смесей. Коэффициент превышения соотношения топливо/окислитель над стехиометрическим φ исследованных пламен выбирался в соответствии с рекомендациями международных симпозиумов по горению [184]. Так, одним из «стандартных», модельных сажевых пламен для изучения является этилено-воздушное пламя со стехиометрическим коэффициентом $\varphi = 2,34$. Составы исследованных этилено-воздушных пламен с различными добавками ДМЭ представлены в таблице 2.1. Скорость истечения потока холодной (при 20 °С) топливной смеси для рассмотренных пламен составляла 0,0615 м/с.

Таблица 2.1. Составы исследованных этилено-воздушных пламен.

Пламя №	Состав	Расходы холодных газов, л/ч	Мольные доли веществ в смеси
1	100% C ₂ H ₄ / воздух	C ₂ H ₄ – 88, воздух – 541	C ₂ H ₄ – 0,140, воздух – 0,860
2	85% C ₂ H ₄ + 15% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₄ – 75, ДМЭ – 13, воздух – 541	C ₂ H ₄ – 0,119, ДМЭ – 0,021, воздух – 0,860

3	70% C ₂ H ₄ + 30% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₄ – 62, ДМЭ – 26, воздух – 541	C ₂ H ₄ – 0,099, ДМЭ – 0,041, воздух – 0,860
4	55% C ₂ H ₄ + 45% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₄ – 48, ДМЭ – 40, воздух – 541	C ₂ H ₄ – 0,076, ДМЭ – 0,064, воздух – 0,860
5	40% C ₂ H ₄ + 60% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₄ – 35, ДМЭ – 53, воздух – 541	C ₂ H ₄ – 0,056, ДМЭ – 0,084, воздух – 0,860
6	25% C ₂ H ₄ + 75% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₄ – 22, ДМЭ – 66, воздух – 541	C ₂ H ₄ – 0,035, ДМЭ – 0,105, воздух – 0,860
7	10% C ₂ H ₄ + 90% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₄ – 9, ДМЭ – 79, воздух – 541	C ₂ H ₄ – 0,014, ДМЭ – 0,126, воздух – 0,860
8	100% ДМЭ / воздух	ДМЭ – 88, воздух – 541	C ₂ H ₄ – 0,140, воздух – 0,860

Помимо этого, в работе было исследовано влияние небольших добавок ДМЭ к ацетилено-воздушному пламени с $\varphi = 1,8$, так же являющимся стандартным для изучения процессов сажеобразования. Составы исследованных ацетилено-воздушных пламен представлены в таблице 2.2. Скорость потока холодной топливной смеси ацетиленовых пламен составляла 0,039 м/с.

Таблица 2.2. Составы исследованных ацетилено-воздушных пламен.

Пламя №	Состав	Расходы холодных газов, л/ч	Мольные доли веществ в смеси
1	100% C ₂ H ₂ / воздух	C ₂ H ₂ – 84, воздух – 545	C ₂ H ₂ – 0,131, воздух – 0,869
2	94,2% C ₂ H ₂ + 5,8% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₂ – 79, ДМЭ – 5, воздух – 545	C ₂ H ₂ – 0,123, ДМЭ – 0,008, воздух – 0,869
3	84,6% C ₂ H ₂ + 15,4% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₂ – 71, ДМЭ – 13, воздух – 545	C ₂ H ₂ – 0,111, ДМЭ – 0,020, воздух – 0,869

2.2. Термопарный метод измерения температуры пламени

Для измерений температуры по высоте пламени в диапазоне 900 – 1800 К использовались платино-родиевые термопары типа «В» с диаметром проволоки 45 мкм и диаметром спая 70 мкм. Для измерений в диапазоне температур от 300 до 900 К использовались хромель-алюмелевые термопары типа «К». Реальная температура газа оценивалась с учетом конвективных и радиационных потерь тепла в пламени по выражению [185]

$$T_G = T_t + \frac{\sigma \varepsilon T_t^4}{\alpha}, \quad (2.2.1)$$

где T_G – температура газа в пламени;

T_t – температура, измеренная термопарой;

σ – постоянная Стефана-Больцмана;

ε – коэффициент излучения провода;

α – коэффициент теплоотдачи.

Важно иметь надежные значения для коэффициентов излучения и теплоотдачи спая термопары. К сожалению, экспериментальных данных для материалов термопар при высоких температурах не хватает, поэтому значения ε находят, используя величину электрического сопротивления на основе электромагнитной теории. Дэвиссон и Викс [186] дают теоретическое выражение для интегрального коэффициента излучения проводника ε :

$$\varepsilon = 0,751(T_t r_e)^{1/2} - 0,632(T_t r_e) + 0,67(T_t r_e)^{3/2} - 0,607(T_t r_e)^2, \quad (2.2.2)$$

где r_e – электрическое сопротивление, Ом·см.

Значение электрического сопротивления для термопары платино-родий / платино-родий (ТПР) оценивалось по данным, предоставленным Вайнсом и Вайсом [187], и было взято равным 20 мкОм·см.

Коэффициент теплопередачи α в уравнении (2.2.1) определяется по выражению Крамера, приведенного Хинце [188]. Это выражение имеет место для $0.01 < Re < 10000$.

Число Нуссельта для спая термопары определяется по эмпирической формуле:

$$Nu = 0,42Pr^{0,2} + 0,57Pr^{0,33} Re^{0,5}. \quad (2.2.3)$$

Числа Pr и Re рассчитываются по формулам, приведенным ниже:

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda}, \quad (2.2.4)$$

$$Re = \frac{\rho V D}{\mu}, \quad (2.2.5)$$

где μ – динамическая вязкость газовой смеси;

C_p – теплоемкость смеси при постоянном давлении;

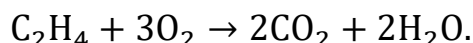
λ – теплопроводность смеси;

ρ – плотность смеси;

V – скорость газового потока;

D – диаметр газового потока.

Свойства газов были взяты из [189] для CO_2 и H_2O , которые являются основными продуктами горения этилена:



Коэффициент теплопередачи получаем по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{Nu\lambda}{d}, \quad (2.2.6)$$

где d – эквивалентный диаметр (диаметр спая термопары).

Учет отложения сажевых частиц на спаях термопары производился по методике определения температуры газа в сильно сажевом пламени быстрым вводом термопары, описанной в работе [190]. Общая погрешность определения температуры пламени составляла 5%.

Работа [190] посвящена, так называемой, TPD – “Thermocouple Particle Densitometry” – методике определения абсолютной объемной доли сажи в ламинарных пламенах по результатам измерений термо-ЭДС при быстром погружении термопары в пламя.

Важно отметить, что ключевую роль в такой постановке эксперимента играет довольно малый диаметр спая термопары – не более 250 мкм. Это необходимо, чтобы уменьшить ее тепловую инерционность.

Примечательным в рассмотренной работе является то, что авторы показали, как конкретно осаждение сажи влияет на показания термопары. На рисунке 2.2 представлен временной профиль температуры спая при быстром погружении термопары.

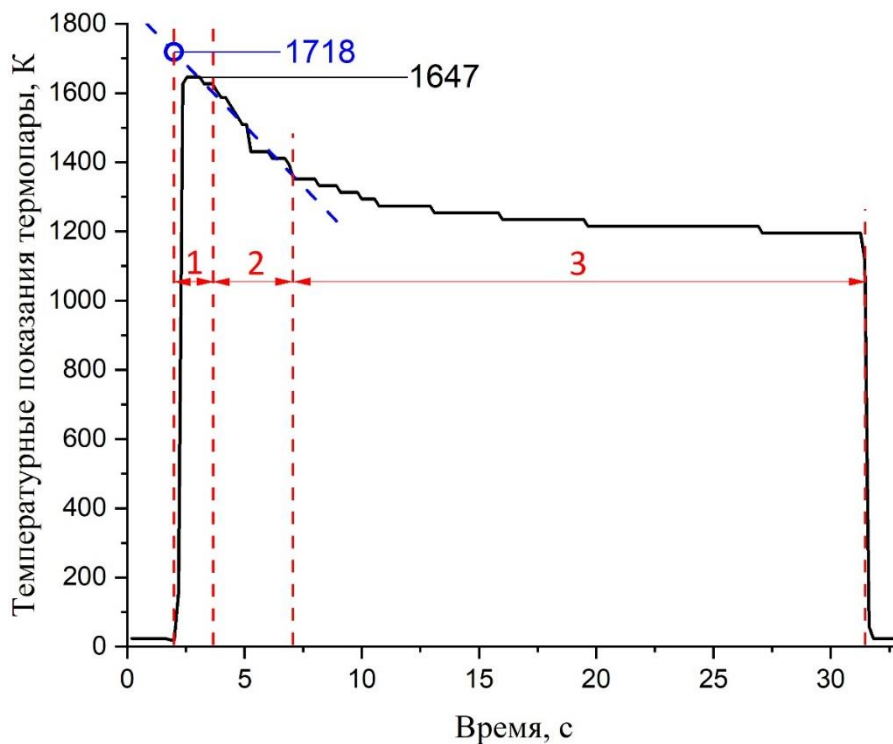


Рисунок 2.2 – Временной профиль температуры спая термопары

1 – этап переходного отклика; 2 – этап переменной излучательной способности спая термопары; 3 – этап переменного диаметра спая термопары.

Температура спая термопары определялась при помощи стандартных таблиц для термо-ЭДС, учитывая поправку на радиационный и конвективный теплообмен спая с окружающим газом.

Температура была измерена вблизи центральной линии, на 50 мм выше отверстия топливной трубки в пламени со-направленно текущих этилена и воздуха, с расходом $3,85 \text{ см}^3/\text{с}$. Данные состоят из 1000 точек, поэтому отдельные точки не

отображаются, вместо этого проводятся сплошные линии. Температура спая T_j отложена в зависимости от времени t , при этом $t = 0$ является моментом, когда спай достигает конечного положения, где производятся измерения в пламени.

Температурная история спая термопары на рисунке 2.2 поделена на три зоны – три этапа осаждения сажи, так называемые:

- 1) этап переходного отклика (Transient-Response Stage);
- 2) этап переменной излучательной способности (Variable-Emissivity Stage) спая термопары;
- 3) этап переменного диаметра (Variable-Diameter stage) спая термопары.

Во время этапа переходного отклика, который длится от $t = 0$ до 0,2 с, температура спая увеличивается по мере того, как первоначально холодный спай приближается к тепловому равновесию с новой средой.

Температура спая при $t = 0$ равна 1500 К, а не 300 К, потому что успевает частично уравновеситься с температурой газа во время процесса погружения, и спай изначально находится в области повышенных температур. Продолжительность этапа переходного отклика τ_{TR} должна быть почти одинаковой на всех высотах пламени, поскольку она зависит в первую очередь от тепловой инерции спая.

В области пламени, не содержащей сажу, температура спая T_j остается постоянной после завершения этапа переходного отклика. Однако в случае саже-содержащего пламени T_j начнет непрерывно уменьшаться, поскольку сажа оседает на спаяе, увеличивая как его коэффициент излучения ϵ_j , так и его диаметр d_j . Это уменьшение T_j происходит в две отдельные стадии, поскольку ϵ_j изменяется быстрее, чем d_j и останавливается в увеличении при достижении $\epsilon_j = \epsilon_{soot}$, когда спай полностью покрыт сажей.

Во время этапа переменной излучательной способности, который длится от $t = 0,2$ до 5 с на рисунке 2.2, T_j резко падает при изменении ϵ_j от примерно 0,2 (значения для чистого спая платино-родиевой термопары при 1450 К), до примерно 0,95 (значения, характерного для сажи). Длительность этапа переменной

излучательной способности τ_{VE} составляет 5 с для данных с рисунка 2.2, но будет меняться в различных областях пламени, т.к. зависит от локальной объемной доли сажи и температуры газа. Далее, при прохождении этапа переменного диаметра при $t > 5$ с T_j уменьшается более плавно, т.к. увеличивается только d_j . Точка разделения между двумя последними стадиями обозначена относительно резким изменением наклона T_j при $t = 5$ с.

Синяя пунктирная линия на рисунке 2.2 – приблизительная экстраполяция данных температуры спая в нулевой момент времени. В отсутствие этапа переходного отклика температурная история спая будет равна термически равновесной температуре спая без сажи при $t = 0$. Таким образом, ошибку из-за изменения ϵ_j и d_j можно оценить путем экстраполяции температурной истории за пределы стадии переходного отклика, обратно к $t = 0$.

Данный метод поправки температуры в сажевых пламенах является достаточно надежным, но требует применения термопар с малыми размерами спая и проводов – диаметром порядка 50 мкм. Ввиду этого, с целью реализации метода термопарных измерений, описанного выше, для экспериментальной части данной работы были изготовлены и использованы в измерениях сверхтонкие платинородиевые термопары типа В (Pt – 6% Rh / Pt – 30% Rh). Сварка проводов с диаметром 45 мкм проводилась с помощью лабораторного трансформатора. Концы проволок скручивались и подключались к одному из контактов трансформатора. Ко второму контакту был подключен графитовый стержень. При сближении скрученных концов проводов и стержня инициировалась электрическая дуга, в которой осуществлялась сварка двух проволок термопары. Диаметр спая получался порядка 70 мкм. Стоит отметить, что спай термопары имел довольно аккуратную, близкую к сферической, форму и не требовал дальнейшей механической обработки. Далее провода термопары укладывались в огнеупорные керамические трубки, при этом участок со спаем оставался открытым и с небольшим усилием натягивался между концами трубок. Таким образом, термопары получались в форме своеобразных «рогатов».

Измерения проводились при быстром введении термопары в пламя так, чтобы спай термопары занимал центральное положение относительно среза горелки, как показано на рисунке 2.3. После достижения конечной точки спай оставался в пламени на протяжении 10 с, после чего также быстро выводился из пламени.

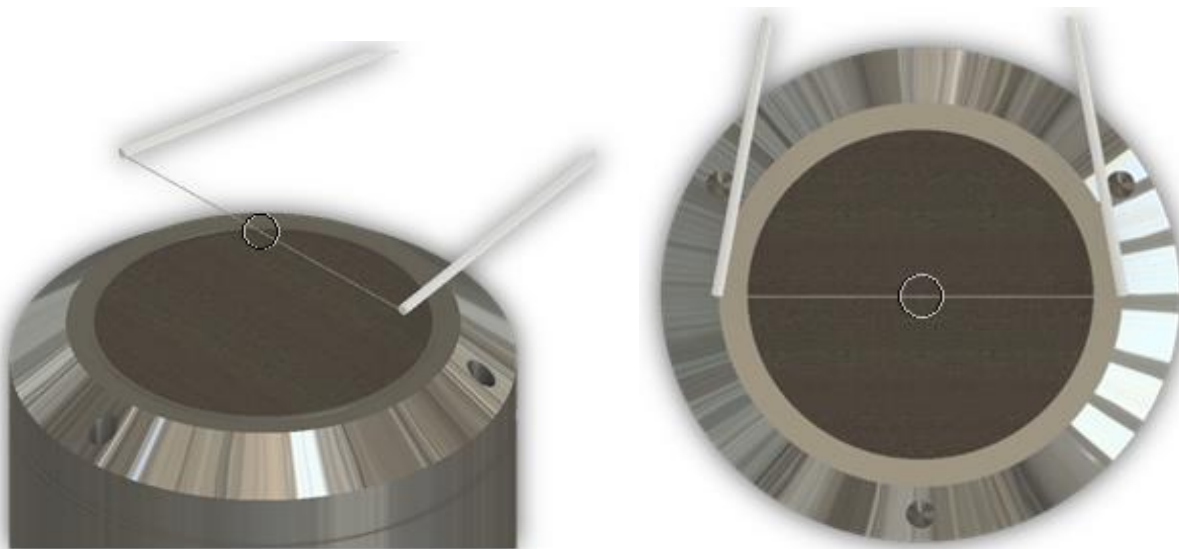


Рисунок 2.3 – Схема установки сверхтонкой термопары - «рогатки» над горелкой. Кругком отмечено положение спая термопары.

Измерения производились вдоль центральной оси пламени, по всей высоте с шагом 1 мм. Определение температуры проводилось по показаниям ЭДС термопары с использованием стандартных таблиц для термопары типа В. Температура «холодного» спая термопары была комнатной и прибавлялась к измеренной температуре.

С целью применения методики экстраполяции первых секунд данных измерения температуры на каждой высоте пламени оцифровывались с помощью цифрового мультиметра Mastech MS8250D с разрешающей способностью 5 измерений в секунду.

2.3. Метод лазерной экстинкции

2.3.1. Определение объемной доли сажевых частиц, формирующихся в пламени

Метод лазерной экстинкции может быть эффективно использован для количественного определения объемной доли сажи в пламени. Из-за того, что свет в широком спектре от УФ до ИК излучения может поглощаться частицами сажи, лазерный луч, проходящий через насыщенную сажей область в пламени, будет частично поглощен, что приведет к ослаблению (экстинкции) интенсивности лазера [191]. Степень этого ослабления может быть соотнесена с объемной концентрацией сажи в пламени. Ослабление интенсивности характеризуется коэффициентом пропускания излучения лазера τ_λ , который равен отношению интенсивностей прошедшего I и падающего I_0 излучений [191] при фиксированной длине волны λ .

Согласно закону Бэра – Ламберта [192], коэффициент пропускания лазера τ может быть выражен следующим образом:

$$\tau_\lambda = \frac{I}{I_0} = \exp\left(-\int_0^L K_{ext} ds\right), \quad (2.3.1)$$

где L – эффективная длина оптического пути;

K_{ext} – локальный коэффициент экстинкции сажесодержащей области.

В однородной системе K_{ext} принимает постоянное значение по всей длине оптического пути. Тогда

$$\tau_\lambda = \frac{I}{I_0} = \exp(-K_{ext} L), \quad (2.3.2)$$

$$K_{ext} L = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad (2.3.3)$$

$$K_{ext} = -\frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{L}. \quad (2.3.4)$$

Величина $K_{ext} L$ может быть использована для оценки оптической толщины или оптической плотности среды вдоль светового пути. В случае

осесимметричного предварительно смешанного пламени радиальное распределение K_{ext} может быть выведено из усредненных данных, полученных в результате многократных измерений.

Фактически, экстинкция падающего лазерного луча определяется поглощением света частицами сажи и молекулами газовых компонент, а также рассеянием света, т.е.

$$K_{ext} = K_{abs,soot} + \rho_{sca/abs} K_{abs,soot} + \sum_i K_{abs,i}, \quad (2.3.5)$$

где $K_{abs,soot}$ – коэффициент поглощения частиц сажи;

$\rho_{sca/abs}$ – коэффициент отношения между рассеянием и поглощением сажи;

$K_{abs,i}$ – коэффициенты поглощения молекулярных частиц.

Полагая, что размер сажевых частиц D много меньше длины волны падающего излучения λ и находится в пределах критерия Рэлея (т.е. $\pi D/\lambda L \leq 0,3$), ослабевание интенсивности, вызванное рассеянием света (включая дифракцию, отражение и преломление), имеет относительно низкий вклад и может считаться незначительным по сравнению с поглощением сажей, что позволяет положить равенство нулю соответствующего отношения коэффициентов $\rho_{sca/abs}$. В диапазоне от видимого до ближнего ИК-спектра поглощение основных молекулярных продуктов сгорания происходит преимущественно за счет молекул H_2O , а его вклад в ослабевание интенсивности сохраняет малую величину. Помимо молекул воды, вклад в поглощение вносят крупные ПАУ, но ввиду их малой концентрации этот вклад незначителен. В связи с вышеизложенным, коэффициентом поглощения молекул можно пренебречь, т.е. $K_{abs,i} \approx 0$. Опираясь на сделанные предположения, можно заключить, что $K_{ext} \approx K_{abs,soot}$.

Вывод объемной доли сажи из экспериментально измеренных локальных коэффициентов экстинкции требует фундаментальных знаний о взаимодействии сажевых частиц со светом. Для использования точных теорий анализа таких взаимодействий потребуются серьезные вычислительные мощности ввиду сложной морфологии сажи. Исследователи часто используют приближение для

фрактальных агрегатов теории Рэлея – Дебая – Ганса [193]. В соответствии с ней, K_{ext} может быть записан как:

$$K_{ext} = N_{pp} \pi^2 D_{pp}^3 E(m, \lambda) / \lambda, \quad (2.3.6)$$

где N_{pp} и D_{pp} – концентрация и диаметр первичных частиц, соответственно;

m – зависящий от длины волны комплексный показатель преломления сажи;

$E(m, \lambda)$ – так называемая, функция поглощения света, которая определяется как:

$$E(m, \lambda) = -\operatorname{Im} \left(\frac{m_\lambda^2 - 1}{m_\lambda^2 + 2} \right). \quad (2.3.7)$$

Поскольку в теории Рэлея – Дебая – Ганса частицы сажи рассматриваются как фрактальные агрегаты монодисперсных сферических частиц, находящихся в точечном контакте, уравнение (2.3.6) дополнительно показывает, что общий объем агрегатов сажи, т.е. ее объемная доля f_v , равна:

$$f_v = \frac{\lambda K_{ext}}{6\pi E(m, \lambda)} = -\frac{\ln(I/I_0)\lambda}{6\pi E(m, \lambda)L}. \quad (2.3.8)$$

Основным источником неопределенности при измерении поглощения света являются количественные изменения комплексного показателя преломления сажи m_λ и, следовательно, $E(m, \lambda)$ в зависимости от длины волны и физических/химических свойств сажи, формирующейся при различных условиях. Спектральная зависимость $E(m, \lambda)$ для зрелой сажи из диффузионного пламени этилена была изучена с использованием метода лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ) с применением пучков на длинах волн 532 и 1064 нм.

Было определено, что характер зависимости поперечных сечений поглощения от длины волны имеет вид $\lambda^{-0,83}$ [194]. Клеон и др. [195] определили $E(m, \lambda)$ в богатом предварительно перемешанном метановом пламени, стабилизированном на горелке, и обнаружили, что отношение $E(m_{532}) / E(m_{1064})$ значительно уменьшалось с увеличением высоты над срезом горелки в области зарождающейся сажи, но имело тенденцию к выравниванию при больших высотах. Это свидетельствует о различных оптических свойствах сажевых частиц в

зависимости от высоты пламени, т.е. от времени реакции и их синтеза. Тем не менее, оптические свойства зрелой сажи, по-видимому, имеют более стабильное значение [196].

В рамках данной работы для пламени чистого этилена значения $E(m, \lambda)$ на длине волны 520 нм было определено для каждой высоты над срезом горелки при помощи данных из ранее проведенных исследований [197] и находилось в диапазоне 0,2 – 0,45. Для остальных смесей при определении f_v значение $E(m_{520}) = 0,35$ было выбрано для всех высот над срезом горелки как усредненное предполагаемое значение, так как точных данных о зависимости $E(m_{520})$ от высоты над срезом горелки для исследованных составов пламен нет. В предположении о линейной зависимости величины $E(m, \lambda)$ от длины волны, были рассчитаны также данные о $E(m, \lambda)$ на длинах волн 633, 780 и 850 нм, равные, соответственно $E(m_{633}) = 0,269$, $E(m_{780}) = 0,297$ и $E(m_{850}) = 0,31$.

2.3.2. Экспериментальная реализация метода ЛЭ

Схема диагностической установки с реализацией метода лазерной экстинкции представлена на рисунке 2.4.

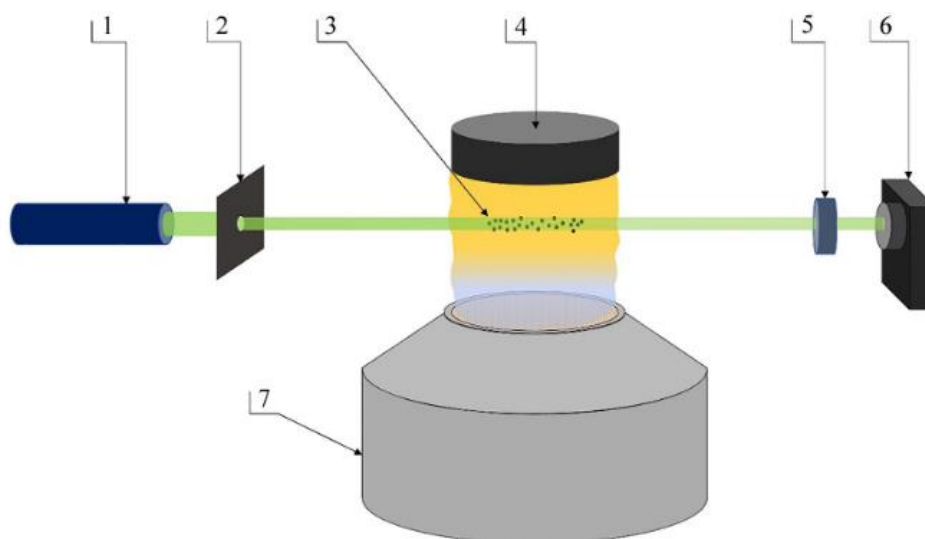


Рисунок 2.4 – Схема установки для реализации метода лазерной экстинкции

- 1 – лазерный модуль; 2 – диафрагма 1мм; 3 – пламя, частицы сажи;
4 – стабилизирующее тело; 5 – узкополосный фильтр; 6 – фотодетектор;
7 – стандартная горелка типа МакКенна.

Для *in-situ* определения объемной доли конденсированных сажевых частиц был экспериментально реализован метод лазерной экстинкции. В качестве источника излучения применялись диодные лазерные модули («Thorlabs») с различными длинами волн генерации – 405, 450, 520, 633, 780, 850 нм. В качестве приемника излучения применялся фотодетектор PDA10A-ES («Thorlabs»). Показания приемника отображались и сохранялись с использованием осциллографа DS1104 («Rigol»). Для подавления излучения пламени использовался узкополосный фильтр с полушириной пропускания 10 нм. Диаметр лазерного луча для зондирования пламени ограничивался при помощи диафрагмы с отверстием диаметром 1 мм.

Объемная доля конденсированной фазы f_v определялась по экспериментально полученным сигналам интенсивностей излучения из соотношения (2.3.8). Погрешность измерения отношения сигналов лазерного излучения I/I_0 в эксперименте составила $\pm 4\%$, а с учетом ошибок всех прочих параметров в уравнении (2.3.8), погрешность определения объемной доли частиц сажи в пламени составила $\pm 13\%$.

2.3.3. Определение оптических свойств сажевых частиц, формирующихся в пламени

Помимо определения объемной доли сажевых частиц в пламени метод лазерной экстинкции был использован для определения таких оптических свойств сажевых частиц, как оптическая ширина запрещенной зоны и коэффициент дисперсии.

Используя закон Бэра – Ламберта [192], как уже было показано ранее, можно выразить ослабление лазерного сигнала вследствие экстинкции как:

$$k_{abs,\lambda} L = -\ln\left(\frac{I_\lambda}{I_{0,\lambda}}\right). \quad (2.3.9)$$

Здесь I_λ и $I_{0,\lambda}$ – прошедший и падающий сигналы лазерного излучения на длине волны λ , $k_{abs,\lambda}$ – спектральный коэффициент поглощения наночастиц сажи в пламени, L – длина оптического пути. Погрешность величины $k_{abs,\lambda}$ исходя из

экспериментальной неточности регистрации отношения интенсивностей составила $\sim 18\%$. Данные о спектральной зависимости коэффициента поглощения позволяют определить коэффициент дисперсии и оптическую ширину запрещенной зоны частиц сажи.

Для определения коэффициента дисперсии, описывающего спектральную зависимость $k_{abs,\lambda}$ на разных высотах пламени, необходимо аппроксимировать полученные значения $k_{abs,\lambda}$ соотношением

$$k_{abs,\lambda} = c\lambda^{-\alpha}, \quad (2.3.10)$$

где c – функция концентрации частиц сажи, а α – коэффициент дисперсии. На рисунке 2.5 представлен пример такой аппроксимации. Погрешность расчета коэффициента дисперсии сажевых частиц, исходя их погрешности определения $k_{abs,\lambda}$ была оценена в $\pm 5\%$.

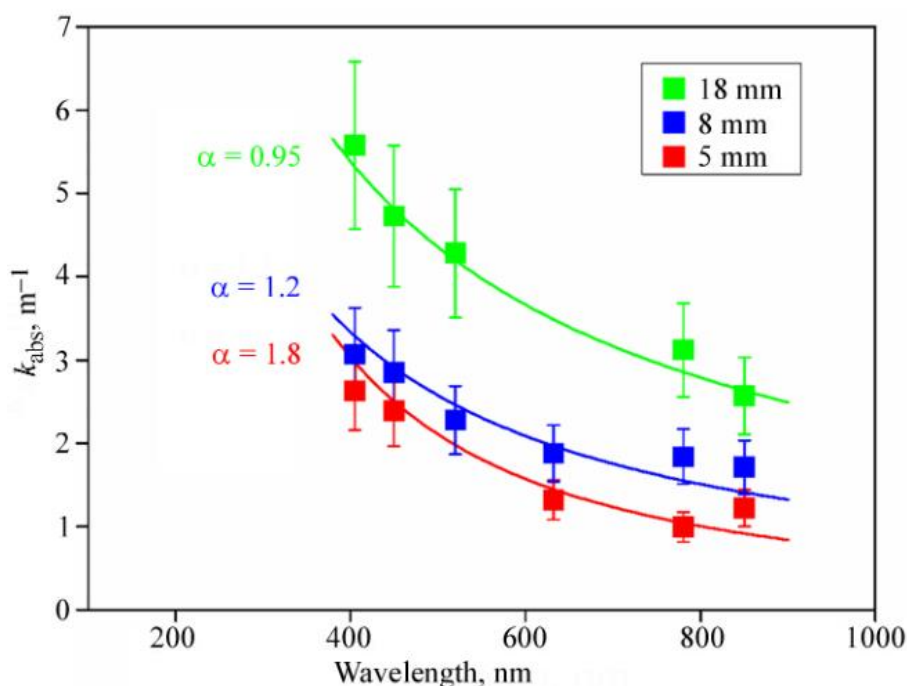


Рисунок 2.5 – Пример извлечения коэффициент дисперсии α частиц сажи из спектральной характеристики коэффициента поглощения $k_{abs,\lambda}$ для разных высот ацетилено-воздушного пламени.

Способ измерения оптической ширины запрещенной зоны для полупроводников был представлен в работе Таука [198] 1960-х годов. Согласно данному исследованию, ширина запрещенной зоны полупроводника может быть получена из спектральных данных коэффициента поглощения материала. Для исследования частиц сажи [199] данное соотношение будет иметь вид

$$(h\nu * k_{abs,\lambda})^{1/2} \sim (h\nu - E_g), \quad (2.3.11)$$

где $h\nu$ – энергия падающего фотона, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны.

Построение графической зависимости $(h\nu * k_{abs,\lambda})^{1/2}$ от $h\nu$ позволит определить значение E_g путем экстраполяции полученной линии к нулевому уровню поглощения. На рисунке 2.6 представлен пример такой экстраполяции.

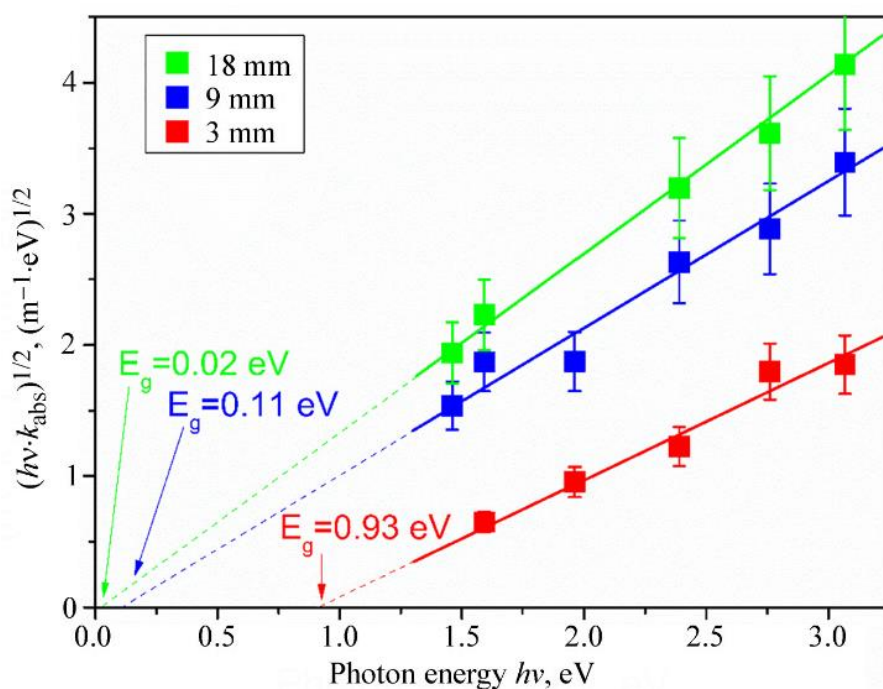


Рисунок 2.6 – Пример использования метода Таука для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g сажевых частиц для разных высот ацетилено-воздушного пламени.

Погрешность определения величины комплекса $(h\nu * k_{abs,\lambda})^{1/2}$, согласно погрешности определения $k_{abs,\lambda}$, составила $\pm 12\%$, а определения величины оптической ширины запрещенной зоны $E_g - \pm 0,1$ эВ.

2.4. Метод двумерной лазерно-индуцированной инкандесценции

2.4.1. Определение средних размеров и объемной доли сажевых частиц, формирующихся в пламени

Метод двумерной лазерно-индуцированной инкандесценции (2D-ЛИИ) является хорошо известным и широко применяемым оптическим *in-situ* методом диагностики сажевых частиц в пламени [200–202]. Метод основан на резком нагреве сконденсированных в газовой среде твердых частиц лазерным импульсом до температур, близким к температурам сублимации. В релаксационном процессе охлаждения частиц вследствие испарения, конвективного теплообмена с окружающим газом и теплового излучения (инкандесценции), происходит запись сигналов. Амплитуда сигнала ЛИИ пропорциональна объемной доле сажевых частиц в пламени [203], а время спада сигнала инкандесценции – их среднему размеру [204]. Двумерная реализация метода позволяет засвечивать сразу все исследуемое сечение пламени, получая комплексную характеристику теплового излучения частиц сажи по всем высотам пламени и радиальной координате.

В модель метода ЛИИ заложено решение системы уравнений сохранения энергии и массы сферической сажевой частицы:

$$\frac{d(m_p c_p T_p)}{dt} = q_{abs} - q_{rad} - q_{conv} - q_{evap}, \quad (2.4.1)$$

$$\frac{dm_p}{dt} = -j_{evap}, \quad (2.4.2)$$

где m_p, c_p, T_p – масса, теплоемкость и температура частицы, соответственно, j_{evap} – поток массы с поверхности частицы вследствие испарения, $q_{abs}, q_{rad}, q_{conv}, q_{evap}$ – потоки энергии вследствие поглощения падающего излучения, испускания

теплового излучения, конвективного теплообмена со средой и испарения с поверхности частицы. На рисунке 2.7(а) представлена схема потоков энергии с поверхности облученной частицы сажи в пламени.

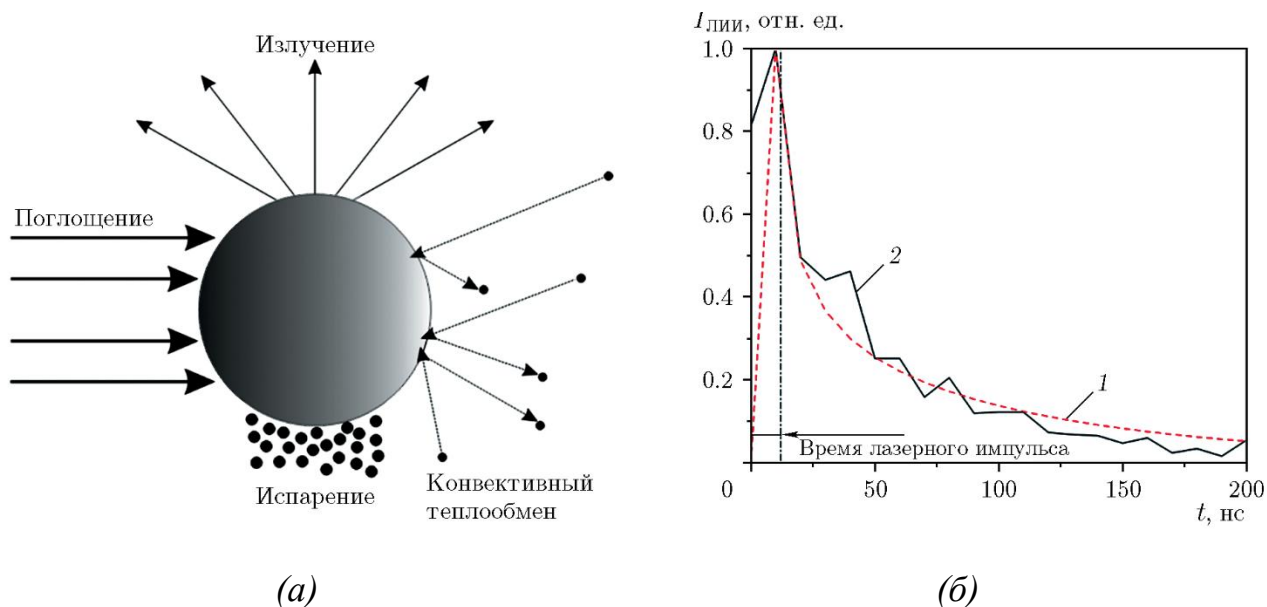


Рисунок 2.7 – Схематическое изображение потоков энергии со сферической сажевой частицы в модели ЛИИ (а). Смоделированный (1) и экспериментальный (2) профили времяразрешенных сигналов ЛИИ частиц сажи в пламени этилен+15%ДМЭ на высоте 11 мм и длине волны регистрации 450 нм (б).

Данные о теплоемкости сажевой частицы взяты из температурной зависимости для графита [205], а плотность частиц была принята равной 1860 кг/м³ [206].

Поток энергии поглощения лазерного излучения для сферической частицы в пределе Рэлея (размер частицы много меньше длины волны поглощения) описывается уравнением [204]:

$$q_{abs} = \frac{\pi^2 d_p^3 E(m, \lambda) R_0 g(t)}{\lambda g_1}, \quad (2.4.3)$$

где d_p – диаметр частицы, λ – длина волны, R_0 – плотность энергии падающего лазерного импульса, $g(t)$ – нормированный временной профиль энергии лазерного излучения, g_1 – интеграл временного профиля, $E(m, \lambda)$ – функция комплексного показателя преломления частицы. Данные о $E(m_{1064})$ (длина волны возбуждения)

взяты из работы [207] для пламени чистого этилена, а для пламен с добавками ДМЭ определялись из зависимости от среднего размера, полученной в работе [208].

Так как число Кнудсена для сферических частиц в пламени больше 1, конвективный теплообмен между частицей и окружающим газом протекает в свободномолекулярном режиме и может быть описан соотношением [204]:

$$q_{cond} = \alpha \pi \frac{d_p^2}{2} p \sqrt{\frac{RT_g}{2\pi\mu}} \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \left(\frac{T_p}{T_g} - 1 \right), \quad (2.4.4)$$

где α – коэффициент аккомодации энергии молекул газа на поверхности частицы, p – давление смеси, R – универсальная газовая постоянная, μ – молекулярная масса газа, T_p – температура частицы, T_g – температура окружающего газа. Значение α , согласно работе [209] принято равным 0,3.

Поток энергии с поверхности частицы сажи, связанный с испарением описывается соотношением [210]:

$$q_{evap} = - \frac{\Delta H_v}{W_v} \frac{dm_p}{dt}, \quad (2.4.5)$$

где ΔH_v – энтальпия парообразования, W_v – молярная масса пара, $\frac{dm_p}{dt}$ – скорость убывания массы частицы. ΔH_v принято равным энтальпии парообразования для графита – $7,78 \cdot 10^5$ Дж/моль в предположении об уносе массы в основном радикалами C_3 [204,211]. W_v принята равной 0,036 кг/моль. Скорость отвода массы описывается уравнением

$$\frac{dm_p}{dt} = -\pi d_p^2 p_v \sqrt{\frac{W_v}{2RT_p}}, \quad (2.4.6)$$

где p_v – давление паров у поверхности частицы, рассчитываемое из уравнения Клапейрона – Клаузиуса:

$$p_v = p_{ref} \exp \left(- \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right), \quad (2.4.7)$$

где p_{ref}, T_{ref} – давление и температура на кривой испарения материала частицы сажи. p_{ref} принято равным 1 бар, данные для T_{ref} взяты из работы [212].

Поток теплового излучения с поверхности сажевой частицы записывается исходя из закона Планка:

$$q_{rad} = \pi d_p^2 \int_0^\infty \varepsilon_\lambda \frac{2\pi\hbar c^2}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{\hbar c}{\lambda k_B T_p}\right) - 1 \right]} d\lambda, \quad (2.4.8)$$

где $\hbar$ – постоянная Планка, c – скорость света, k_B – постоянная Больцмана, ε_λ – спектральный коэффициент излучения в приближении Рэлея, равный

$$\varepsilon_\lambda = \frac{4\pi d_p E(m, \lambda)}{\lambda}. \quad (2.4.9)$$

Анализ сигналов ЛИИ производился в предположении о логнормальном распределении частиц сажи в пламени по размерам:

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d_p \ln \sigma} \exp \left[-\frac{(\ln d_p - \ln \langle d_p \rangle)^2}{2(\ln \sigma)^2} \right] dd_p, \quad (2.4.10)$$

где $\langle d_p \rangle$ – средний размер частиц сажи, σ – геометрическое отклонение от среднего.

Решение изначальной системы уравнений сохранения (соотношения (2.4.1) и (2.4.2)) производилось методом Рунге – Кутты 2-го порядка относительно текущей температуры частиц. Сигнал ЛИИ с поверхности одиночной сферической сажевой частицы в пламени с точностью до константы C определялся, основываясь на законе Планка:

$$S_d(t) = C \left[\frac{d_p^3}{\exp\left(\frac{\chi T_g}{T_p(t)}\right) - 1} - \frac{d_{p0}^3}{\exp(\chi) - 1} \right], \quad (2.4.11)$$

$$\chi = \frac{\hbar c}{\lambda k_B T_g},$$

где $S_d(t)$ – расчетный сигнал инкандесценции от одиночной частицы в пламени, d_{p0} – первоначальный размер частицы до потери массы.

Интегральный сигнал ЛИИ от ансамбля частиц в пламени записывается путем интегрирования выражения (2.4.11) по размерам частиц:

$$S(t) = \int_{d_1}^{d_2} S_d(t) df. \quad (2.4.11)$$

Таким образом, экспериментальный времяразрешенный сигнал ЛИИ на выбранной длине волны аппроксимируется расчетной кривой (2.4.11) с варьированием параметров $\langle d_p \rangle$ (среднего размера частиц) и σ (геометрического отклонения от среднего). Наилучшее схождение результата определяется методом наименьших квадратов. Пример аппроксимации экспериментального сигнала расчетной кривой представлен на рисунке 2.7(б). Погрешность определения среднего размера частиц сажи данными методом составляла $\pm 30\%$ [213].

Согласно работам [208,212,214], средний размер сажевых частиц в первом приближении может являться маркером процесса трансформации их внутренней структуры и, соответственно их свойств. С увеличением размера частиц сажи протекает процесс их графитизации, т.е. перехода их структуры от аморфной к частично упорядоченной, локально напоминающей кристаллическую решетку графита [94]. Уменьшается расстояние между графеновыми плоскостями, увеличивается доля кристаллитов [208] и уменьшается доля водорода в объеме частиц сажи, что приводит к тому, что “зрелая” сажа с размерами частиц ≥ 20 нм начинает лучше поглощать падающее излучение, особенно в видимом и ближнем ИК диапазоне [208,214] и иметь более высокую температуру сублимации [212]. Процесс графитизации частиц сажи имеет место всегда, вне зависимости от типа реактора их формирования или используемой топливной смеси.

Как уже было отмечено ранее, объемная доля частиц сажи пропорциональна амплитуде сигнала ЛИИ [203]:

$$f(\nu) = C_{cal} S_{LII}, \quad (2.4.11)$$

где C_{cal} – калибровочный коэффициент пропорциональности, который может быть определен с помощью метода лазерной экстинкции, с помощью которого на определенной высоте пламени определяется значение $f(\nu)_{cal}$. Получив для данной высоты пламени экспериментальный сигнал инкандесценции S_{LII} и калибровочное значение объемной доли сажевых частиц $f(\nu)_{cal}$, можно определить коэффициент пропорциональности как:

$$C_{call} = \frac{f(v)_{call}(z_2 - z_1)}{\int_{z_1}^{z_2} S_{LII}(z) dz}, \quad (2.4.12)$$

где z – горизонтальная ось в пламени, вдоль которой распространяется лазерный импульс, с началом координат в центре горелки. z_1 и z_2 – границы исследуемой области пламени. Погрешность метода определения объемной доли сажевых частиц в пламени составляла $\pm 20\%$.

2.4.2. Экспериментальная реализация метода 2D-ЛИИ

Схема экспериментальной установки с реализованным методом двумерной лазерно-индуцированной инкандесценции приведена на рисунке 2.8. Для реализации метода луч наносекундного Nd:Yag-лазера LQ-129 («Solar Laser Systems») на длине волны 1064 нм с помощью оптической системы, состоящей из лазерного зеркала на 1064 нм («Thorlabs»), системы цилиндрических линз N-BK7 («Thorlabs») с фокусными расстояниями 50, 150 и 400 мм и двух диафрагм с размерами 20 x 2 и 10 x 2 мм был развернут в вертикальном направлении и заведен в центральное вертикальное сечение пламени, где этим импульсом облучались частицы сажи.

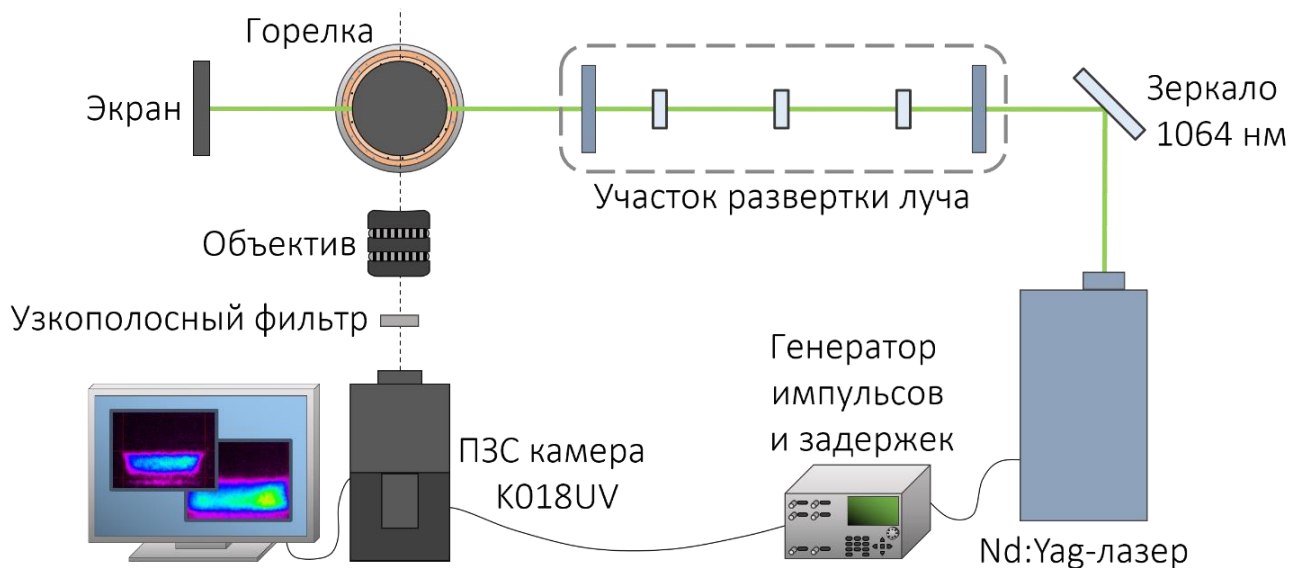


Рисунок 2.8 – Схема экспериментальной установки для реализации метода 2D-ЛИИ.

Участок развертки лазерного луча подробнее представлен на рисунке 2.9. С помощью первых двух цилиндрических линз с фокусными расстояниями 50 и 150 луч лазера растягивался в вертикальном направлении, а с использованием третьей линзы с фокусным расстоянием 400 мм луч поджимался в горизонтальном направлении с целью достижения минимальной толщины луча в центральной области горелки. Центральная часть луча вырезалась и ограничивалась по высоте диафрагмой размером 10 x 2 мм.

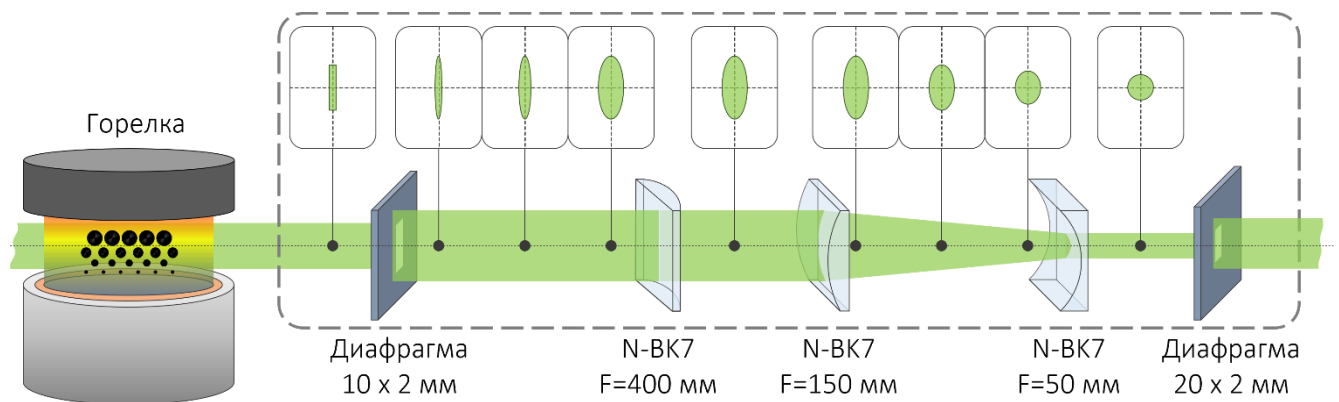


Рисунок 2.9 – Схема участка развертки лазерного луча для реализации метода 2D-ЛИИ.

Для объективного контроля пространственных характеристик лазерного излучения и количественной оценки распределения энергетической плотности по поперечному сечению пучка (в частности, по вертикальной оси – высоте) в работе использовался цифровой лазерный профилометр Veamage-4M («Gentec-EO»). Выбор данного оборудования обусловлен его высоким разрешением (матрица 4 Мпкс) и способностью регистрировать как интегральные профили интенсивности, так и локальные неоднородности в реальном масштабе времени, что критично для контроля качества сформированного лазерного пучка на рисунке 2.10 (а).

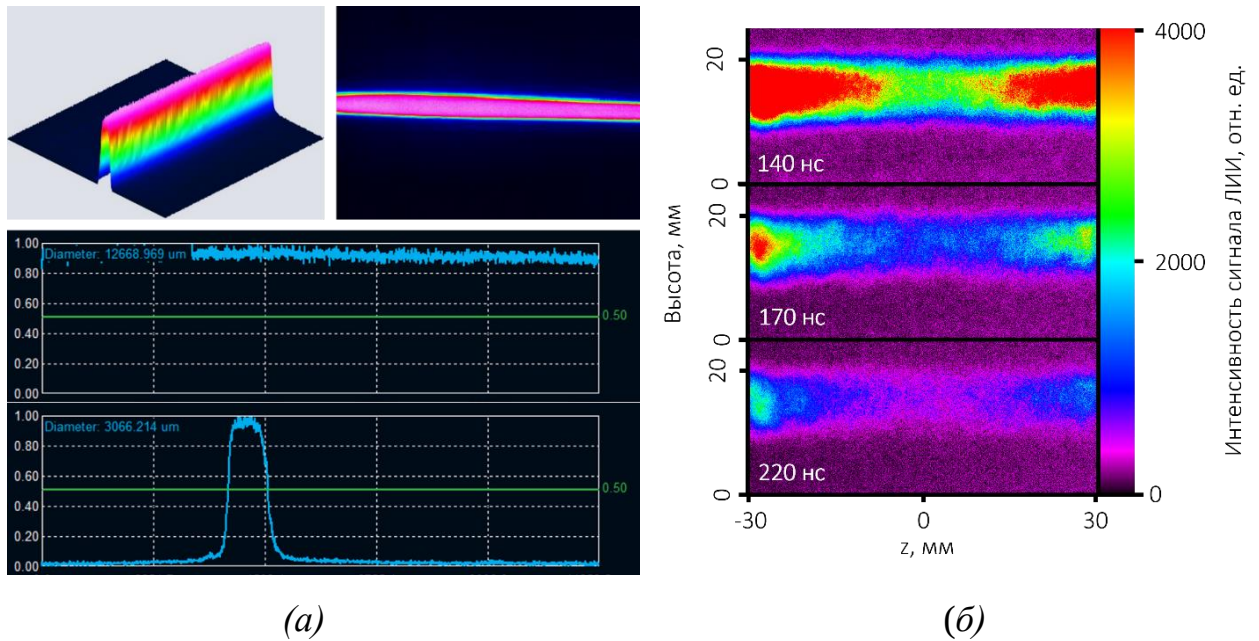


Рисунок 2.10 – Характерная форма лазерного луча, измеренная профилометром Veamage-4M (а). Изображения 2D-ЛИИ, собранные в пламени чистого этилена в различные времена после лазерного импульса (б).

Сформированный таким образом лазерный лист в области центра горелки имел толщину 0,62 мм и высоту 10 мм с равномерно распределенной интенсивностью энергии ($\pm 10\%$) по вертикали и гауссовским распределением энергии по горизонтали. Измеритель интегральной энергии луча ES145C («Thorlabs») использовался для контроля плотности энергии луча с тем, чтобы плотность его энергии на центральной вертикальной оси пламени составляла 0,25 Дж/см². Диапазон облучаемых высот пламени составлял 10...20 мм.

Двумерные изображения сигналов инкандесценции собирались на матрицу высокоскоростной электронно-оптической камеры K018UV (ФГБУ ФНИИОФИ) с использованием объектива с фокусным расстоянием 50 мм и узкополосного фильтра на длине волны 450 нм («Thorlabs»). На рисунке 2.10 (б) представлен пример снятой серии изображений. Синхронизация затвора камеры с лазерным импульсом осуществлялась с помощью генератора импульсов и задержек BNC Model 575 («Berkeley Nucleonics Corporation»). Экспозиция камеры в однокадровом режиме составляла 10 нс, а времяразрешенные сигналы ЛИИ собирались путем смещения задержки съемки камеры с шагом в 10 нс. Каждый кадр является

результатом накопления восьми снимков и вычетом из них фоновой интенсивности излучения пламени.

Ввиду сходимости лазерного листа к центру горелки (толщина в центре – 0,62 мм, на входе и выходе из пламени - $\sim 0,65$ мм), из рассмотрения были удалены краевые области пламени в диапазоне $z = -2,5$ мм ... 2,5 мм. В соответствии с работой [215] изменение плотности энергии в этом диапазоне существенно не влияет на сигналы ЛИИ для настоящей конфигурации линз. Погрешность определения объемной доли сажевых частиц составляла $\pm 20\%$, а их средних размеров – $\pm 30\%$.

2.5. Метод отбора проб сажевых частиц на ПЭМ

В работе был реализован метод отбора проб сажевых частиц из пламени для дальнейшего *ex-situ* анализа с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) «FEI Osiris», расположенного в Центре коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники» РАН. Схема реализации метода представлена на рисунке 2.11.

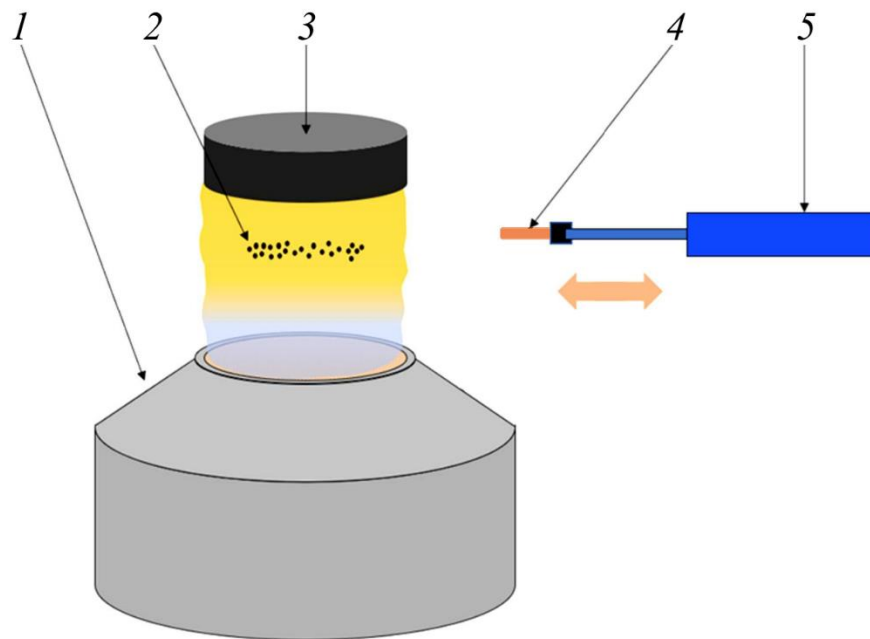
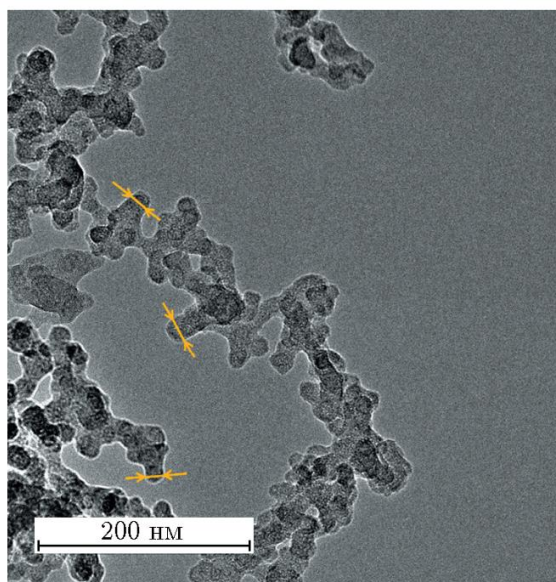


Рисунок 2.11 – Схема реализации метода отбора проб сажевых частиц из пламени.

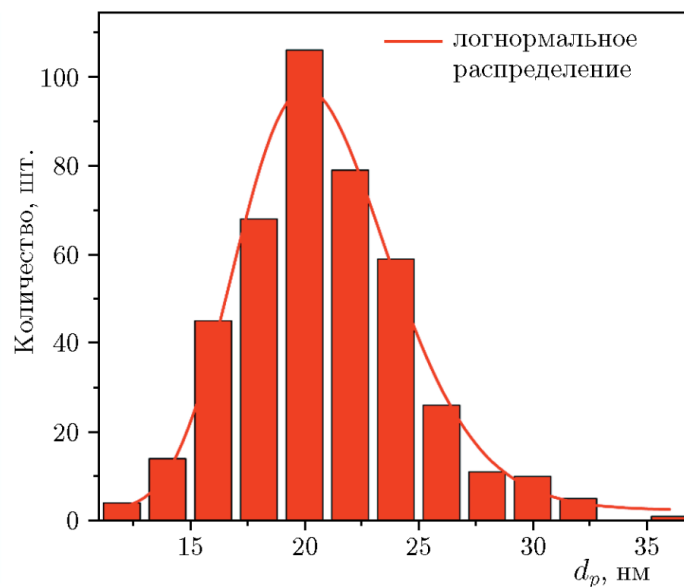
1 – горелка, 2 – частицы сажи, формирующиеся в пламени, 3 – стабилизатор пламени, 4 – медная решетка, 5 – пневмоцилиндр.

Отбор проб частиц сажи для ПЭМ-анализа проводился на медные решетки с покрытием из микро-дырчатого углерода. Взятие проб происходило с использованием пневмоцилиндра и генератора импульсов и задержек BNC Model 575 («Berkeley Nucleonics Corporation»). Время экспозиции решетки в пламени было постоянным и составляло достаточные для покрытия решетки сажей, но малые для пересыщения слоями сажевых частиц 100 мс [216]. Из полученных ПЭМ-изображений статистически извлекались размеры первичных частиц сажи. Затем по полученным данным строилась гистограмма распределения частиц сажи

по размерам, которая описывалась логнормальной функцией. Пример ПЭМ-изображения отобранного образца сажи из пламени и гистограмма распределения частиц сажи по размерам представлены на рисунке 2.12 – (а) и (б), соответственно.



(а)



(б)

Рисунок 2.12 – Пример ПЭМ-изображения отобранного в пламени образца сажи (а). Гистограмма распределения отобранных частиц сажи по размерам (б).

Отбор проб сажевых частиц из пламени этилена с добавками ДМЭ производился на высотах 15 и 20 мм. Для пламени чистого этилена данные по ПЭМ о среднем размере сажевых частиц были взяты из работы [208].

2.6. Численное моделирование

В рамках проведенного исследования было реализовано кинетическое моделирование процесса сажеобразования с использованием свободно распространяемых программных пакетов с открытым исходным кодом OpenSMOKE++ [71] и Cantera [72].

Расчеты в программе OpenSMOKE++ [71] проводились в псевдо-одномерной постановке [217] с граничными условиями, имитирующими предварительно перемешанное плоское стабилизированное пламя – BSS («Burner Stabilized Stagnation flame») [218]. При моделировании были использованы реальные экспериментально измеренные температурные профили, а расчеты объемной доли сажевых частиц в исследованных пламенах проводились с помощью современных версий кинетических механизмов, разработанных группой «CRECK» [219]:

- CRECK_2003_TPRF_HT_IT_ALC_ETHERS [58];
- CRECK_2003_TOT_HT_LT_SOOT_NOX [73].

Первый из механизмов предназначен для моделирования процессов горения при высоких и низких температурах простых углеводородов, спиртов и эфиров, в том числе и ДМЭ и состоит из 256 веществ и 10171 реакции. Второй механизм реализует моделирование роста сажевых частиц при горении обширного спектра углеводородов в широком температурном диапазоне и включает 621 вещество и 27829 реакций. Для реализации задач данной работы, эти два механизма были объединены путем исключения повторяющихся веществ и реакций. Таким образом, центральная газо-фазная часть объединенного кинетического механизма состояла из 200 веществ и 6300 реакций [220]. Полученный механизм описывает высокотемпературный пиролиз и окисление широкого спектра углеводородов и был протестирован в условиях пиролиза и окисления бензола C_6H_6 [221] и высокотемпературного пиролиза ацетилена C_2H_2 [222]. Газо-фазная часть кинетического механизма также включала образование ПАУ крупнее пирена $C_{16}H_{10}$ (к примеру, 9,10-диметилтетрафен $C_{20}H_{16}$ и кораннулен $C_{20}H_{10}$) из бензола

C_6H_6 . Термохимические данные участвующих в реакциях веществ были взяты из литературных данных [154,223,224].

Дискретно-секционная модель, описанная в работе [154], применялась для описания зарождения и дальнейшего роста конденсированной фазы в пламени. Для этого все тяжелые ПАУ и конденсированные частицы были разбиты на 25 классов, т.н. BIN_n , с удвоением массы при переходе от одного класса к следующему. Термохимические свойства этих новых псевдо-частиц рассчитывались исходя из принципа групповой аддитивности [154]. ПАУ, состоящие из более, чем 20 атомов углерода, представляли первые четыре класса, каждый из которых поделен на три подкласса (А, В и С), отличающихся соотношениями атомов водорода к углероду Н/С. Первыми сажевыми частицами в механизме предполагались кластеры, содержащие 320 атомов углерода (BIN_5). Предполагалось, что частицы между классами BIN_5 и BIN_{12} имеют сферическую форму и плотность $1,5 \text{ г/см}^3$. Такая плотность характерна для “молодых” частиц сажи, размер которых, как правило, не превышает 10 нм. Класс BIN_{12} состоит из частиц диаметром примерно равным 10 нм. Классы $BIN_{13} - BIN_{25}$ состоят уже из агрегатов частиц, в которых размер первичных частиц стабилен и равен 10 нм. Общая рассчитанная объемная доля конденсированной фазы включала в себя общие объемы частиц классов с BIN_5 по BIN_{25} с размерами более 2 нм.

Расчеты с помощью программного пакета Cantera [72] проводились в постановке задачи о сталкивающейся с твердой поверхностью струе – «Impinging Jet», моделирующей пламя горелки МакКенна, ограниченного сверху стабилизирующим телом. Возможности пакета позволяют рассматривать различные осесимметричные потоки с независимостью граничных условий параметров потока от радиальной координаты и в приближении малых скоростей ($M \ll 1$) находить автомодельное квази-одномерное решение, в котором соответствующие параметры также не зависят от радиуса. Граничными условиями задачи являлись исходный состав газовой смеси, ее массовый расход через поверхность горелки (на единицу входного сечения), условие равенства нулю скоростей вблизи поверхности стабилизатора (в выходном сечении), а также

температуры газа в этих сечениях, принятые равными 400 и 600 К, соответственно. Пламя в рамках задачи о сталкивающейся струе может стабилизироваться либо в зоне торможения потока, либо, если начальная скорость потока не превосходит нормальной скорости пламени, на входной поверхности, как и было принято в моделировании в данной работе. В расчетную сетку дополнительные точки вводились автоматически при превышении максимального наклона s_{max} или кривизны c_{max} профиля концентрации хотя бы одного из рассчитываемых компонентов смеси. Наклон s определялся как разница концентраций в соседних точках, нормированная на максимальную разницу в пределах расчетной области ($0 < c < 1$). Также в сетку вводились дополнительные точки, если отношение длин соседних интервалов r превышало величину r_{max} . В работе были приняты значения $r_{max} = 3$, $s_{max} = 0,06$, $c_{max} = 0,12$. Результатами являлись пространственные профили температуры и мольных и массовых долей компонентов смеси вдоль высоты пламени. В моделировании с помощью пакета Cantera также использовался совмещенный детальный кинетический механизм окисления и пиролиза углеводородных топлив, разработанный группой «CRECK» с включенными в него секционной моделью роста крупных ПАУ и сажевых частиц [154,225] и блока реакций кинетики горения ДМЭ [58]. В качестве выходного параметра расчетов, характеризующего собой выход сажи в пламени и коррелирующего с ее объемной долей, была принята величина Y_5 , также представляющая собой сумму массовых долей всех классов псевдо-частиц сажи начиная с класса BIN₅ включительно.

Таким образом, в рамках проведенного моделирования для последующего сравнения с экспериментом в качестве основных выходных параметров рассчитывались объемная доля сажевых частиц (OpenSMOKE++ – суммарный объем классов с BIN₅ по BIN₂₅) и суммарная массовая доля псевдо-частиц сажи Y_5 , начиная с класса BIN₅ включительно (Cantera), а также пространственные профили температуры вдоль высоты пламени, что позволило количественно сопоставить предсказания объединенного детального кинетического механизма CRECK с секционной моделью роста ПАУ и сажи с экспериментальными данными и оценить адекватность разработанной расчетной методологии.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ДМЭ НА КИНЕТИКУ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ ЭТИЛЕНА

В данной главе представлены результаты экспериментального и численного исследования процесса сажеобразования при добавках ДМЭ (от 0% до 100%) к этилено-воздушному предварительно перемешанному ламинарному пламени. Изложены полученные термодинамическим методом температурные профили пламен различных составов и данные об объемной фракции конденсированной фазы в пламени, полученные методом лазерной экстинкции на длине волны 520 нм. Изложены результаты измерения объемной доли сажевых частиц и их среднего размера с использованием метода 2D-ЛИИ. Представлены результаты определения оптических свойств формирующихся сажевых частиц: оптической ширины запрещенной зоны и коэффициента дисперсии путем интерпретации экспериментальных данных о спектральном коэффициенте поглощения частиц, полученных методом лазерной экстинкции на длинах волн 405 – 850 нм. Представлены результаты кинетического моделирования объемной доли сажевых частиц. Составы исследованных этилено-воздушных пламен с различными добавками ДМЭ представлены в таблице 3.1. Скорость истечения потока холодной (при 20 °С) топливной смеси для рассмотренных пламен составляла 0,0615 м/с.

Таблица 3.1. Составы исследованных этилено-воздушных пламен.

Пламя №	Состав	Расходы холодных газов, л/ч	Мольные доли веществ в смеси
1	100% C ₂ H ₄ / воздух	C ₂ H ₄ – 88, воздух – 541	C ₂ H ₄ – 0,140, воздух – 0,860
2	85% C ₂ H ₄ + 15% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₄ – 75, ДМЭ – 13, воздух – 541	C ₂ H ₄ – 0,119, ДМЭ – 0,021, воздух – 0,860
3	70% C ₂ H ₄ + 30% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₄ – 62, ДМЭ – 26, воздух – 541	C ₂ H ₄ – 0,099, ДМЭ – 0,041, воздух – 0,860
4	55% C ₂ H ₄ + 45% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₄ – 48, ДМЭ – 40, воздух – 541	C ₂ H ₄ – 0,076, ДМЭ – 0,064, воздух – 0,860

5	40% C_2H_4 + 60% ДМЭ / воздух	C_2H_4 – 35, ДМЭ – 53, воздух – 541	C_2H_4 – 0,056, ДМЭ – 0,084, воздух – 0,860
6	25% C_2H_4 + 75% ДМЭ / воздух	C_2H_4 – 22, ДМЭ – 66, воздух – 541	C_2H_4 – 0,035, ДМЭ – 0,105, воздух – 0,860
7	10% C_2H_4 + 90% ДМЭ / воздух	C_2H_4 – 9, ДМЭ – 79, воздух – 541	C_2H_4 – 0,014, ДМЭ – 0,126, воздух – 0,860
8	100% ДМЭ / воздух	ДМЭ – 88, воздух – 541	C_2H_4 – 0,140, воздух – 0,860

Предварительно перемешанное пламя этилена с воздухом значительно изменяется при добавлении ДМЭ. На рисунке 3.1 представлены фотоизображения исследованных пламен.

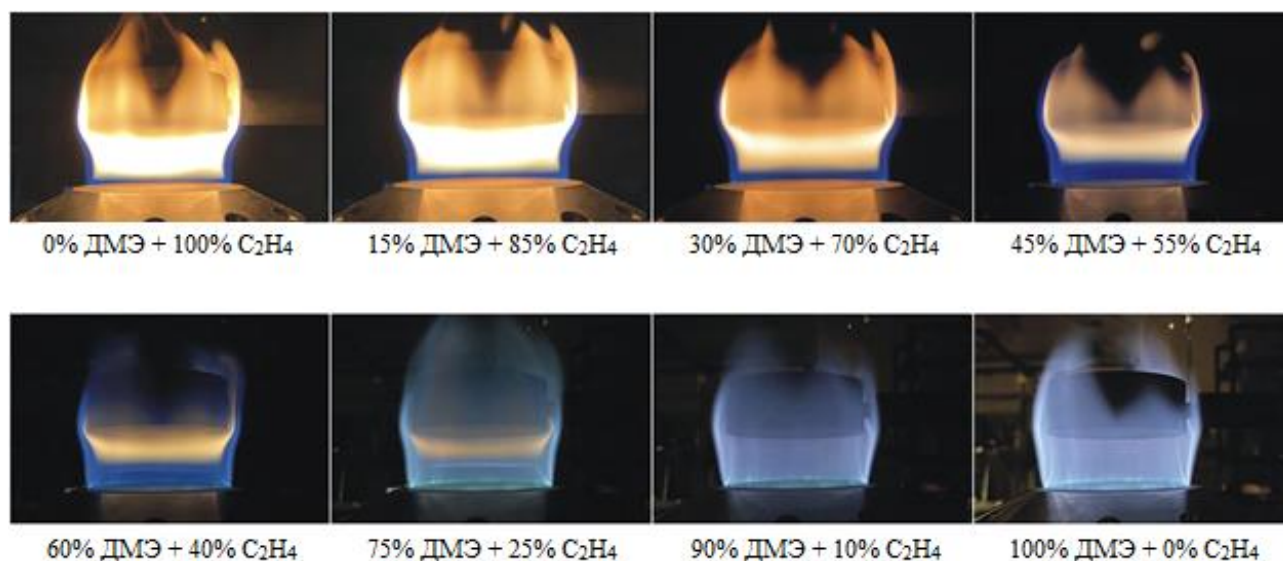


Рисунок 3.1 – Изменения в структуре и свечении этилено-воздушного пламени при различных добавках ДМЭ.

На данных изображениях синяя зона пламени – зона окисления, в которой протекают основные химические реакции разложения топлива. После нее следует область формирования частиц, в которой образуются предшественники частиц сажи, а затем следует светящаяся желтым часть пламени, в которой образуются и растут частицы сажи. Добавление ДМЭ влияет на высоту зоны окисления. При

добавлении 15% ДМЭ эти изменения еще не наблюдаются визуально, однако можно заметить небольшое увеличение яркости желтой зоны в этом пламени по сравнению с пламенем чистого этилена с воздухом. В этих двух режимах область окисления довольно узкая и имеет ширину порядка 2 – 3 мм, а изображение характеризуется в первую очередь желтым свечением продуктов горения. Но с добавлением 45% ДМЭ зона окисления значительно увеличивается. При добавлении 75% ДМЭ она уже занимает практически половину от исследуемой высоты, желтое свечение частиц сажи видно слабо, т.е. в этом пламени образуется очень мало сажи. В составах с добавкой 90% ДМЭ и чистого ДМЭ визуально сажи больше не наблюдается.

3.1. Температурные профили этилено-воздушного пламени

Температурные профили, измеренные микро-термопарным методом, описанным в разделе 2.2, в зависимости от высоты над срезом горелки, полученные в смесях с различными добавками ДМЭ к этилено-воздушному пламени, представлены на рисунке 3.1.1.

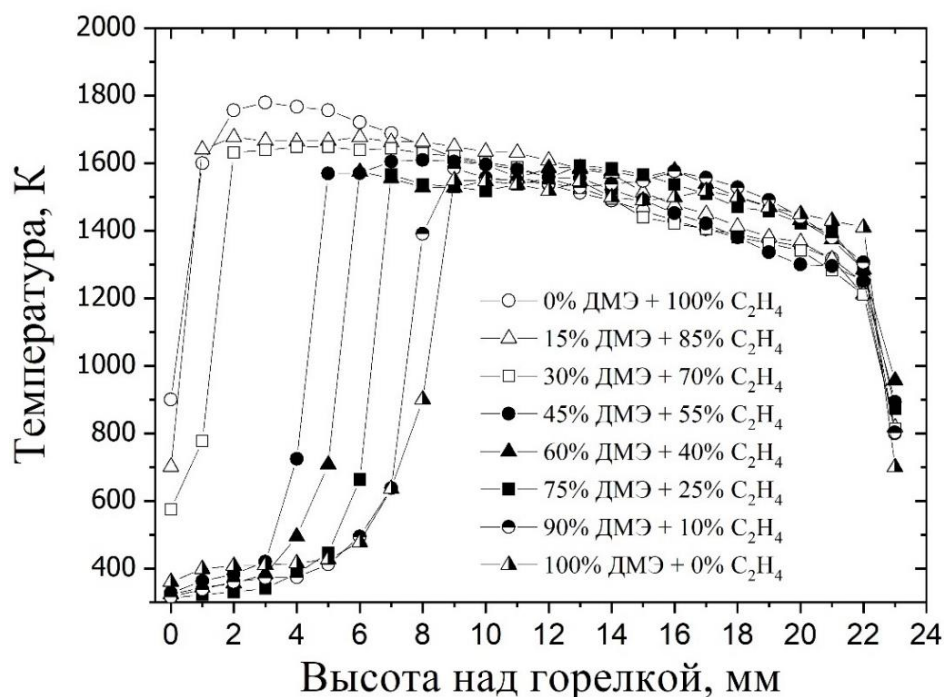


Рисунок 3.1.1 – Профили температуры исследованных этилено-воздушных пламен в зависимости от высоты над срезом горелки.

Из рисунка 3.1.1 видно, что температурный профиль изменяется с увеличением добавки ДМЭ к этилену. Основной температурный градиент смещается по мере увеличения количества ДМЭ вверх по потоку от 0 до 9 мм. Такое поведение температуры неизбежно должно влиять на процессы сажеобразования. Соответственно, для проведения корректного моделирования роста объемной доли конденсированной фазы в исследуемых пламенах в качестве граничных условий расчета были использованы измеренные температурные профили.

Различия в температурных профилях пламен с различными содержаниями ДМЭ можно объяснить особенностями кинетики горения топливных смесей, а также значениями удельной теплоты сгорания этилена и ДМЭ, которые различаются почти в 2 раза: 47,2 МДж/кг у этилена и 28,4 МДж/кг у ДМЭ. Последнее различие может повлиять на максимальную температуру горения. Образование и отличную длину “холодной” зоны в пламени вблизи среза горелки можно объяснить различиями во времени индукции самовоспламенения, которое увеличивается при замене этилена на ДМЭ.

3.2. Определение влияния добавок ДМЭ на объемную долю сажевых частиц в этилено-воздушном пламени методом ЛЭ

На рисунках 3.2.1, 3.2.2 представлено сравнение расчетных данных и экспериментальных измерений объемной доли сажевых частиц в исследованных пламенах в зависимости от высоты над срезом горелки.

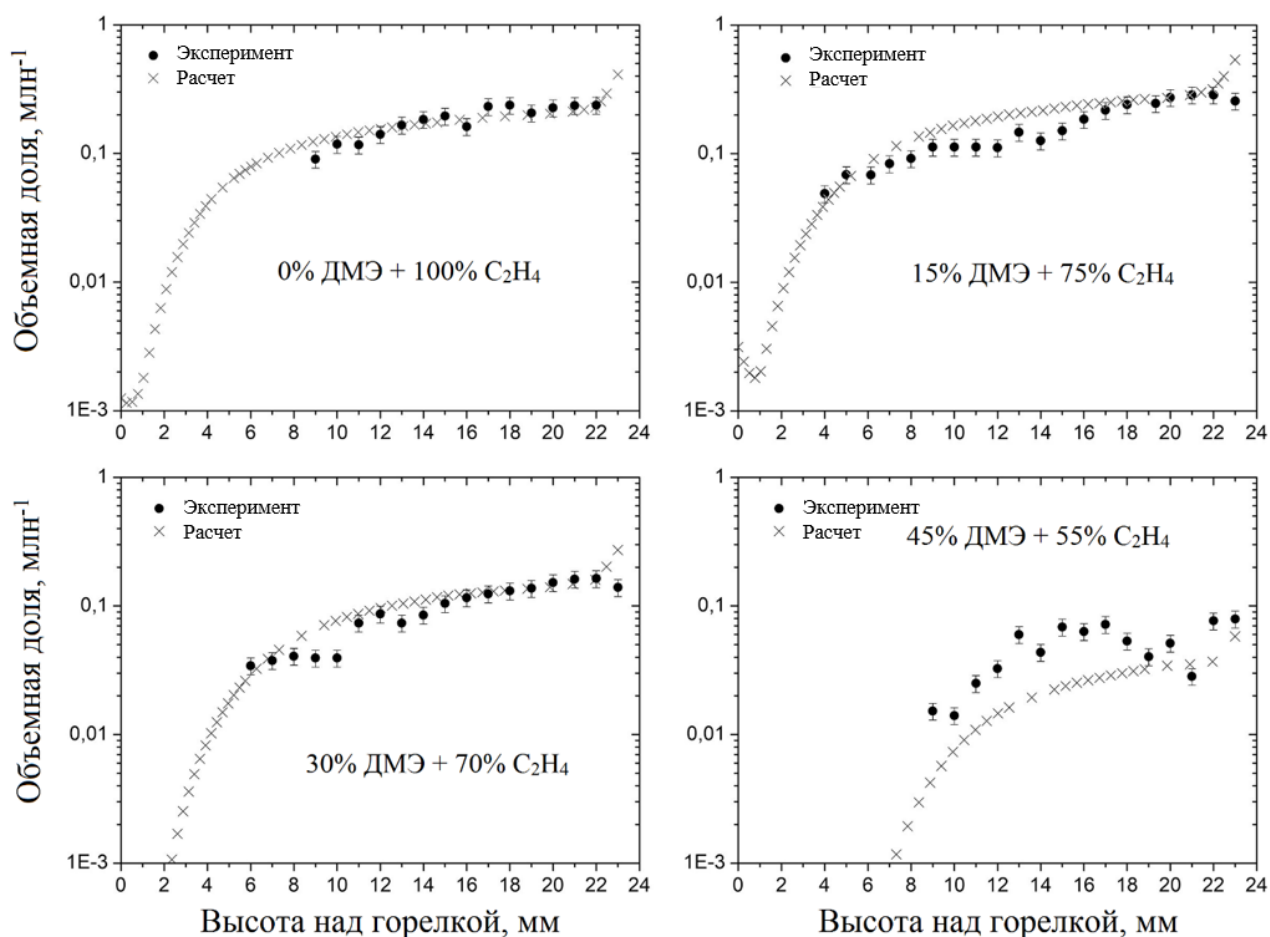


Рисунок 3.2.1 – Объемная доля сажевых частиц в исследованных смесях в зависимости от высоты над срезом горелки.

Экспериментальные данные были получены на основе измерений методом лазерной экстинкции на 520 нм с использованием методики, описанной в разделе 2.3.1. Результаты расчетов были получены с использованием описанных выше кинетических механизмов и экспериментально измеренных температурных профилей.

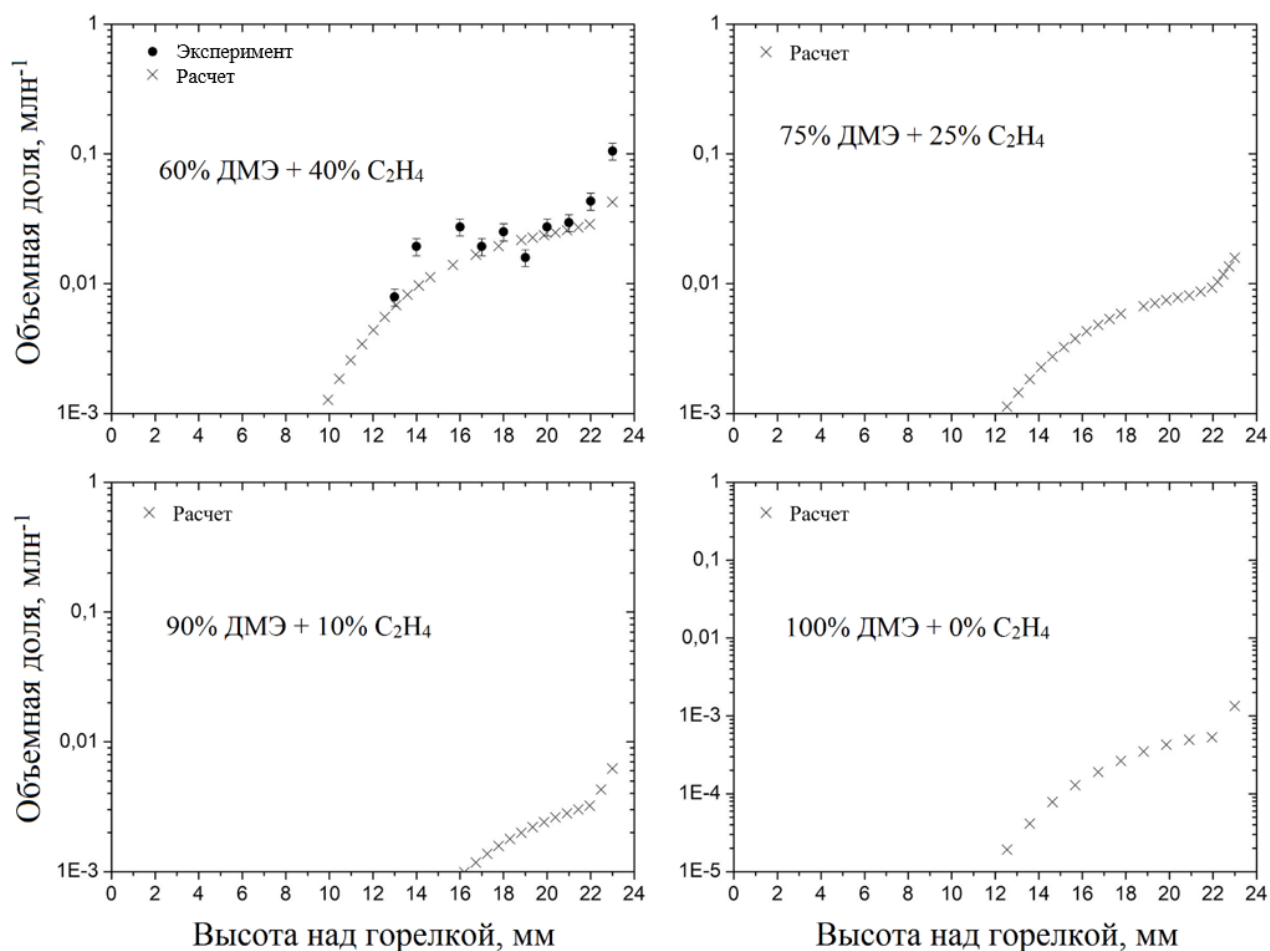


Рисунок 3.2.2 – Объемная доля сажевых частиц в исследованных смесях в зависимости от высоты над срезом горелки.

Экспериментальные значения объемной доли для пламен этилена с содержанием ДМЭ более 60% не представлены на графиках в виду того, что для этих режимов пламени фиксировалось падение интенсивности излучения менее, чем на 1%, что эквивалентно заявленной стабильности луча лазерного модуля, использованного в данной работе. Таким образом, для режимов пламени этилен/ДМЭ с содержанием ДМЭ более 60% экспериментально определить достоверные значения объемной доли сажи в рамках данной работы не удалось.

Исходя из данных, представленных на рисунках 3.2.1 и 3.2.2, конечное максимальное значение объемной фракции сажи на высоте 22 мм над срезом горелки представлено на рисунке 3.2.3 в зависимости от содержания ДМЭ в топливной смеси.

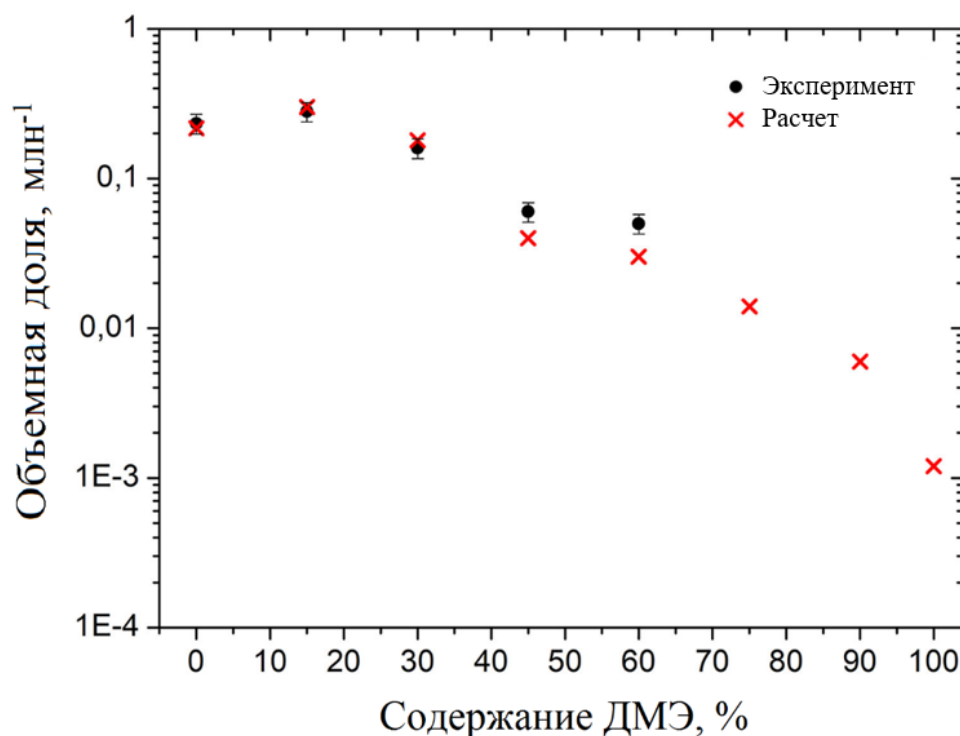


Рисунок 3.2.3 – Конечное максимальное значение объемной доли сажи на высоте 22 мм над срезом горелки в зависимости от содержания ДМЭ.

Из рассмотрения данных с рисунков 3.2.1 – 3.2.3 видно, что разбавление 15% этилена ДМЭ не приводит к снижению объемной доли сажи по отношению к пламени чистого этилена, максимальна величина которого составляла 0,3 частей на миллион (млн^{-1}). Экспериментально определенная объемная доля сажи, предполагающая постоянное значение $E(m_{520}) = 0,3$, хорошо согласуется со значениями, полученными в результате расчетов с использованием секционного кинетического механизма образования сажи группы «CRECK». При дальнейшем увеличении количества ДМЭ до 30% объемная доля сажи уменьшается примерно в 2 раза на конечной высоте пламени по сравнению с пламенем чистого этилена, что также хорошо согласуется с расчетными результатами. Добавление 45% ДМЭ снижает объемную долю конденсированной фазы еще более значительно – примерно в 3 раза по сравнению с чистым этиленовым пламенем. Дальнейшее разбавление топлива до 60% ДМЭ приводит к падению экспериментально измеренного значения объемной доли сажи до 0,04 – 0,01 млн^{-1} , что на порядок меньше значений, измеренных в пламени чистого этилена. В пламени 75%, 90% и

100% ДМЭ как было описано выше экспериментальные данные отсутствуют, однако, результаты расчетов указывают на дальнейшее значительное снижение объемной доли сажи при увеличении содержания ДМЭ. При 100%-ной концентрации ДМЭ в пламени максимальное расчетное значение f_v достигает 6×10^{-3} млн⁻¹.

Чтобы проверить, не связано ли такое сильное падение объемной доли сажи с увеличением содержания ДМЭ в пламени с ранее зарегистрированным изменением температурного профиля, были проведены расчеты f_v для различных температурных профилей. На рисунке 3.2.4 показаны результаты таких расчетов в пламени ДМЭ - воздух в зависимости от высоты над горелкой для двух различных экспериментальных температурных профилей: 1 и 8, представленных ранее на рисунке 3.1.1.

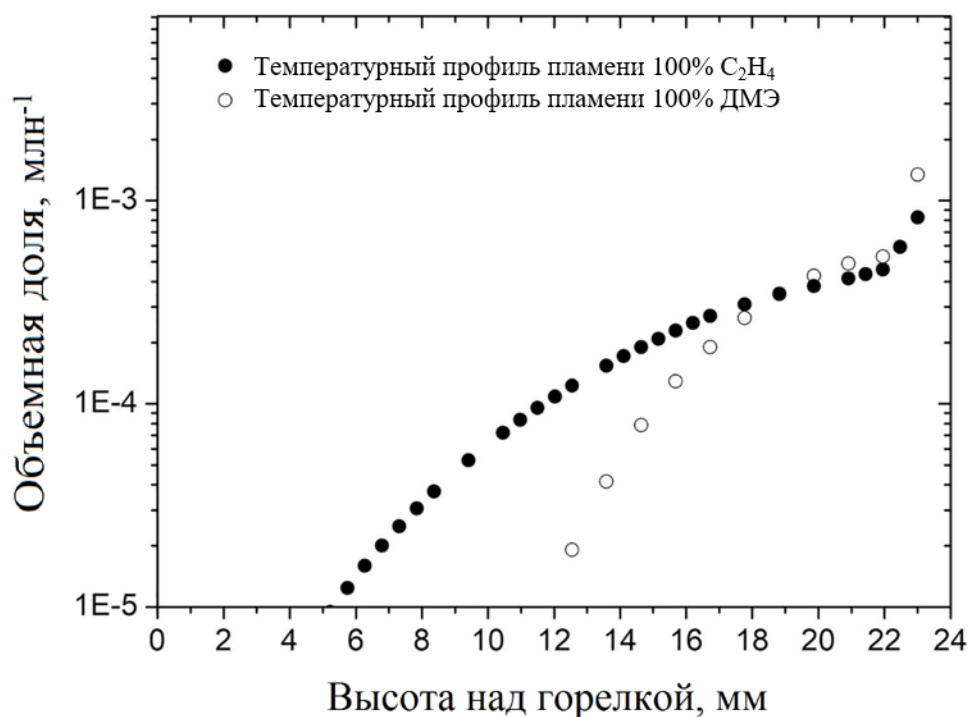


Рисунок 3.2.4 – Результаты расчета объемной доли сажи от высоты над горелкой в пламени ДМЭ-воздух при использовании профилей температуры, представленных на рисунке 3.1.1.

Как видно из результатов, сдвиг температурного градиента по высоте пламени влияет на время образования сажи, но не на конечное значение ее объемной доли. Таким образом, очевидно, что основное влияние на величину объемной доли сажи при разбавлении этилена ДМЭ оказывает не температурный профиль, а кинетика образования сажи.

3.3. Определение влияния добавок ДМЭ на объемную долю и средние размеры сажевых частиц в этилено-воздушном пламени методами 2D-ЛИИ и ПЭМ

На рисунке 3.3.1 представлены результаты экспериментального определения объемной доли сажи методом 2D-ЛИИ, подробно описанном в разделе 2.4.1, и результаты численного моделирования параметра Y_5 , характеризующего собой сумму массовых долей всех крупных ПАУ и классов псевдо-частиц сажи в дискретно-секционной модели. Ограничение представленных сигналов 2D-ЛИИ высотами 12...18 мм связано с пространственным разрешением пламени ≈ 2 мм.

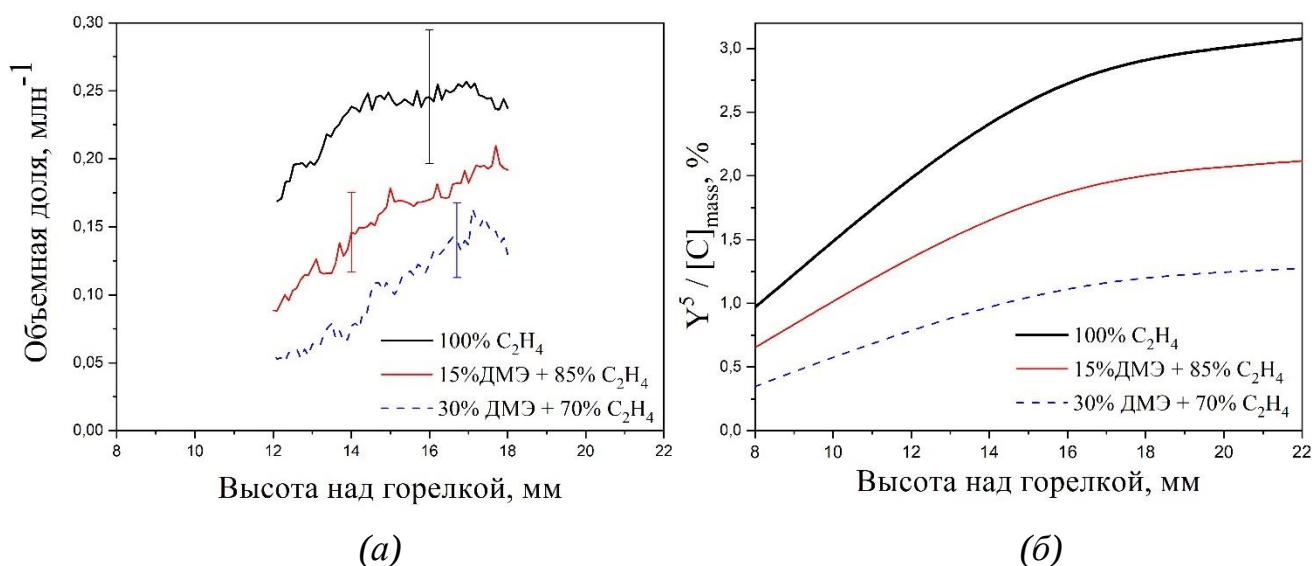


Рисунок 3.3.1 – Экспериментально измеренная объемная доля частиц сажи (a) и расчетный выход сажи (б) в зависимости от высоты над горелкой.

Из рисунка 3.3.1(a) видно, что для всех режимов пламени характерно увеличение объемной доли сажевых частиц с ростом высоты. Пламя чистого

этилена продемонстрировало наибольшую величину f_v на высотах от 12 до 18 мм, в то время как наименьшую величину в этой области продемонстрировало пламя с 30%-ой добавкой ДМЭ. Объемная доля сажи в пламени чистого этилена также демонстрирует выход параметра на плато на уровне $0,25 \text{ млн}^{-1}$ в области 14 – 18 мм, тогда как для пламен с добавками ДМЭ характерен монотонный рост f_v с высотой. На рисунке 3.3.1(б) представлены результаты численного моделирования выхода сажи Y_5 , где для всех трех режимов наблюдается рост параметра с высотой. Наибольший выход сажи наблюдается в пламени чистого этилена, наименьший – в пламени с 30% ДМЭ. Было обнаружено хорошее качественное согласие результатов эксперимента и расчета, однако расчет демонстрирует большее снижение выхода сажи при добавках ДМЭ.

На рисунке 3.3.2 представлены результаты измерения средних размеров сажевых частиц методами 2D-ЛИИ и ПЭМ. Результаты ПЭМ для пламени чистого этилена на рисунке 3.3.2(а) взяты из работы [208].

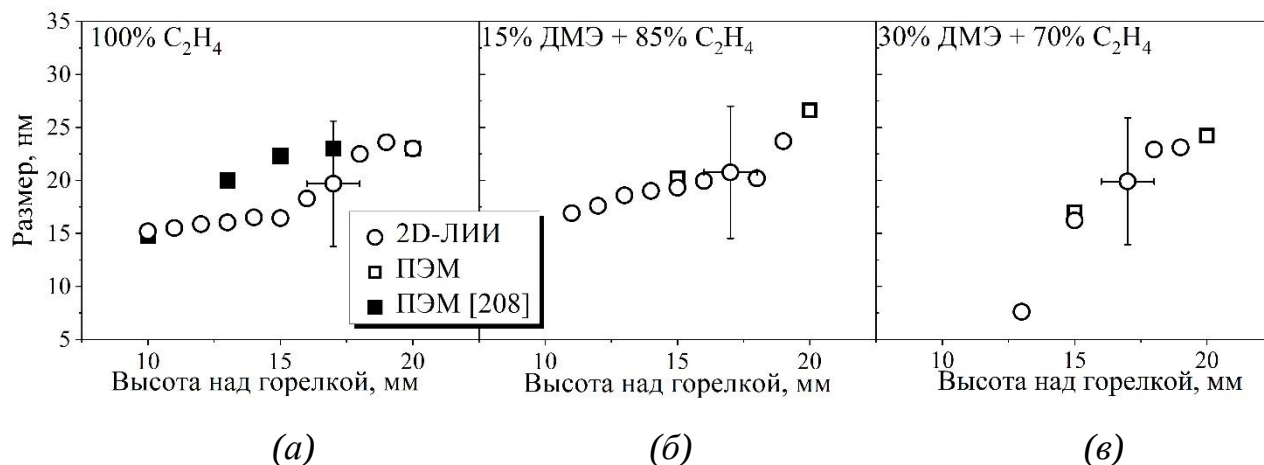


Рисунок 3.3.2 – Размеры сажевых частиц в пламенах чистого этилена (а), этилена с 15% добавкой ДМЭ (б) и этилена с 30% добавкой ДМЭ (в).

Результаты обеих методик демонстрируют рост частиц сажи от размеров ~15 нм на высотах пламени 10 – 11 мм до размеров ~23 нм на высотах 19 – 20 мм. Для данных, полученных методом 2D-ЛИИ и ПЭМ из работы [208] характерен плавный выход результатов на уровень 23 – 24 нм в самой верхней области пламени – 17 –

20 нм. В целом методики хорошо согласуются друг с другом и демонстрируют не превышающие пределов погрешности отклонения друг от друга.

На рисунке 3.3.2(б) представлены результаты измерений размеров сажевых частиц в пламени этилена с 15% добавкой ДМЭ, полученные методами 2D-ЛИИ и ПЭМ. Оба набора данных демонстрируют рост размеров частиц с высотой пламени. Метод 2D-ЛИИ демонстрирует рост размеров от 17 нм на высоте 11 мм до 24 нм на высоте 19 мм, в то время как метод ПЭМ показал рост от 20 нм на высоте 15 мм до 27 нм на 20 мм. Обе методики согласуются между собой, а отличия в результатах не превышают 15%, что находится в пределах погрешности измерений.

На рисунке 3.3.2(в) представлен аналогичный набор данных о средних размерах сажевых частиц, формирующихся в пламени этилена с 30% добавкой ДМЭ, полученные методами 2D-ЛИИ и ПЭМ. Ввиду высокой зашумленности экспериментального сигнала, показания 2D-ЛИИ ниже 13 мм по высоте обработать не удалось, в связи с чем на графике они не представлены. По аналогии с предыдущими пламенами, обе методики демонстрируют рост размеров частиц с высотой пламени: данные 2D-ЛИИ – от 8 нм на высоте 13 мм до 23 нм на высоте 19 мм, данные ПЭМ – от 17 нм на высоте 15 мм до 24 нм на высоте 20 мм. Результаты согласуются, а их отличие не превышает пределов погрешности методов. В режимах пламени с добавками ДМЭ не наблюдалось выхода размеров на плато, при этом в сравнении с чисто этиленовым пламенем, в этих режимах было обнаружено увеличение угла наклона зависимости размеров наночастиц от высоты пламени, что особенно характерно для пламени с 30% ДМЭ.

При анализе данных ПЭМ на высотах 15 мм во всех исследованных пламенах оказывается, что средний размер частиц сажи составляет 22, 20 и 17 нм при движении от чисто этиленового пламени в сторону разбавления ДМЭ. Одновременно с этим размеры, определенные методом ПЭМ, на высоте 20 мм примерно равны для всех исследованных пламени и имеют разброс значений 24 – 27 нм. Ввиду этого, можно сделать вывод, что с ростом добавок ДМЭ сужается зона сажеобразования, хотя при этом времени нахождения (роста) частиц в пламени

оказывается достаточно для достижения ими близких максимальных размеров порядка 23 – 26 нм.

На рисунке 3.3.3 представлены результаты моделирования мольных долей условных соединений различных классов дискретно-секционной модели BIN_n , представляющих собой распределение сажевых частиц по размерам. Данные представлены для высот пламен 13 и 20 мм.

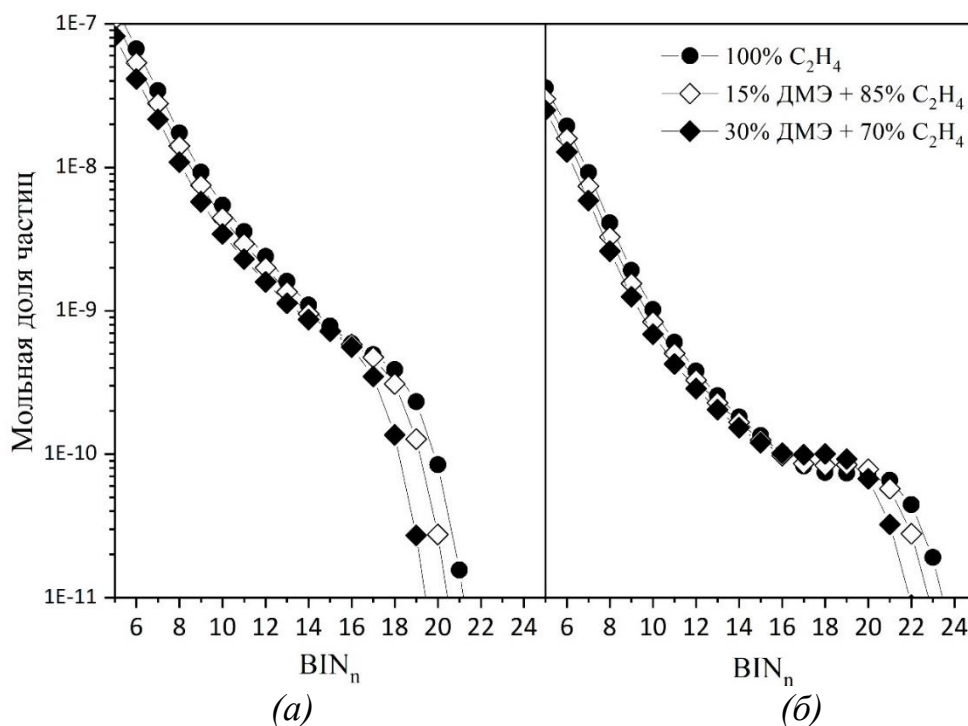


Рисунок 3.3.3 – Расчетные мольные доли условных соединений BIN_n , представляющие распределение сажевых частиц по размерам на высотах 13 (а) и 20 мм (б) над горелкой.

Видно, что предсказываемое расчетами распределение сажевых частиц, формирующихся в пламени, по размерам имеет весьма отличный от логнормального распределения, описанного в разделе 2.4.1 соотношением 2.4.10, характер. Данный факт может быть обусловлен как несовершенством дискретно-секционной модели механизма, значительно упрощенный по сравнению с реальными процессами роста сажи, так и ограниченностью метода ПЭМ, не позволяющим регистрировать частицы сажи размером менее 8 нм. Из рисунка видно, что на высоте 13 мм концентрации крупных частиц сажи, которым

соответствуют BIN_{17} и выше, в пламени чистого этилена превышают концентрации в пламенах с добавками ДМЭ. В пламени с 15% ДМЭ мольные доли выше, чем в пламени с 30% ДМЭ, при этом разница между концентрациями растет с увеличением номера BIN_n . На высоте пламени 20 мм существенные расхождения в концентрациях частиц для разных пламен наблюдаются только начиная с BIN_{21} и выше. Видно также, что мольные доли частиц $BIN_{12} - BIN_{19}$ для высоты 13 мм выше, чем на высоте 20 мм, однако, для высоты 20 мм характерна более высокая концентрация $BIN_{20} - BIN_{25}$.

3.4. Определение влияния добавок ДМЭ на оптические свойства сажевых частиц в этилено-воздушном пламени методом ЛЭ

На рисунке 3.4.1 представлены результаты определения коэффициента дисперсии частиц, формирующихся в этилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ в зависимости от высоты пламени. Коэффициент дисперсии был определен с применением метода лазерной экстинкции для определения поглощательной способности частиц по методике, описанной в разделе 2.3.3.

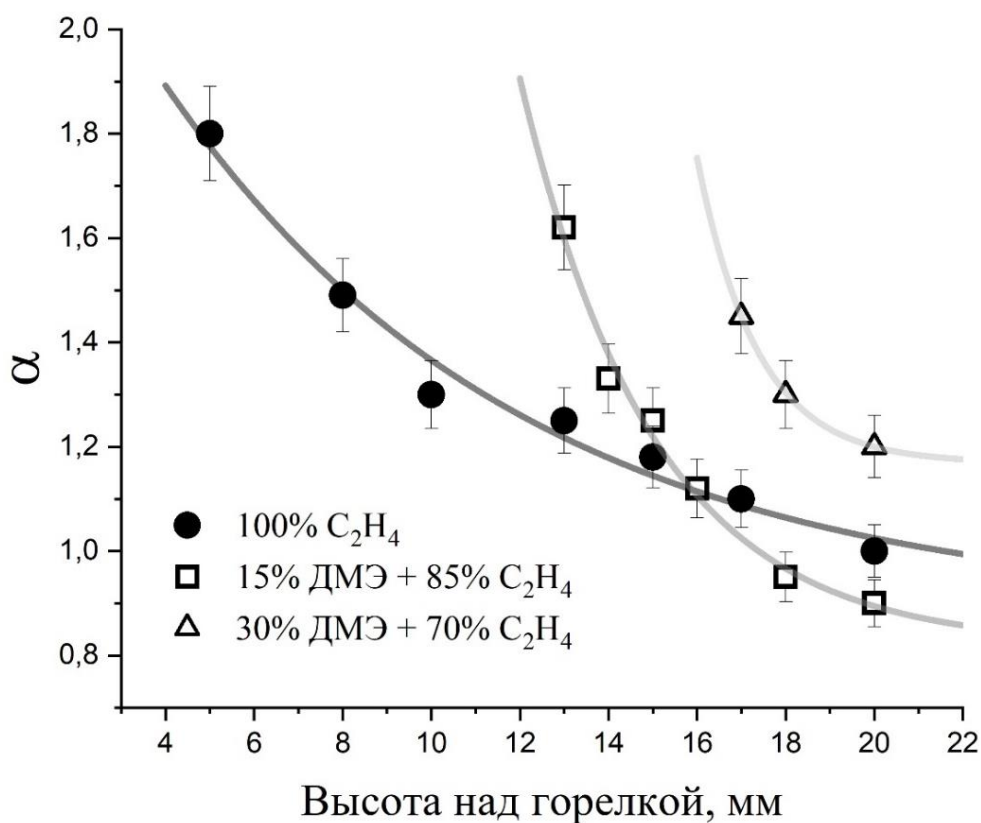


Рисунок 3.4.1 – Коэффициент дисперсии сажевых частиц, формирующихся в этилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ в зависимости от высоты пламени.

Из полученных данных видно, что с ростом высоты пламени, коэффициент дисперсии частиц уменьшается, а с увеличением степени разбавления этилена ДМЭ сдвигаются кривые его убывания. Значения коэффициента дисперсии в диапазоне 1,5 – 2 характерны для “молодых” или еще зарождающихся частиц сажи с размерами порядка 11 – 13 нм. Такие точки соответствуют нижним высотам пламени, находящимися вблизи начала зоны желтого излучения пламени, характерного для сажевых частиц. Значения коэффициента дисперсии частиц порядка 0,9 – 1,1 относятся к уже сформированным “зрелым” сажевым частицам с размерами более 15 нм. Полученные результаты согласуются с литературными данными [226,227], где для высот 8 – 10 мм характерны значения коэффициента дисперсии 1,5 – 2,5, а для высот пламени более 15 мм – ~1. В случае чистого этилена коэффициент дисперсии монотонно убывает с 1,8 в нижней части пламени до 1,00 на высоте 20 мм, что свидетельствует о классическом механизме созревания аэрозоля: широкое полидисперсное распределение в зоне активной нуклеации и коагуляции постепенно сужается по мере выгорания мелких фракций и гомогенизации частиц, выходя на почти монодисперсный режим в верхней части пламени. Добавка 15% ДМЭ сужает распределение частиц по их оптическим свойствам, практически не меняя при этом конечные значения α в верхней части пламени по сравнению с чистым этиленом. Коэффициент дисперсии меняется от 1,62 на высоте 13 мм до 0,9 на высоте 20 мм. 30% добавка ДМЭ увеличивает конечные значения коэффициента дисперсии в верхней части пламени, что свидетельствует о серьезном торможении развития морфологии сажевых частиц в пламени и уменьшении их конечного размера. Коэффициент дисперсии в этом случае принимает значение 1,45 на высоте 17 мм и резко снижается до уровня 1,2 на высоте 20 мм.

На рисунке 3.4.2 представлены результаты определения оптической ширины запрещенной зоны сажевых частиц, формирующихся в этилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ в зависимости от высоты. Значения определялись с помощью метода лазерной экстинкции по методике, описанной в разделе 2.3.3.

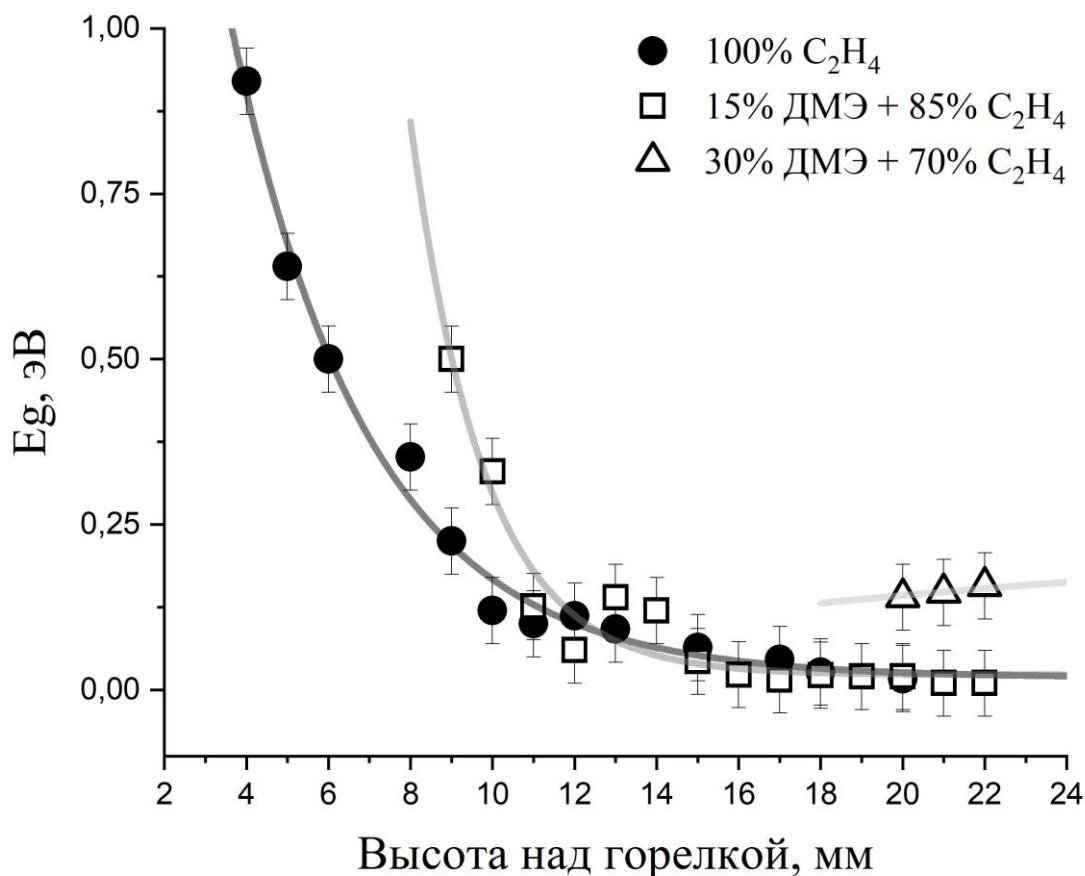


Рисунок 3.4.2 – Оптическая ширина запрещенной зоны сажевых частиц, формирующихся в этилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ в зависимости от высоты пламени.

Из приведенных данных видно, что по аналогии с коэффициентом дисперсии, с увеличением высоты пламени оптическая ширина запрещенной зоны сажевых частиц уменьшается, а увеличение добавки ДМЭ в пламя уменьшает начальные значения E_g и скорость их снижения вдоль высоты пламени. Наблюдается тенденция уменьшения E_g при росте сажевых частиц вплоть до крайне низких значений порядка 0,02 эВ. Такие результаты хорошо согласуются с процессом

трансформации внутренней структуры сажевых частиц с увеличением их размеров путем графитизации, когда структура сажевых наночастиц переходит от аморфной к частично упорядоченной, близкой к структуре графита, с характерным высоким содержанием зон плотноупакованных графеновых плоскостей. При этом за счет увеличения количества электронов проводимости растет поглощательная способность сажевых частиц в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра. Таким образом, с ростом сажевых частиц, формирующихся в пламени, значения их оптической ширины запрещенной зоны стремятся к 0, т.е. частицы приближаются к состоянию проводника, которым является графит. 15% добавка ДМЭ практически не вносит существенного изменения в конечные значения E_g , но при этом, как и в случае коэффициента дисперсии, сдвигает кривую в область больших высот. Экспериментально проследить за влиянием 30% добавки ДМЭ на динамику изменения E_g не удалось, однако полученные результаты демонстрируют увеличение конечного значения ширины запрещенной зоны частиц с уровня $\sim 0,01$ эВ до 0,14 – 0,15 эВ, что свидетельствует о подавлении 30% добавкой ДМЭ развития морфологии частиц и отдалении их конечной структуры от графитообразной.

Выводы к главе 3

1. Влияние ДМЭ на макроструктуру и температурные режимы пламени.
 - Добавление ДМЭ приводит к существенной трансформации структуры пламени: увеличение доли ДМЭ (начиная с 45%) вызывает значительное расширение зоны окисления и смещение основного температурного градиента вверх по потоку (от 0 до 9 мм).
 - Изменение температурных профилей обусловлено кинетическими особенностями горения смесей и почти двукратным различием в удельной теплоте сгорания этилена (47,2 МДж/кг) и ДМЭ (28,4 МДж/кг), а также увеличением времени индукции самовоспламенения при разбавлении этилена ДМЭ.
2. Количественное снижение выхода сажи.

- Замещение этилена ДМЭ приводит к монотонному снижению объемной доли сажевых частиц f_v . В то время как в пламени чистого этилена f_v достигает $0,3 \text{ млн}^{-1}$, уже при добавлении 30% ДМЭ этот показатель падает в 2 раза, при 45% – в 3 раза, а при 60% ДМЭ – уже на порядок (до $0,01 - 0,04 \text{ млн}^{-1}$). При этом добавка 15% ДМЭ существенно не повлияла на выход сажи по сравнению с чисто этиленовым пламенем.

- Обнаружено хорошее качественное и количественное согласие экспериментальных данных с результатами дискретно-секционного моделирования. В пламенах с содержанием ДМЭ более 60% (75%, 90%, 100%) экспериментальное определение f_v методом ЛЭ оказалось невозможным из-за крайне низкого сигнала поглощения ($<1\%$), что подтверждает практически полное подавление выхода сажи добавками. Согласно расчетам, в пламени чистого ДМЭ максимальная величина f_v не превышает $6 \times 10^{-3} \text{ млн}^{-1}$.

- Снижение выхода сажи при разбавлении этилена ДМЭ обусловлено преимущественно химическими (кинетическими) факторами, а не изменением температурного профиля, поскольку сдвиг температурного градиента влияет на время образования, но не на конечную объемную долю сажи.

3. Динамика роста размеров сажевых частиц.

- Во всех исследованных режимах наблюдается рост среднего размера сажевых частиц по высоте пламени: от $\sim 5 - 17 \text{ нм}$ в нижней зоне пламени до $\sim 23 - 27 \text{ нм}$ на высоте 20 мм).

- При увеличении доли ДМЭ сужается зона активного сажеобразования, однако частицы успевают достигать близких друг другу максимальных размеров ($24 - 27 \text{ нм}$) в верхней части пламени, что свидетельствует о замедлении скорости их роста в начале процесса при сохранении конечных размеров ввиду все еще достаточного времени роста.

- Выявлено хорошее качественное согласие экспериментальных данных (2D-ЛИИ и ПЭМ) с результатами дискретно-секционного моделирования, хотя расчет предсказывает большее подавление выхода сажи добавками ДМЭ, чем наблюдается экспериментально.

4. Эволюция оптических свойств (коэффициента дисперсии и оптической ширины запрещенной зоны) сажевых частиц.

- С ростом высоты пламени и увеличением размера частиц наблюдается закономерное уменьшение коэффициента дисперсии (с 1,5 – 2,0 до ~1,0) и оптической ширины запрещенной зоны (стремление к 0 эВ), что соответствует процессу графитизации сажевых частиц и переходу их структуры от аморфной к частично-упорядоченной с меньшей поглощательной способностью в видимом диапазоне.

- Добавка 15% ДМЭ практически не меняет конечные оптические свойства в верхней части пламени, но смещает область их изменения вверх по потоку пламени.

- Добавка 30% ДМЭ приводит к серьезному торможению морфологического развития частиц: конечное значение ширины запрещенной зоны возрастает до 0,14 – 0,15 эВ в сравнении с ~0,01 эВ для пламени чистого этилена, что указывает на сохранение менее упорядоченной структуры сажи и свидетельствует о подавлении процесса графитизации добавкой ДМЭ.

Все основные результаты, полученные в данной главе представлены в статьях [1, 2, 5] из списка публикаций соискателя по теме диссертации.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ДМЭ НА КИНЕТИКУ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ АЦЕТИЛЕНА

В данной главе представлены результаты экспериментального и численного исследования процесса сажеобразования при малых добавках ДМЭ к ацетилено-воздушному предварительно перемешанному ламинарному пламени. Изложены полученные термопарным методом температурные профили пламен различных составов, а также полученные методом лазерной экстинкции на длинах волн 405 – 850 нм данные об объемной доле формирующихся в пламени сажевых частиц, а также об их оптической ширине запрещенной зоны. Представлены полученные из анализа фотографий просвечивающего электронного микроскопа данные о среднем размере сажевых частиц. Изложены результаты кинетического моделирования объемного выхода сажевых частиц в исследованных пламенах. Составы исследованных ацетилено-воздушных пламен с различными добавками ДМЭ представлены в таблице 4.1. Скорость истечения потока холодной (при 20 °С) топливной смеси для рассмотренных пламен составляла 0,039 м/с.

Таблица 4.1. Составы исследованных ацетилено-воздушных пламен.

Пламя №	Состав	Расходы холодных газов, л/ч	Мольные доли веществ в смеси
1	100% C ₂ H ₂ / воздух	C ₂ H ₂ – 84, воздух – 545	C ₂ H ₂ – 0,131, воздух – 0,869
2	94,2% C ₂ H ₂ + 5,8% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₂ – 79, ДМЭ – 5, воздух – 545	C ₂ H ₂ – 0,123, ДМЭ – 0,008, воздух – 0,869
3	84,6% C ₂ H ₂ + 15,4% ДМЭ / воздух	C ₂ H ₂ – 71, ДМЭ – 13, воздух – 545	C ₂ H ₂ – 0,111, ДМЭ – 0,020, воздух – 0,869

4.1. Температурные профили ацетилено-воздушного пламени

На рисунке 4.1.1 представлены температурные профили исследованных ацетилено-воздушных пламен с небольшими добавками ДМЭ, полученные микро-термопарным методом, описанным в разделе 2.2, в зависимости от высоты над срезом горелки.

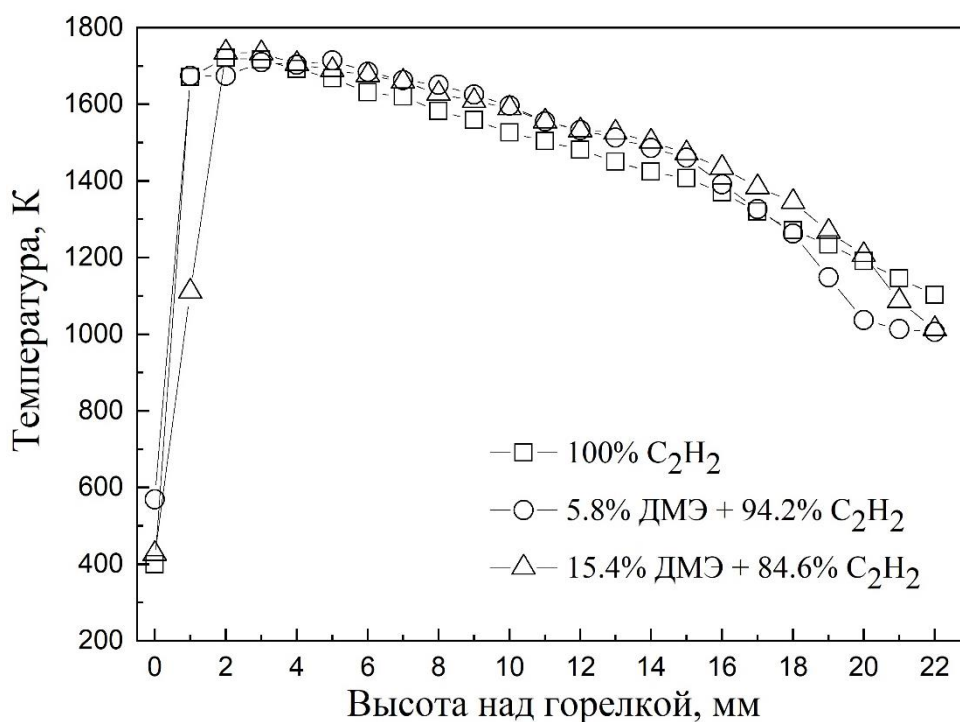


Рисунок 4.1.1 – Профили температуры исследованных ацетилено-воздушных пламен в зависимости от высоты над срезом горелки.

Из показаний температуры видно, что небольшие добавки ДМЭ к ацетилено-воздушному пламени не внесли существенных изменений в температурные профили пламен исследованных составов на протяжении всех высот. Наблюдается небольшое смещение градиента температуры в диапазоне высот 0 – 2 мм при 15% добавке ДМЭ, что, как и в случае с этилено-воздушным пламенем, может быть объяснено различиями удельных теплот сгорания ацетилена (50,4 МДж/кг) и ДМЭ (28,4 МДж/кг) и изменением во времени индукции самовоспламенения, которое увеличивается при разбавлении ацетилена ДМЭ. Однако в целом, как уже было отмечено выше, с учетом погрешности метода измерения (± 50 К) температурные профили ацетилено-воздушного пламени с увеличением добавки ДМЭ отличаются не существенно. Таким образом, основной причиной влияния добавок ДМЭ на горение ацетилено-воздушного пламени в исследованных условиях предполагаются изменения в кинетике сажеобразования, а не в температурных профилях.

4.2. Определение влияния добавок ДМЭ на объемную долю сажевых частиц в ацетилено-воздушном пламени методом ЛЭ

На рисунке 4.2.1 представлены результаты экспериментального и расчетного исследования объемной доли сажевых частиц f_v в ацетилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ в зависимости от высоты над горелкой. В качестве результата моделирования приведена величина Y_5 , являющаяся, согласно методике численного моделирования, описанной в разделе 2.6, суммой всех массовых долей классов псевдо-частиц сажи VIN_n при $n \geq 5$.

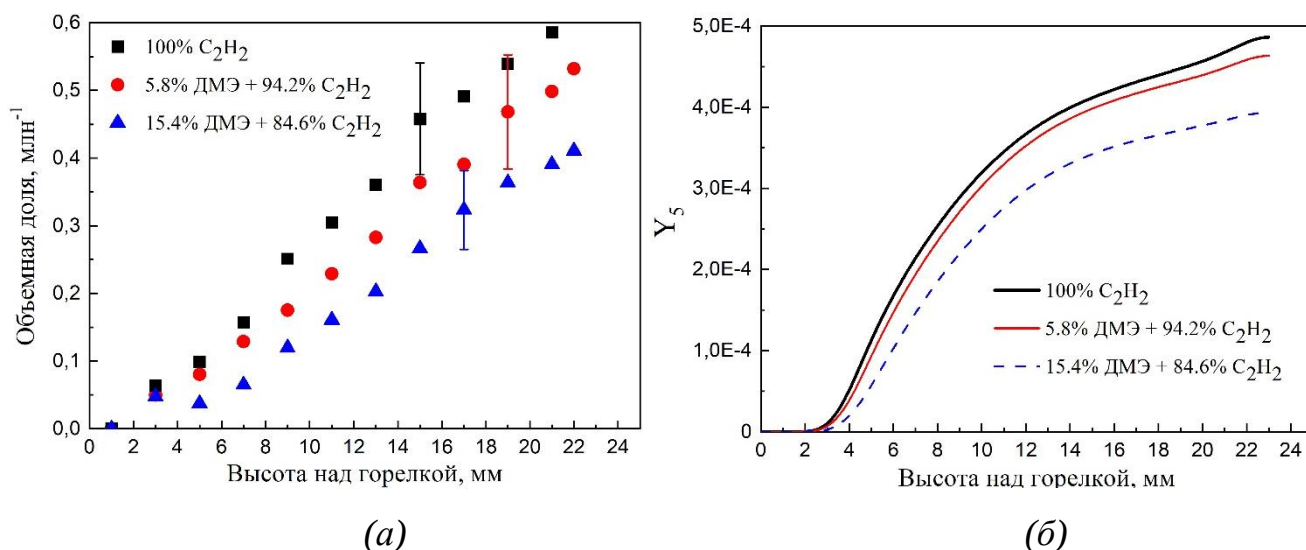


Рисунок 4.2.1 – Экспериментально измеренная объемная доля частиц сажи (а) и расчетный выход сажи (б) в зависимости от высоты над горелкой.

Из анализа экспериментальных данных на рисунке 4.2.1(а) видно, что для всех режимов пламени характерно увеличение объемной доли сажи с ростом высоты, при этом пламя чистого ацетилена демонстрирует наибольший выход сажи ($0,58 \text{ млн}^{-1}$), пламя с $\sim 6\%$ добавкой ДМЭ показало промежуточное значение ($0,53 \text{ млн}^{-1}$), а пламя с $\sim 15\%$ добавкой ДМЭ продемонстрировало наименьший выход сажи ($0,41 \text{ млн}^{-1}$). По расчетным данным на рисунке 2.4.1(б) также замечен рост значения Y_5 вдоль высот всех исследованных пламен. Градация по выходу сажи также соблюдается – наиболее сажевым пламенем оказалось чисто ацетиленовое, наименее – с добавками $\sim 15\%$ ДМЭ. Таким образом обнаружено хорошее

качественное согласие результатов эксперимента и моделирования, однако расчет демонстрирует меньшее подавление выхода сажи добавками, чем в эксперименте. Характер зависимости выхода сажи от высоты пламени в расчете является близким к степенному, в то время как эксперименты демонстрируют практически линейную зависимость f_v от высоты. Предположено, что это отличие является следствием использования постоянного значения комплексного показателя преломления сажевых частиц $E(m_{780}) = 0,297$ при интерпретации сигналов лазерной экстинкции, тогда как в действительности его значение монотонно увеличивается с высотой пламени, что приводило бы к замедлению роста объемной доли с высотой.

На рисунке 4.2.2 представлены результаты кинетического моделирования мольных долей условных псевдо-частиц дискретно-секционной модели BIN_n , отражающие распределения сажевых частиц по размерам на высотах пламен 10 и 20 мм.

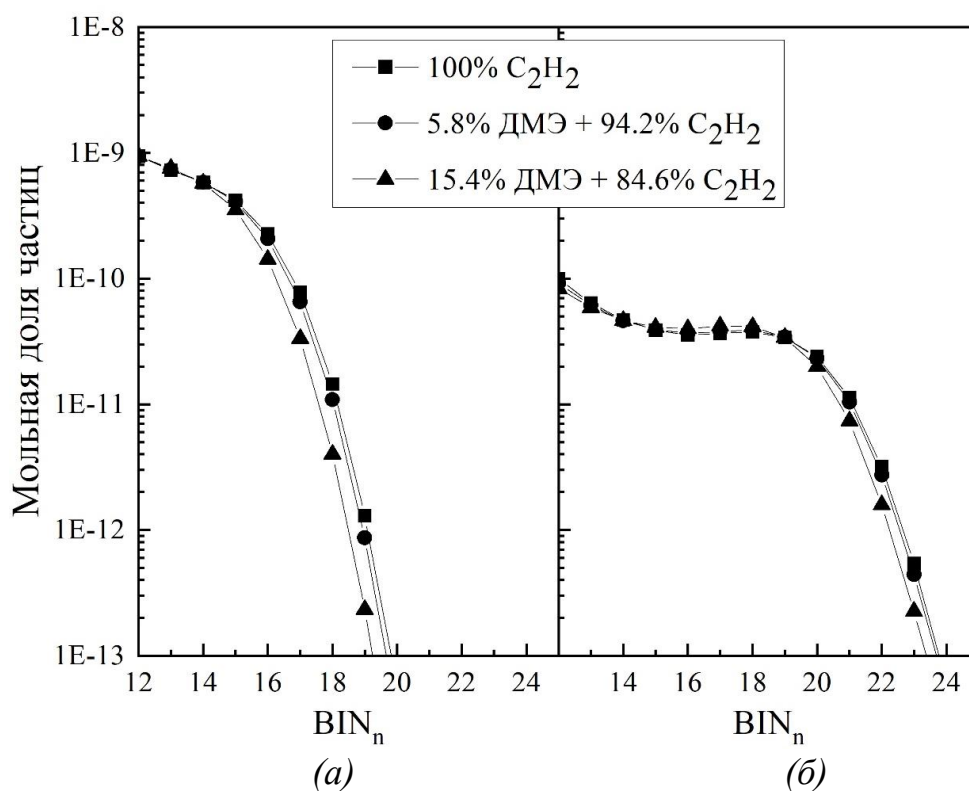


Рисунок 4.2.2 – Расчетные мольные доли условных соединений BIN_n , представляющие распределение сажевых частиц по размерам на высотах 10 (а) и 20 мм (б) над горелкой.

Из рисунка 4.2.2(а) видно, что на высоте пламени 10 мм концентрации крупных сажевых частиц (BIN_{16} и больше) в пламени чистого ацетилена имеют максимальные значения в сравнении с разбавленными смесями. Добавка 5,8% ДМЭ практически не внесла изменений в распределение, а добавка 15,8% ДМЭ продемонстрировала наименьшие значения мольных долей крупных частиц. При этом в случае самого разбавленного режима пламени, разница между концентрациями увеличивается по ходу движения в сторону больших частиц (увеличения номера BIN_n). Данные на высоте 20 мм, представленные на рисунке 4.2.2(б), демонстрируют схожие тенденции, однако заметные различия между концентрациями начинаются только с $\sim BIN_{21}$. При сравнении распределений BIN_n для разных высот пламени видно, что на высоте 10 мм мольные доли $BIN_{12} - BIN_{18}$ выше, в то время как для высоты 20 мм характерны более высокие концентрации $BIN_{19} - BIN_{25}$, что наглядно отражает процесс роста сажевых частиц вдоль высоты пламени.

4.3. Определение влияния добавок ДМЭ на средние размеры сажевых частиц в ацетилено-воздушном пламени методом ПЭМ

На рисунке 4.3.1 представлены данные о средних размерах сажевых частиц, формирующихся в ацетилено-воздушных пламенах с добавками ДМЭ, полученные путем статистической обработки фотографий ПЭМ, в зависимости от содержания ДМЭ в составе топливной смеси. Отбор проб сажевых частиц производился на высоте 19 мм для всех пламенных режимов и на высоте 11 мм в пламени чистого ацетилена.

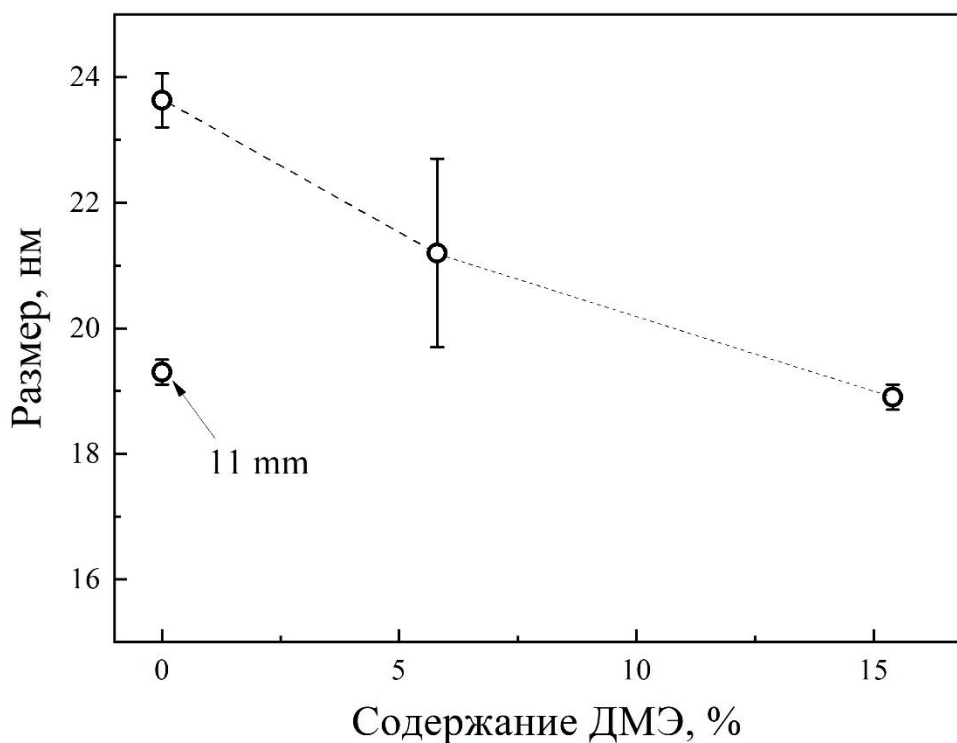


Рисунок 4.3.1 – Средний размер частиц сажи, измеренный из фотографий ПЭМ, на высоте 19 мм в зависимости от содержания ДМЭ. Также приведен размер частиц в пламени чистого ацетилена на высоте 11 мм.

Высота 19 мм в данных пламенах соответствует частицам, достигшим своих конечных этапов роста, а 11 мм – промежуточному этапу этого процесса. Проведение отборов проб выше по высоте нецелесообразно, так как в этой области имеют место сильные возмущения потока вблизи стабилизирующего тела, что может существенно повлиять на отбираемые образцы.

Из рисунка 4.3.1 видно, что по мере увеличения добавки ДМЭ средний размер сажевых частиц на высоте 19 мм уменьшается от 23,6 нм в пламени чистого ацетилена до 18,9 нм в пламени с 15% добавкой ДМЭ, что примерно соответствует средним размерам сажевых частиц, формирующихся в пламени чистого ацетилена на высоте 11 мм – 19,3 нм. Как уже было отмечено при описании методологии определения средних размеров сажевых частиц в разделе 2.4.1, согласно работам [208,214], средний размер сажевых частиц в первом приближении может являться маркером процесса трансформации их внутренней структуры и, как следствие индикатором таких их свойств, как коэффициент поглощения или температура

сублимации. К примеру, используя данные работ [208,212], можно рассчитать, что падение средних размеров сажевых частиц от 23,6 нм до 18,9 нм, полученное в данном исследовании, приводит к уменьшению величин их поглощательной способности и температуры сублимации примерно на 5%, что может оказаться значительным изменением в контексте производства технического углерода из ацетилена или смягчения климатического влияния сажи как антропогенного атмосферного аэрозоля.

4.4. Определение влияния добавок ДМЭ на оптические свойства сажевых частиц в ацетилено-воздушном пламени методом ЛЭ

На рисунке 4.4.1 представлены результаты определения оптической ширины запрещенной зоны сажевых частиц, формирующихся в ацетилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ в зависимости от высоты над горелкой.

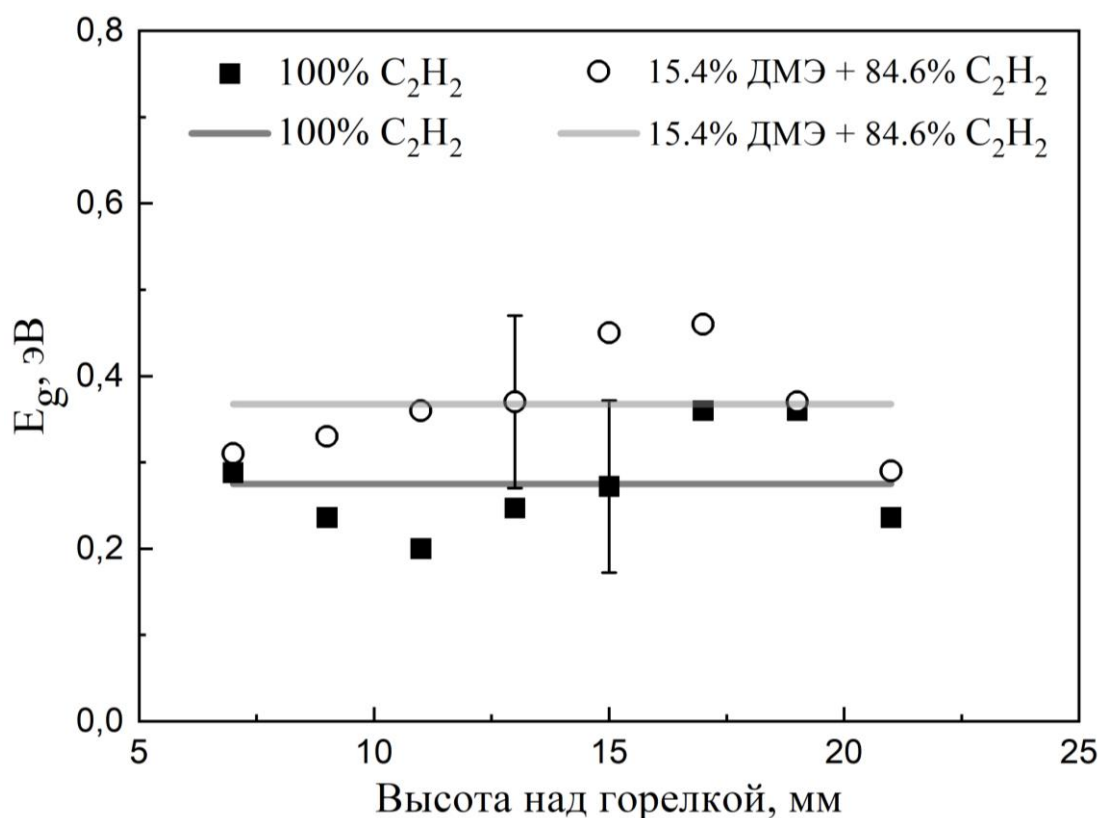


Рисунок 4.4.1 – Оптическая ширина запрещенной зоны сажевых частиц, формирующихся в ацетилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ в зависимости от высоты пламени.

Ввиду того, что предыдущие данные расчетов не показали существенного влияния малой (5,8%) добавки ДМЭ (см. рис. 4.2.1(б) и 4.2.2), а различия между экспериментальными результатами для пламени чистого ацетилена и малой добавки лежат в пределах экспериментальных погрешностей (см. рис. 4.2.1(а) и 4.3.1), целесообразным было сравнение значений оптической ширины запрещенной зоны E_g только между пламенами чистого ацетилена и с добавкой 15,4% ДМЭ. По результатам на рисунке 4.4.1 видна немонотонная зависимость E_g от высоты для обоих режимов пламени. Однако, с учетом относительно высокой погрешности метода ($\pm 0,1$ эВ), можно сделать вывод о независимости оптической ширины запрещенной зоны от высоты пламени. Таким образом, средняя величина E_g для пламени чистого ацетилена составила $0,27 \pm 0,1$ эВ, а для режима пламени с добавкой 15,4% ДМЭ – $0,38 \pm 0,1$ эВ. Из анализа полученных данных видно, что добавка 15,4% ДМЭ к ацетилено-воздушному пламени заметно увеличивает среднее значение оптической ширины запрещенной зоны частиц, что коррелирует с уменьшением средних размеров сажевых частиц вследствие добавки 15,4% ДМЭ, полученные на рисунке 4.3.1. Уменьшение среднего размера частиц приводит к снижению их поглощательной способности и увеличению E_g , что смягчает негативный климатический эффект эмиссии сажевых частиц в процессах горения.

Выводы к главе 4

1. Влияние ДМЭ на макроструктуру и температурные режимы пламени.

- В отличие от этиленовых пламен, добавки ДМЭ к ацетилену (до ~15%) не вносят существенных изменений в температурные профили. Наблюдаемое незначительное смещение градиента температуры в пригорелочной области (0 – 2 мм) лежит в пределах погрешности термопарных измерений (± 50 К).
- Основной причиной наблюдаемых изменений в процессе сажеобразования является не температурный фактор, а исключительно кинетическое влияние ДМЭ на процессы нуклеации и роста частиц.

2. Количественное снижение выхода сажи.

- Добавление ДМЭ приводит к монотонному снижению объемной доли сажевых частиц f_v . В пламени чистого ацетилена максимальная величина f_v составляет $0,58 \text{ млн}^{-1}$, при добавлении 5,8% ДМЭ она незначительно снижается до $0,53 \text{ млн}^{-1}$, а при добавке 15,4% ДМЭ падает до $0,41 \text{ млн}^{-1}$, т.е. снижается на $\sim 29\%$ по сравнению с пламенем чистого ацетилена.

- Выявлено хорошее качественное согласие экспериментальных данных с результатами дискретно-секционного моделирования, однако расчет занижает подавляющее выход сажи действие добавки ДМЭ по сравнению с экспериментом, что указывает на необходимость учета изменения комплексного показателя преломления частиц сажи $E(m)$ по высоте пламени при интерпретации сигналов лазерной экстинкции.

3. Динамика роста размеров сажевых частиц.

- Из анализа ПЭМ-изображений установлено, что с увеличением доли ДМЭ в ацетилено-воздушном пламени средний размер сажевых частиц в конечной зоне пламени на высоте 19 мм уменьшается с 23,6 нм для чистого ацетилена до 18,9 нм для добавки 15,4% ДМЭ.

- Обнаружено также, что средние размеры частиц в пламени с 15,4% ДМЭ на высоте 19 мм сопоставимы с размерами частиц в пламени чистого ацетилена на высоте 11 мм – 18,9 нм и 19,3 нм, соответственно. Это свидетельствует об эффективном подавлении процессов поверхностного роста и коагуляции сажевых частиц добавками ДМЭ, которые фактически останавливают структурное развитие частиц на ранней стадии.

4. Эволюция оптических свойств (оптической ширины запрещенной зоны) сажевых частиц.

- Добавка 5,8% ДМЭ к ацетилено-воздушному пламени не оказала экспериментально существенного влияния на изменение E_g с учетом погрешности метода, что также подтверждается результатами кинетического моделирования, в связи с чем сравнивались результаты для пламени чистого ацетилена и с добавкой 15,4 % ДМЭ.

- В отличие от этиленовых пламен, где E_g монотонно убывает с высотой, в ацетиленовых пламенах оптическая ширина запрещенной зоны демонстрирует немонотонное поведение и в пределах погрешности метода ($\pm 0,1$ эВ) может считаться постоянной по высоте.

- Добавка 15,4% ДМЭ приводит к заметному увеличению средней ширины запрещенной зоны: с $0,27 \pm 0,1$ эВ для чистого ацетилена до $0,38 \pm 0,1$ эВ в пламени с 15,4% ДМЭ. Это прямо коррелирует с уменьшением среднего размера частиц из ПЭМ-исследований и свидетельствует о подавлении процесса графитизации сажевых частиц и переходу их структуры от аморфной к частично-упорядоченной с меньшей поглощательной способностью в видимом диапазоне.

Все основные результаты, полученные в данной главе представлены в статьях [3, 4] из списка публикаций соискателя по теме диссертации.

Основные обобщения полученных результатов

В результате проведения данной работы с помощью экспериментальных методов микротермопарного измерения температуры пламени, лазерной экстинкции, двумерной лазерно-индуцированной инкандесценции и метода отбора проб сажевых частиц для анализа на просвечивающем электронном микроскопе, а также с использованием кинетического моделирования было проведено исследование процессов сажеобразования в плоских, предварительно перемешанных этилено-воздушных и ацетилено-воздушных пламенах с различными добавками диметилового эфира в качестве оксигенатного ингибитора исследуемых процессов.

По полученным экспериментальным и расчетным данным об объемной доле сажевых частиц, формирующихся в этилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ было обнаружено, что замещение до 15% этилена ДМЭ не приводит к изменениям общего количества объемной фракции сажи и, следовательно, не оказывает значительного влияния на протекание процесса сажеобразования. При разбавлениях этилена от 30% до 60% ДМЭ было обнаружено значительное снижение объемной фракции сажи от значений 0,2 до 0,01 млн⁻¹. Экспериментальных данных при дальнейшем разбавлении топлива ДМЭ до 100% получить не удалось ввиду достижения нижнего предела чувствительности метода, однако соответствующие расчетные величины спрогнозировали дальнейшее снижение объемной доли сажи до величин 6×10^{-3} млн⁻¹ в пламени чистого ДМЭ. В целом обнаружено хорошее согласие расчетов объемной фракции сажи с экспериментальными данными в режимах, где измеренная величина объемной фракции превышает 0,01 млн⁻¹.

Анализ полученных температурных профилей показал, что изменение температуры на низких высотах как этилено-воздушного, так и ацетилено-воздушного пламени не оказывает значительного влияния на конечную величину объемной доли сажевых частиц, в связи с чем, ее снижение при замещении топлива ДМЭ обусловлено изменением кинетических механизмов образования сажи.

С помощью методов 2D-ЛИИ и ПЭМ были получены экспериментальные данные об объемной доле и средних размерах сажевых частиц по высоте этилено-воздушного пламени с разбавлением ДМЭ от 0% до 30%. Обнаружено качественное согласие экспериментальных данных об объемной доле сажевых частиц, полученных методом 2D-ЛИИ, и данных численного моделирования для высот пламени 12 – 18 мм. Во всех режимах пламени обнаружен рост конденсированной фазы с высотой, при этом добавки ДМЭ снижают конечный выход сажевых частиц, сужая зоны сажеобразования во всех пламенах. Результаты ПЭМ показали, что на низких высотах пламени добавки ДМЭ уменьшают средние размеры формирующихся сажевых частиц, что особенно ярко выражено в режиме с 30% ДМЭ. Однако конечный размер частиц на высоте 20 мм для всех режимов оказался примерно одинаковым и составил 23 – 26 нм.

Методом ЛЭ были получены данные об оптических свойствах сажевых частиц, формирующихся в этилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ. Были обнаружены уменьшение значения коэффициента дисперсии сажевых частиц с ростом высоты пламени и сдвиги кривых его убывания в сторону больших высот с увеличением разбавления этилена ДМЭ. В случае пламени чистого этилена коэффициент дисперсии монотонно убывает с 1,8 в нижней части пламени до 1,00 на высоте 20 мм, что свидетельствует о постепенном сужении зоны полидисперсного распределения частиц сажи в зоне активной нуклеации и выходе на почти монодисперсное распределение частиц сажи. Добавка 15% ДМЭ сужает зону распределения частиц по их оптическим свойствам, практически не меняя при этом конечные значения коэффициента дисперсии в верхней части пламени по сравнению с пламенем чистого этиленом, изменяя коэффициент дисперсии от 1,62 на высоте 13 мм до 0,9 на высоте 20 мм. 30% добавка ДМЭ увеличивает значения коэффициента дисперсии в верхней части пламени до 1,45 на высоте 17 мм, но резко снижает его до уровня 1,2 на высоте 20 мм, что свидетельствует о торможении развития морфологии сажевых частиц и уменьшении конечного размера частиц в пламени.

В ацетилено-воздушном пламени с небольшими добавками ДМЭ были получены данные об объемной доле сажевых частиц и их оптической ширине запрещенной зоны, полученные методом ЛЭ, а также результаты определения средних размеров формирующихся в пламени частиц, полученные методом ПЭМ. Из полученных экспериментальных и расчетных данных было показано, что для всех режимов пламени характерно увеличение объемной доли сажи с ростом высоты. При этом максимальное значение объемной доли сажи в пламени чистого ацетилена составило $0,58 \text{ млн}^{-1}$, в пламени с добавкой 5,8% ДМЭ – $0,53 \text{ млн}^{-1}$, а в пламени с добавкой 15,4% ДМЭ – $0,41 \text{ млн}^{-1}$. По расчетным данным также заметен рост значения Y_5 вдоль высот всех исследованных пламен, при этом характер влияния добавок ДМЭ на выход сажи в расчете также согласуется с экспериментом, однако расчет демонстрирует меньшее подавление выхода сажи добавками ДМЭ.

Расчетный анализ распределений частиц сажи по размерам (мольные доли BIN_n) показал, что для высоты пламени 10 мм добавка 5,8% ДМЭ практически не внесла изменений в распределение, а добавка 15,8% ДМЭ продемонстрировала наименьшие значения мольных долей крупных частиц, при этом разница между концентрациями увеличивается по ходу движения в сторону больших частиц, т.е. увеличения номера BIN_n . Расчет демонстрирует отличие распределений частиц по размерам для двух высот пламени: высоте 10 мм мольные доли частиц классов $\text{BIN}_{12} - \text{BIN}_{18}$ выше, в то время как для высоты 20 мм характерны более высокие концентрации $\text{BIN}_{19} - \text{BIN}_{25}$, что наглядно отражает процесс роста сажевых частиц вдоль высоты пламени.

По данным о среднем размере сажевых частиц, полученным методом ПЭМ, показано, что по мере увеличения добавки ДМЭ средний размер сажевых частиц на высоте пламени 19 мм уменьшается от 23,6 нм в пламени чистого ацетилена до 18,9 нм в пламени с добавкой 15,8% ДМЭ. При этом средний размер сажевых частиц, формирующихся в пламени чистого ацетилена на высоте 11 мм составил 19,3 нм, то есть добавки ДМЭ в целом уменьшают конечные размеры сажевых частиц в ацетилено-воздушном пламени.

Результаты определения значений оптической ширины запрещенной зоны E_g сажевых частиц, формирующихся в пламенах чистого ацетилена и ацетилена с добавкой 15,4% ДМЭ показали немонотонную зависимость E_g от высоты для обоих режимов пламени. Ввиду погрешности метода, сделано предположение о независимости оптической ширины запрещенной зоны от высоты пламени. Средняя величина E_g для пламени чистого ацетилена составила $0,27 \pm 0,1$ эВ, для пламени с добавкой 15,4% ДМЭ – $0,38 \pm 0,1$ эВ. Показано, что добавка 15,4% ДМЭ к ацетилено-воздушному пламени заметно увеличивает среднее значение оптической ширины запрещенной зоны частиц.

Было показано, что добавка 5,8% ДМЭ к ацетилено-воздушному пламени не оказывает существенного влияния на процесс сажеобразования, т.к. посчитанная мольная доля Y_5 и распределение сажевых частиц по BIN_n по размерам при такой добавке ДМЭ не претерпели существенных изменений, а разбросы значений в экспериментально определенных объемной доле сажевых частиц f_v и средних размерах частиц находятся в пределах погрешностей. Добавка 15,4% ДМЭ оказала заметное влияние на процесс сажеобразования в ацетилено-воздушном пламени, уменьшив концентрации частиц сажи по показаниям параметров f_v , Y_5 и распределению BIN_n по размерам, а также уменьшив размеры первичных сажевых частиц и увеличив их оптическую ширину запрещенной зоны, что сопровождается снижением их поглощательной способности.

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

По результатам проведенного исследования, были сделаны следующие выводы и заключения о влиянии добавок ДМЭ на кинетику процессов сажеобразования в плоских предварительно перемешанных ламинарных этилено-воздушных и ацетилено-воздушных пламенах:

1. Кинетический механизм подавления процессов сажеобразования.

ДМЭ действует преимущественно как химический ингибитор сажеобразования, влияя на процессы формирования и роста частиц кинетическим, а не термическим путем. Для обоих углеводородов добавки ДМЭ приводят к снижению концентрации сажевых частиц и, соответственно, замедлению их нуклеации путем изменения химических путей образования первых ароматических колец. Температурное влияние здесь является вторичным: в этиленовых пламенах изменение профиля температуры выражено сильнее из-за большего различия в теплоте сгорания, однако численное моделирование показало, что именно кинетика определяет конечное снижение объемной доли сажи.

2. Эффективность количественного подавления выхода сажи.

В этилено-воздушном пламени наблюдается монотонное снижение f_v с ростом доли ДМЭ:

- добавка 15% ДМЭ – без существенного влияния;
- добавка 30% ДМЭ – снижение в 2 раза;
- добавка 45% ДМЭ – снижение в 3 раза;
- добавка 60% ДМЭ – снижение на порядок;
- большие добавки – практически полное подавление выхода сажи.

В ацетилено-воздушном пламени наблюдается более умеренное, но стабильное подавление f_v :

- добавка 5,8% ДМЭ – незначительное снижение;
- добавка 15,4% ДМЭ → снижение на ~29%.

Таким образом, этиленовые пламена демонстрируют более выраженную чувствительность к добавкам ДМЭ, что связано с различиями в механизмах

разложения топлив: этилен требует большего числа стадий для перехода к ароматическим структурам, чем ацетилен, который является прямым предшественником ПАУ.

3. Влияние на размеры формирующихся частиц.

В обоих случаях добавка ДМЭ приводит к уменьшению среднего размера сажевых частиц в конечной зоне пламени:

- Этилен с 15% ДМЭ: размеры на разных высотах остаются близкими к контрольным, но зона роста сужается, т.е. на конечных высотах пламени размеры сопоставимы (24 – 27 нм), однако динамика роста изменяется, замедляясь на начальных этапах;

- Ацетилен с 15,4% ДМЭ: размер частиц на высоте 19 мм снижается с 23,6 до 18,9 нм, что соответствует размеру частиц в пламени чистого ацетилена на промежуточной высоте 11 мм, т.е. добавка ДМЭ подавляет поверхностный рост и коагуляцию частиц сажи, эффективно “задерживая” развитие частиц на более ранних стадиях.

4. Влияние на оптические свойства формирующихся частиц

Добавка ДМЭ приводит к увеличению оптической ширины запрещенной зоны E_g и изменению коэффициента дисперсии α , что указывает на общий для обоих топлив эффект подавления процесса графитизации формирующихся сажевых частиц, что свидетельствует о влиянии ДМЭ не только на количество сажи, но и на её морфологию и внутреннюю наноструктуру, снижая степень графитизации и, как следствие, поглощательную способность в видимой и ИК-областях спектра.

5. Итоговое заключение

ДМЭ является универсальным подавителем сажеобразования в случае добавления как к этилено-воздушному, так и к ацетилено-воздушному пламени, действуя преимущественно через химическую кинетику, а не через изменение температурных профилей пламен. Эффективность подавления значительно выше для этилена как для более сложного топлива с многостадийным механизмом сажеобразования в сравнении с ацетиленом – прямого предшественника ПАУ, но

при этом остается нерешенным вопрос немонотонности подавляющего действия ДМЭ при его малых добавках к этиленовому пламени. Добавки ДМЭ не только снижают массовый выход сажи, но и изменяют морфологию и оптические свойства частиц, делая их менее графитизированными и меняя их спектральные поглощательные характеристики, что критически важно для снижения радиационного воздействия сажевых аэрозолей в атмосфере. В целом предварительно можно заключить, что этиленовые системы являются более перспективным объектом для разбавления ДМЭ, тогда как в ацетиленовых системах требуется значительно большая доля ДМЭ для достижения сопоставимого эффекта. Полученные в рамках проведенного исследования результаты могут быть использованы для таких практических приложений, как, например, снижение эмиссии сажевых частиц в процессе работы тепловых и энергетических установок с целью повышения эффективности их работы, подавление эмиссии климатически активных частиц сажи вследствие сжигания ископаемых углеводородов и совершенствование и валидация существующих механизмов кинетического моделирования путей формирования и роста сажевых частиц в процессах горения углеводородов.

Публикации соискателя по теме диссертации

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, из которых 5 статей опубликованы в журналах из перечня ВАК РФ, 4 – в журналах, индексируемых в системах цитирования Scopus, 4 – в журналах, индексируемых в системах цитирования Web of Science:

1. Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Еремин А.В., Колотушкин Р.Н., Ходыко Е.С. Исследования влияния добавки диметилэфира на кинетику сажеобразования в модельном плоском ламинарном пламени предварительно перемешанных этилена и воздуха // Горение и взрыв. — 2021. — Т. 14, № 4. — С. 20-29. — DOI: 10.30826/CE21140403.
2. Drakon A.V., Eremin A.V., Gurentsov E.V., Jander H., Khodyko E.S., Kolotushkin R.N. Special features of soot formation in a standard premixed ethylene/air flame diluted with DME // Combust. Flame. — 2022. — V. 246. — 112309. DOI: 10.1016/j.combustflame.2022.112309.
3. Дракон А.В., Еремин А.В., Колотушкин Р.Н., Тимошенко А.А., Ходыко Е.С. Влияние ДМЭ на процесс сажеобразования в пламени ацетилен/воздух // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. — 2024. — Т. 25, № 7. — С. 1147. DOI: 10.33257/PhChGD.25.7.1147.
4. Drakon A.V., Eremin A.V., Khodyko E.S., R.N. Kolotushkin, A.A. Timoshenko. DME Effect on Soot Formation in Acetylene/Air Flames // Fluid Dynamics. — 2025. V. 60. — 164. — DOI: 10.1134/S0015462825603614.
5. Дракон А.В., Еремин А.В., Колотушкин Р.Н., Михеева Е.Ю., Ходыко Е.С. Исследование процесса сажеобразования в плоском пламени этилен/воздух с различными добавками ДМЭ // Физика горения и взрыва. — 2026. — Т. 62, № 1. — С. 3-18. — DOI: 10.15372/FGV2024.9507.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю – заведующему лабораторией №19 «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН, д.ф.-м.н., профессору Еремину Александру Викторовичу за помощь в постановке задач работы, методологическое сопровождение и неизменную поддержку на всех этапах диссертационного цикла. Соискатель благодарит своего первого научного руководителя, старшего научного сотрудника лаборатории, к.т.н. Гуренцова Евгения Валерьевича за самые первые наставления и личный пример упорства и ответственного подхода к решению поставленных задач. Автор благодарит коллег, сотрудников лаборатории – научного сотрудника Колотушкина Романа Николаевича за наставления, помощь в проведении экспериментов, участие в обсуждении результатов, ценные предложения и конструктивные замечания, младшего научного сотрудника Золотаренко Василия Николаевича за помощь с проведением экспериментов и обработкой результатов, старших научных сотрудников, к.ф.-м.н. Быстрова Никиту Сергеевича и Яценко Павла Ивановича за ценные замечания и комментарии к тексту диссертации, старшего научного сотрудника, к.ф.-м.н. Дракона Александра Всеславовича за помощь и ценные замечания при проведении численных расчетов.

Список использованной литературы

1. Statistical Review of World Energy 2025 [Электронный ресурс] // Energy Institute. — London, 2025. — URL: <https://www.energyinst.org/statistical-review/home> (дата обращения: 20.08.2026).
2. International Energy Agency. World Energy Outlook 2025 [Электронный ресурс]. — France: World Energy Outlook 2025, 2025. — URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2025> (дата обращения: 20.08.2026).
3. British Petroleum Energy Outlook: 2025 edition [Электронный ресурс] // British Petroleum. — London, 2025. — URL: <https://www.bp.com/press-and-publications/energy-outlook> (дата обращения: 20.08.2026).
4. Horvath H. Atmospheric light absorption. A review // Atmos. Environ. Part Gen. Top. — 1993. — Т. 27, № 3. — С. 293–317. — DOI: 10.1016/0960-1686(93)90104-7.
5. Bakan S. и др. Climate response to smoke from the burning oil wells in Kuwait // Nature. — 1991. — Т. 351, № 6325. — С. 367–371. — DOI: 10.1038/351367a0.
6. Bond T. C. и др. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment: Black carbon in the climate system // J. Geophys. Res. Atmos. — 2013. — Т. 118, № 11. — С. 5380–5552. — DOI: 10.1002/jgrd.50171.
7. Chung S. H. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols // J. Geophys. Res. — 2002. — Т. 107, № D19. — С. 4407. — DOI: 10.1029/2001JD001397.
8. Haywood J., Boucher O. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review // Rev. Geophys. — 2000. — Т. 38, № 4. — С. 513–543. — DOI: 10.1029/1999RG000078.
9. Service R. F. Study Fingers Soot as a Major Player in Global Warming // Science. — 2008. — Т. 319, № 5871. — С. 1745–1745. — DOI: 10.1126/science.319.5871.1745.
10. Brown R. C. и др. Aerosol dynamics in near-field aircraft plumes // J. Geophys. Res. Atmos. — 1996. — Т. 101, № D17. — С. 22939–22953. — DOI: 10.1029/96JD01918.
11. Popovitcheva O. B. и др. Experimental characterization of aircraft combustor soot: Microstructure, surface area, porosity and water adsorption // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2000. — Т. 2, № 19. — С. 4421–4426. — DOI: 10.1039/b004345l.
12. Gorbunov B. и др. Ice nucleation on soot particles // J. Aerosol Sci. — 2001. — Т. 32, № 2. — С. 199–215. — DOI: 10.1016/S0021-8502(00)00077-X.
13. Hansen J., Nazarenko L. Soot climate forcing via snow and ice albedos // Proc. Natl. Acad. Sci. — 2004. — Т. 101, № 2. — С. 423–428. — DOI: 10.1073/pnas.2237157100.
14. Hansen J. Efficacy of climate forcings // J. Geophys. Res. — 2005. — Т. 110, № D18. — С. D18104. — DOI: 10.1029/2005JD005776.
15. McConnell J. R. и др. 20th-Century Industrial Black Carbon Emissions Altered Arctic Climate Forcing // Science. — 2007. — Т. 317, № 5843. — С. 1381–1384. — DOI: 10.1126/science.1144856.
16. Jung H. и др. Quantitative measurements of the generation of hydroxyl radicals by soot particles in a surrogate lung fluid // Atmos. Environ. — 2006. — Т. 40, № 6. — С. 1043–1052. — DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.11.015.
17. Matti Maricq M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review // J. Aerosol Sci. — 2007. — Т. 38, № 11. — С. 1079–1118. — DOI: 10.1016/j.jaerosci.2007.08.001.
18. Kumfer B. M., Kennedy I. M. The role of soot in the health effects of inhaled airborne particles // Combustion generated fine carbonaceous particles: proceedings of an international workshop held in Villa Orlandi / под ред. Bockhorn H. — Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2009.
19. Kalicka B. и др. Effect of soot formed in result of coal combustion with two types of solid fuel additives on soot – soil bacteria interaction – biodegradation of soot components by soil bacteria //

- E3S Web Conf. / под ред. Filipowicz M. и др. — 2016. — Т. 10. — С. 00007. — DOI: 10.1051/e3sconf/20161000007.
20. Colarusso C. и др. The Inhibition of Caspase-1- Does Not Revert Particulate Matter (PM)-Induced Lung Immunesuppression in Mice // *Front. Immunol.* — 2019. — Т. 10. — С. 1329. — DOI: 10.3389/fimmu.2019.01329.
 21. Kennedy I. M. The health effects of combustion-generated aerosols // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — Т. 31, № 2. — С. 2757–2770. — DOI: 10.1016/j.proci.2006.08.116.
 22. Lighty J. S., Veranth J. M., Sarofim A. F. Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health // *J. Air Waste Manag. Assoc.* — 2000. — Т. 50, № 9. — С. 1565–1618. — DOI: 10.1080/10473289.2000.10464197.
 23. Lelieveld J. и др. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale // *Nature.* — 2015. — Т. 525, № 7569. — С. 367–371. — DOI: 10.1038/nature15371.
 24. Xu H. и др. Fuel injector deposits in direct-injection spark-ignition engines // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2015. — Т. 50. — С. 63–80. — DOI: 10.1016/j.pecs.2015.02.002.
 25. Long L. и др. Coking and gas products behavior of supercritical n-decane over NiO nanoparticle/nanosheets modified HZSM-5 // *Energy.* — 2020. — Т. 192. — С. 116540. — DOI: 10.1016/j.energy.2019.116540.
 26. Grätzel M. Dye-sensitized solar cells // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* — 2003. — Т. 4, № 2. — С. 145–153. — DOI: 10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
 27. Bashyam R., Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells // *Nature.* — 2006. — Т. 443, № 7107. — С. 63–66. — DOI: 10.1038/nature05118.
 28. Nikraz S., Phares D. J., Wang H. Mesoporous Titania Films Prepared by Flame Stabilized on a Rotating Surface: Application in Dye Sensitized Solar Cells // *J. Phys. Chem. C.* — 2012. — Т. 116, № 9. — С. 5342–5351. — DOI: 10.1021/jp2095533.
 29. Unrau C. J. и др. Synthesis of single-walled carbon nanotubes in oxy-fuel inverse diffusion flames with online diagnostics // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — Т. 31, № 2. — С. 1865–1872. — DOI: 10.1016/j.proci.2006.08.009.
 30. Kennedy L. A. Carbon Nanotubes, Synthesis, Growth and Orientation Control in Opposed Flow Diffusion Flames // *J. Heat Transf.* — 2008. — Т. 130, № 4. — С. 042402. — DOI: 10.1115/1.2818751.
 31. Richter H. и др. Large Scale Combustion Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Characterization // *J. Nanosci. Nanotechnol.* — 2008. — Т. 8, № 11. — С. 6065–6074. — DOI: 10.1166/jnn.2008.SW07.
 32. Li J. и др. Effects of heat recirculation on combustion characteristics of n-heptane in micro combustors // *Appl. Therm. Eng.* — 2016. — Т. 109. — С. 697–708. — DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.08.085.
 33. Rong H. и др. Enhancing thermal and exergy performances in a CO₂-Free micro-combustor with reverse flow double-channel outlet structure // *Appl. Therm. Eng.* — 2023. — Т. 233. — С. 121180. — DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2023.121180.
 34. Agarwal A. K., Singh A. P., Maurya R. K. Evolution, challenges and path forward for low temperature combustion engines // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2017. — Т. 61. — С. 1–56. — DOI: 10.1016/j.pecs.2017.02.001.
 35. Tan D. и др. Performance optimization of a diesel engine fueled with hydrogen/biodiesel with water addition based on the response surface methodology // *Energy.* — 2023. — Т. 263. — С. 125869. — DOI: 10.1016/j.energy.2022.125869.
 36. Lu Y. и др. Influence of a self-formed three-stage dual-wing-shaped carbon on reduction of soot emission from acetylene diffusion flame // *Fuel.* — 2023. — Т. 352. — С. 129133. — DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129133.
 37. Zhang Z. и др. Investigation on combustion, performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with diesel/alcohol/n-butanol blended fuels // *Fuel.* — 2022. — Т. 320. — С. 123975. — DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123975.

38. Howard J. B., Kausch W. J. Soot control by fuel additives // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1980. — Т. 6, № 3. — С. 263–276. — DOI: 10.1016/0360-1285(80)90018-0.
39. Li X. и др. Transient growth of acoustical energy associated with mitigating thermoacoustic oscillations // *Appl. Energy.* — 2016. — Т. 169. — С. 481–490. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.01.060.
40. Zhang Z. и др. Effects of fatty acid methyl esters proportion on combustion and emission characteristics of a biodiesel fueled marine diesel engine // *Energy Convers. Manag.* — 2018. — Т. 159. — С. 244–253. — DOI: 10.1016/j.enconman.2017.12.098.
41. Wang B. и др. Current technologies and challenges of applying fuel cell hybrid propulsion systems in unmanned aerial vehicles // *Prog. Aerosp. Sci.* — 2020. — Т. 116. — С. 100620. — DOI: 10.1016/j.paerosci.2020.100620.
42. Sorenson S. C. Dimethyl Ether in Diesel Engines: Progress and Perspectives // *J. Eng. Gas Turbines Power.* — 2001. — Т. 123, № 3. — С. 652–658. — DOI: 10.1115/1.1370373.
43. Wu J. и др. Reduction of PAH and soot in premixed ethylene-air flames by addition of dimethyl ether // *Combust. Sci. Technol.* — 2006. — Т. 178, № 5. — С. 837–863. — DOI: 10.1080/00102200500269942.
44. McEnally C. S., Pfefferle L. D. The effects of dimethyl ether and ethanol on benzene and soot formation in ethylene nonpremixed flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — Т. 31, № 1. — С. 603–610. — DOI: 10.1016/j.proci.2006.07.005.
45. Hoon Song K. и др. Effects of oxygenated additives on aromatic species in fuel-rich, premixed ethane combustion: a modeling study // *Combust. Flame.* — 2003. — Т. 135, № 3. — С. 341–349. — DOI: 10.1016/S0010-2180(03)00180-9.
46. Li Z. и др. Role of dimethyl ether in incipient soot formation in premixed ethylene flames // *Combust. Flame.* — 2020. — Т. 216. — С. 271–279. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.03.004.
47. Kang Y. и др. Soot formation characteristics of ethylene premixed burner-stabilized stagnation flame with dimethyl ether addition // *Energy.* — 2018. — Т. 150. — С. 709–721. — DOI: 10.1016/j.energy.2018.03.025.
48. Zhang Y. и др. Investigation on the chemical effects of dimethyl ether and ethanol additions on PAH formation in laminar premixed ethylene flames // *Fuel.* — 2019. — Т. 256. — С. 115809. — DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115809.
49. Sirignano M., Salamanca M., D'Anna A. The role of dimethyl ether as substituent to ethylene on particulate formation in premixed and counter-flow diffusion flames // *Fuel.* — 2014. — Т. 126. — С. 256–262. — DOI: 10.1016/j.fuel.2014.02.039.
50. Bennett B. A. V. и др. Computational and experimental study of the effects of adding dimethyl ether and ethanol to nonpremixed ethylene/air flames // *Combust. Flame.* — 2009. — Т. 156, № 6. — С. 1289–1302. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.01.020.
51. Liu F. и др. An experimental and numerical study of the effects of dimethyl ether addition to fuel on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation in laminar coflow ethylene/air diffusion flames // *Combust. Flame.* — 2011. — Т. 158, № 3. — С. 547–563. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.10.005.
52. Choi J. H. и др. Effects of DME mixing on number density and size properties of soot particles in counterflow non-premixed ethylene flames // *J. Mech. Sci. Technol.* — 2015. — Т. 29, № 5. — С. 2259–2267. — DOI: 10.1007/s12206-015-0447-9.
53. Ahmed H. A. и др. The role of DME addition on the evolution of soot and soot precursors in laminar ethylene jet flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2021. — Т. 38, № 4. — С. 5319–5329. — DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.055.
54. Choi J. H. и др. Effects of DME mixing on number density and size properties of soot particles in counterflow non-premixed ethylene flames // *J. Mech. Sci. Technol.* — 2015. — Т. 29, № 5. — С. 2259–2267. — DOI: 10.1007/s12206-015-0447-9.

55. Inal F., Senkan S. M. Effects of oxygenate additives on polycyclic aromatic hydrocarbons(pahs) and soot formation // *Combust. Sci. Technol.* — 2002. — T. 174, № 9. — С. 1–19. — DOI: 10.1080/00102200290021353.
56. Dagaut P. и др. The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (500–1600 K): Experiments and kinetic modeling // *Symp. Int. Combust.* — 1998. — T. 27, № 1. — С. 361–369. — DOI: 10.1016/S0082-0784(98)80424-4.
57. Li Z. и др. Dimethyl Ether Autoignition at Engine-Relevant Conditions // *Energy Fuels.* — 2013. — T. 27, № 5. — С. 2811–2817. — DOI: 10.1021/ef400293z.
58. Burke U. и др. An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures // *Combust. Flame.* — 2015. — T. 162, № 2. — С. 315–330. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.08.014.
59. Alzueta M. U. и др. Oxidation of methyl formate and its interaction with nitric oxide // *Combust. Flame.* — 2013. — T. 160, № 5. — С. 853–860. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.01.005.
60. Herrmann F. и др. Experimental and numerical low-temperature oxidation study of ethanol and dimethyl ether // *Combust. Flame.* — 2014. — T. 161, № 2. — С. 384–397. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.09.014.
61. Kurimoto N. и др. Quantitative measurements of HO₂/H₂O₂ and intermediate species in low and intermediate temperature oxidation of dimethyl ether // *Proc. Combust. Inst.* — 2015. — T. 35, № 1. — С. 457–464. — DOI: 10.1016/j.proci.2014.05.120.
62. Dagaut P., Boettner J.-C., Cathonnet M. Chemical kinetic study of dimethylether oxidation in a jet stirred reactor from 1 to 10 ATM: Experiments and kinetic modeling // *Symp. Int. Combust.* — 1996. — T. 26, № 1. — С. 627–632. — DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80269-4.
63. Rodriguez A. и др. Experimental and Modeling Investigation of the Low-Temperature Oxidation of Dimethyl Ether // *J. Phys. Chem. A.* — 2015. — T. 119, № 28. — С. 7905–7923. — DOI: 10.1021/acs.jpca.5b01939.
64. Wang Y. L. и др. Propagation and extinction of premixed dimethyl-ether/air flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — T. 32, № 1. — С. 1035–1042. — DOI: 10.1016/j.proci.2008.06.054.
65. Liu D. и др. Flame structure and kinetic studies of carbon dioxide-diluted dimethyl ether flames at reduced and elevated pressures // *Combust. Flame.* — 2013. — T. 160, № 12. — С. 2654–2668. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.06.032.
66. Zhao Z., Kazakov A., Dryer F. L. Measurements of dimethyl ether/air mixture burning velocities by using particle image velocimetry // *Combust. Flame.* — 2004. — T. 139, № 1–2. — С. 52–60. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2004.06.009.
67. Wu J. и др. Reduction of PAH and soot in premixed ethylene-air flames by addition of dimethyl ether // *Combust. Sci. Technol.* — 2006. — T. 178, № 5. — С. 837–863. — DOI: 10.1080/00102200500269942.
68. Kang Y. и др. Soot formation characteristics of ethylene premixed burner-stabilized stagnation flame with dimethyl ether addition // *Energy.* — 2018. — T. 150. — С. 709–721. — DOI: 10.1016/j.energy.2018.03.025.
69. Zhang Y. и др. Investigation on the chemical effects of dimethyl ether and ethanol additions on PAH formation in laminar premixed ethylene flames // *Fuel.* — 2019. — T. 256. — С. 115809. — DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115809.
70. Li Z. и др. Role of dimethyl ether in incipient soot formation in premixed ethylene flames // *Combust. Flame.* — 2020. — T. 216. — С. 271–279. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.03.004.
71. Cuoci A. и др. OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms // *Comput. Phys. Commun.* — 2015. — T. 192. — С. 237–264. — DOI: 10.1016/j.cpc.2015.02.014.
72. Goodwin D. G. и др. Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes. — Zenodo, 2023. — DOI: 10.5281/ZENODO.8137090.

73. Pejpichestakul W. и др. Examination of a soot model in premixed laminar flames at fuel-rich conditions // *Proc. Combust. Inst.* — 2019. — Т. 37, № 1. — С. 1013–1021. — DOI: 10.1016/j.proci.2018.06.104.
74. Thompson B., Rumford C. IV. An inquiry concerning the source of the heat which is excited by friction // *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* — 1798. — Т. 88. — С. 80–102. — DOI: 10.1098/rstl.1798.0006.
75. Murase A. Becher, Johann Joachim // *Encyclopedia of Early Modern Philosophy and the Sciences* / под ред. Jalobeanu D., Wolfe C. T. — Cham: Springer International Publishing, 2022. — С. 175–177. — DOI: 10.1007/978-3-319-31069-5_485.
76. Klein U. Lavoisier, Antoine-Laurent: *Traité élémentaire de chimie: présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes* // *Kindlers Literatur Lexikon (KLL)* / под ред. Arnold H. L. — Stuttgart: J.B. Metzler, 2020. — С. 1–2. — DOI: 10.1007/978-3-476-05728-0_10234-1.
77. Демографические тенденции в мире. ООН [Электронный ресурс]. — URL: <https://www.un.org/en/observances/world-population-day> (дата обращения: 20.08.2026).
78. Faraday M. A course of six lectures on the chemical history of a candle: to which is added a lecture on platinum. — Harper & Brothers, 1861.
79. Richter H., Howard J. B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2000. — Т. 26, № 4–6. — С. 565–608. — DOI: 10.1016/S0360-1285(00)00009-5.
80. Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — Т. 4, № 11. — С. 2028–2037. — DOI: 10.1039/b110045a.
81. McEnally C. S. и др. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2006. — Т. 32, № 3. — С. 247–294. — DOI: 10.1016/j.pecs.2005.11.003.
82. Combustion generated fine carbonaceous particles: proceedings of an international workshop held in Villa Orlandi, Anacapri, May 13-16, 2007 / под ред. Bockhorn H., Istituto di Ricerche sulla Combustione. — Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2009.
83. D'Anna A. Combustion-formed nanoparticles // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — Т. 32, № 1. — С. 593–613. — DOI: 10.1016/j.proci.2008.09.005.
84. Hansen N. и др. Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2009. — Т. 35, № 2. — С. 168–191. — DOI: 10.1016/j.pecs.2008.10.001.
85. Li Y., Qi F. Recent Applications of Synchrotron VUV Photoionization Mass Spectrometry: Insight into Combustion Chemistry // *Acc. Chem. Res.* — 2010. — Т. 43, № 1. — С. 68–78. — DOI: 10.1021/ar900130b.
86. Wang H. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — Т. 33, № 1. — С. 41–67. — DOI: 10.1016/j.proci.2010.09.009.
87. Desgroux P., Mercier X., Thomson K. A. Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — Т. 34, № 1. — С. 1713–1738. — DOI: 10.1016/j.proci.2012.09.004.
88. Qi F. Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — Т. 34, № 1. — С. 33–63. — DOI: 10.1016/j.proci.2012.09.002.
89. Niessner R. The Many Faces of Soot: Characterization of Soot Nanoparticles Produced by Engines // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2014. — Т. 53, № 46. — С. 12366–12379. — DOI: 10.1002/anie.201402812.
90. Michelsen H. A. Probing soot formation, chemical and physical evolution, and oxidation: A review of in situ diagnostic techniques and needs // *Proc. Combust. Inst.* — 2017. — Т. 36, № 1. — С. 717–735. — DOI: 10.1016/j.proci.2016.08.027.
91. Wang Y., Chung S. H. Soot formation in laminar counterflow flames // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2019. — Т. 74. — С. 152–238. — DOI: 10.1016/j.pecs.2019.05.003.
92. Haynes B. S. Combustion research for chemical processing // *Proc. Combust. Inst.* — 2019. — Т. 37, № 1. — С. 1–32. — DOI: 10.1016/j.proci.2018.06.183.

93. Frenklach M., Mebel A. M. On the mechanism of soot nucleation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2020. — T. 22, № 9. — C. 5314–5331. — DOI: 10.1039/D0CP00116C.
94. Michelsen H. A. и др. A Review of Terminology Used to Describe Soot Formation and Evolution under Combustion and Pyrolytic Conditions // *ACS Nano*. — 2020. — T. 14, № 10. — C. 12470–12490. — DOI: 10.1021/acsnano.0c06226.
95. Wang Y. и др. A review of the effects of hydrogen, carbon dioxide, and water vapor addition on soot formation in hydrocarbon flames // *Int. J. Hydrog. Energy*. — 2021. — T. 46, № 61. — C. 31400–31427. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.011.
96. Xu L., Wang Y., Liu D. Effects of oxygenated biofuel additives on soot formation: A comprehensive review of laboratory-scale studies // *Fuel*. — 2022. — T. 313. — C. 122635. — DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122635.
97. Martin J. W., Salamanca M., Kraft M. Soot inception: Carbonaceous nanoparticle formation in flames // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2022. — T. 88. — C. 100956. — DOI: 10.1016/j.pecs.2021.100956.
98. Carbone F., Gleason K., Gomez A. Soot research: Relevance and priorities by mid-century // *Combustion Chemistry and the Carbon Neutral Future*. — Elsevier, 2023. — C. 27–61. — DOI: 10.1016/B978-0-323-99213-8.00007-2.
99. Zhang Z. и др. Overview of the impact of oxygenated biofuel additives on soot emissions in laboratory scale // *Fuel Process. Technol.* — 2024. — T. 254. — C. 108046. — DOI: 10.1016/j.fuproc.2024.108046.
100. Yan B. и др. Insights into the role of fuel structure and blending in soot formation for C1–C4 hydrocarbon flames // *J. Energy Inst.* — 2025. — T. 119. — C. 102011. — DOI: 10.1016/j.joei.2025.102011.
101. Palmer H. B., Cullis C. F. The formation of carbon from gases // *Chem. Phys. Carbon*. — 1965. — T. 1. — C. 265–325.
102. Reizer E., Viskolcz B., Fiser B. Formation and growth mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: A mini-review // *Chemosphere*. — 2022. — T. 291. — C. 132793. — DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132793.
103. Lindstedt R. P., Skevis G. Benene formation chemistry in premixed 1,3-butadiene flames // *Symp. Int. Combust.* — 1996. — T. 26, № 1. — C. 703–709. — DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80278-5.
104. Wang E., Ding J. Reaction between the i-C₄H₅ radical and propargyl radical (C₃H₃): A theoretical study // *Chem. Phys. Lett.* — 2021. — T. 768. — C. 138407. — DOI: 10.1016/j.cplett.2021.138407.
105. Frenklach M. и др. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene // *Symp. Int. Combust.* — 1985. — T. 20, № 1. — C. 887–901. — DOI: 10.1016/S0082-0784(85)80578-6.
106. Jursic B., Zdravkovski Z. DFT study of the Diels–Alder reactions between ethylene with buta-1,3-diene and cyclopentadiene // *J Chem Soc Perkin Trans 2*. — 1995. — № 6. — C. 1223–1226. — DOI: 10.1039/P29950001223.
107. Miller J. A., Klippenstein S. J. The Recombination of Propargyl Radicals and Other Reactions on a C₆ H₆ Potential // *J. Phys. Chem. A*. — 2003. — T. 107, № 39. — C. 7783–7799. — DOI: 10.1021/jp030375h.
108. Woods P. M. и др. The Synthesis of Benzene in the Proto-planetary Nebula CRL 618 // *Astrophys. J.* — 2002. — T. 574, № 2. — C. L167–L170. — DOI: 10.1086/342503.
109. Zhang F. и др. Formation of the Phenyl Radical [C₆ H₅ (X² A₁)] under Single Collision Conditions: A Crossed Molecular Beam and ab Initio Study // *J. Am. Chem. Soc.* — 2010. — T. 132, № 8. — C. 2672–2683. — DOI: 10.1021/ja908559v.
110. Shukla B. и др. Role of Phenyl Radicals in the Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // *J. Phys. Chem. A*. — 2008. — T. 112, № 11. — C. 2362–2369. — DOI: 10.1021/jp7098398.
111. Kislov V. V., Sadovnikov A. I., Mebel A. M. Formation Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons beyond the Second Aromatic Ring // *J. Phys. Chem. A*. — 2013. — T. 117, № 23. — C. 4794–4816. — DOI: 10.1021/jp402481y.

112. Frenklach M., Singh R. I., Mebel A. M. On the low-temperature limit of HACA // *Proc. Combust. Inst.* — 2019. — T. 37, № 1. — C. 969–976. — DOI: 10.1016/j.proci.2018.05.068.
113. Thomas Mckinnon J., Howard J. B. The roles of pah and acetylene in soot nucleation and growth // *Symp. Int. Combust.* — 1992. — T. 24, № 1. — C. 965–971. — DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80114-1.
114. Raj A. и др. A reaction mechanism for gasoline surrogate fuels for large polycyclic aromatic hydrocarbons // *Combust. Flame.* — 2012. — T. 159, № 2. — C. 500–515. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.08.011.
115. Böhm H., Jander H., Tanke D. PAH growth and soot formation in the pyrolysis of acetylene and benzene at high temperatures and pressures: Modeling and experiment // *Symp. Int. Combust.* — 1998. — T. 27, № 1. — C. 1605–1612. — DOI: 10.1016/S0082-0784(98)80570-5.
116. Reizer E. и др. Theoretical investigation of benzo(a)pyrene formation // *Chem. Phys. Lett.* — 2021. — T. 772. — C. 138564. — DOI: 10.1016/j.cplett.2021.138564.
117. Raj A. и др. A reaction mechanism for gasoline surrogate fuels for large polycyclic aromatic hydrocarbons // *Combust. Flame.* — 2012. — T. 159, № 2. — C. 500–515. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.08.011.
118. Bittner J. D., Howard J. B. Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame // *Symp. Int. Combust.* — 1981. — T. 18, № 1. — C. 1105–1116. — DOI: 10.1016/S0082-0784(81)80115-4.
119. Mebel A. M. и др. Temperature- and pressure-dependent rate coefficients for the HACA pathways from benzene to naphthalene // *Proc. Combust. Inst.* — 2017. — T. 36, № 1. — C. 919–926. — DOI: 10.1016/j.proci.2016.07.013.
120. Siegmann K., Sattler K. Formation mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in methane flames // *J. Chem. Phys.* — 2000. — T. 112, № 2. — C. 698–709. — DOI: 10.1063/1.480648.
121. Dyan O. T., Borodkin G. I., Zaikin P. A. The Diels–Alder Reaction for the Synthesis of Polycyclic Aromatic Compounds // *Eur. J. Org. Chem.* — 2019. — T. 2019, № 44. — C. 7271–7306. — DOI: 10.1002/ejoc.201901254.
122. Kislov V. V. и др. Hydrogen Abstraction Acetylene Addition and Diels–Alder Mechanisms of PAH Formation: A Detailed Study Using First Principles Calculations // *J. Chem. Theory Comput.* — 2005. — T. 1, № 5. — C. 908–924. — DOI: 10.1021/ct0500491.
123. Badger G. M. и др. The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures. Part I. Introduction // *J. Chem. Soc. Resumed.* — 1958. — C. 2449. — DOI: 10.1039/jr9580002449.
124. Yang J. и др. Experimental and kinetic modeling investigation on laminar premixed benzene flames with various equivalence ratios // *Proc. Combust. Inst.* — 2015. — T. 35, № 1. — C. 855–862. — DOI: 10.1016/j.proci.2014.05.085.
125. Mebel A. M., Landera A., Kaiser R. I. Formation Mechanisms of Naphthalene and Indene: From the Interstellar Medium to Combustion Flames // *J. Phys. Chem. A.* — 2017. — T. 121, № 5. — C. 901–926. — DOI: 10.1021/acs.jpca.6b09735.
126. Shukla B., Koshi M. A novel route for PAH growth in HACA based mechanisms // *Combust. Flame.* — 2012. — T. 159, № 12. — C. 3589–3596. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.08.007.
127. Abdel-Shafy H. I., Mansour M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation // *Egypt. J. Pet.* — 2016. — T. 25, № 1. — C. 107–123. — DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011.
128. Tao H. и др. Kinetic mechanism for modeling the temperature effect on PAH formation in pyrolysis of acetylene // *Fuel.* — 2019. — T. 255. — C. 115796. — DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115796.
129. Shukla B., Miyoshi A., Koshi M. Role of methyl radicals in the growth of PAHs // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 2010. — T. 21, № 4. — C. 534–544. — DOI: 10.1016/j.jasms.2009.12.019.
130. Shi X., Wang Q., Violi A. Reaction pathways for the formation of five-membered rings onto polyaromatic hydrocarbon framework // *Fuel.* — 2021. — T. 283. — C. 119023. — DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119023.

131. Georganta E. и др. Growth of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by methyl radicals: Pyrene formation from phenanthrene // *Combust. Flame.* — 2017. — Т. 185. — С. 129–141. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.07.011.
132. Raj A. и др. PAH Growth Initiated by Propargyl Addition: Mechanism Development and Computational Kinetics // *J. Phys. Chem. A.* — 2014. — Т. 118, № 16. — С. 2865–2885. — DOI: 10.1021/jp410704b.
133. Matsugi A., Miyoshi A. Modeling of two- and three-ring aromatics formation in the pyrolysis of toluene // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — Т. 34, № 1. — С. 269–277. — DOI: 10.1016/j.proci.2012.06.032.
134. Wang D. и др. Formation of Naphthalene, Indene, and Benzene from Cyclopentadiene Pyrolysis: A DFT Study // *J. Phys. Chem. A.* — 2006. — Т. 110, № 14. — С. 4719–4725. — DOI: 10.1021/jp053628a.
135. Kislov V. V., Mebel A. M. The Formation of Naphthalene, Azulene, and Fulvalene from Cyclic C₅ Species in Combustion: An Ab Initio/RRKM Study of 9-H-Fulvalenyl (C₅ H₅ –C₅ H₄) Radical Rearrangements // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — Т. 111, № 38. — С. 9532–9543. — DOI: 10.1021/jp0732099.
136. Long A. E. и др. Pressure dependent kinetic analysis of pathways to naphthalene from cyclopentadienyl recombination // *Combust. Flame.* — 2018. — Т. 187. — С. 247–256. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.09.008.
137. Cavallotti C. и др. Conversion of C₅ into C₆ Cyclic Species through the Formation of C₇ Intermediates // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — Т. 111, № 19. — С. 3959–3969. — DOI: 10.1021/jp067117f.
138. Jin H. и др. Experimental and kinetic modeling study of laminar coflow diffusion methane flames doped with 2-butanol // *Proc. Combust. Inst.* — 2015. — Т. 35, № 1. — С. 863–871. — DOI: 10.1016/j.proci.2014.05.128.
139. Ghildina A. R. и др. Scission of the Five-Membered Ring in 1-*H*-Inden-1-one C₉ H₆ O and Indenyl C₉ H₇ in the Reactions with H and O Atoms // *J. Phys. Chem. A.* — 2019. — Т. 123, № 27. — С. 5741–5752. — DOI: 10.1021/acs.jpca.9b04578.
140. Zhao L. и др. Gas-phase synthesis of benzene via the propargyl radical self-reaction // *Sci. Adv.* — 2021. — Т. 7, № 21. — С. eabf0360. — DOI: 10.1126/sciadv.abf0360.
141. Shukla B., Koshi M. Comparative study on the growth mechanisms of PAHs // *Combust. Flame.* — 2011. — Т. 158, № 2. — С. 369–375. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.09.012.
142. Gao C. W. и др. Reaction Mechanism Generator: Automatic construction of chemical kinetic mechanisms // *Comput. Phys. Commun.* — 2016. — Т. 203. — С. 212–225. — DOI: 10.1016/j.cpc.2016.02.013.
143. Slavinskaya N. A. и др. Detailed numerical modeling of PAH formation and growth in non-premixed ethylene and ethane flames // *Combust. Flame.* — 2012. — Т. 159, № 3. — С. 979–995. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.10.005.
144. Frenklach M. On surface growth mechanism of soot particles // *Symp. Int. Combust.* — 1996. — Т. 26, № 2. — С. 2285–2293. — DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80056-7.
145. Frenklach M., Schuetz C. A., Ping J. Migration mechanism of aromatic-edge growth // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — Т. 30, № 1. — С. 1389–1396. — DOI: 10.1016/j.proci.2004.07.048.
146. Raj A. и др. A statistical approach to develop a detailed soot growth model using PAH characteristics // *Combust. Flame.* — 2009. — Т. 156, № 4. — С. 896–913. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.01.005.
147. Yapp E. K. Y. и др. Modelling PAH curvature in laminar premixed flames using a detailed population balance model // *Combust. Flame.* — 2017. — Т. 176. — С. 172–180. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.10.004.
148. Leon G. и др. A new methodology to calculate process rates in a kinetic Monte Carlo model of PAH growth // *Combust. Flame.* — 2019. — Т. 209. — С. 133–143. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.07.032.

149. D'Anna A. и др. A reaction pathway for nanoparticle formation in rich premixed flames // *Combust. Flame.* — 2001. — Т. 127, № 1–2. — С. 1995–2003. — DOI: 10.1016/S0010-2180(01)00303-0.
150. Lai J. Y. W., Elvati P., Violi A. Stochastic atomistic simulation of polycyclic aromatic hydrocarbon growth in combustion // *Phys Chem Chem Phys.* — 2014. — Т. 16, № 17. — С. 7969–7979. — DOI: 10.1039/C4CP00112E.
151. Johansson K. O. и др. Radical–radical reactions, pyrene nucleation, and incipient soot formation in combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 2017. — Т. 36, № 1. — С. 799–806. — DOI: 10.1016/j.proci.2016.07.130.
152. Saldinger J. C., Elvati P., Violi A. Stochastic and network analysis of polycyclic aromatic growth in a coflow diffusion flame // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2021. — Т. 23, № 7. — С. 4326–4333. — DOI: 10.1039/D0CP03529G.
153. Wang Q. и др. Molecular structures in flames: A comparison between SNapS2 and recent AFM results // *Proc. Combust. Inst.* — 2021. — Т. 38, № 1. — С. 1133–1141. — DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.250.
154. Saggese C. и др. Kinetic modeling of particle size distribution of soot in a premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame // *Combust. Flame.* — 2015. — Т. 162, № 9. — С. 3356–3369. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.06.002.
155. Zhao B. и др. Measurement and numerical simulation of soot particle size distribution functions in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame // *Combust. Flame.* — 2003. — Т. 133, № 1–2. — С. 173–188. — DOI: 10.1016/S0010-2180(02)00574-6.
156. Singh J. и др. Numerical simulation and sensitivity analysis of detailed soot particle size distribution in laminar premixed ethylene flames // *Combust. Flame.* — 2006. — Т. 145, № 1–2. — С. 117–127. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2005.11.003.
157. Goudeli E., Eggersdorfer M. L., Pratsinis S. E. Coagulation–Agglomeration of Fractal-like Particles: Structure and Self-Preserving Size Distribution // *Langmuir.* — 2015. — Т. 31, № 4. — С. 1320–1327. — DOI: 10.1021/la504296z.
158. Kelesidis G. A., Goudeli E., Pratsinis S. E. Morphology and mobility diameter of carbonaceous aerosols during agglomeration and surface growth // *Carbon.* — 2017. — Т. 121. — С. 527–535. — DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.004.
159. Bodor A. L. и др. A forward approach for the validation of soot sizing models using laser-induced incandescence (LII) // *Appl. Phys. B.* — 2020. — Т. 126, № 3. — С. 49. — DOI: 10.1007/s00340-020-7383-9.
160. Commodo M. и др. Radicals in nascent soot from laminar premixed ethylene and ethylene-benzene flames by electron paramagnetic resonance spectroscopy // *Proc. Combust. Inst.* — 2021. — Т. 38, № 1. — С. 1487–1495. — DOI: 10.1016/j.proci.2020.08.024.
161. Ishiguro T., Takatori Y., Akihama K. Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell // *Combust. Flame.* — 1997. — Т. 108, № 1–2. — С. 231–234. — DOI: 10.1016/S0010-2180(96)00206-4.
162. Li Q. и др. Simultaneous measurement of the concentrations of soot particles and gas species in light hydrocarbon flames using mass spectrometry // *Meas. Sci. Technol.* — 2014. — Т. 25, № 10. — С. 105003. — DOI: 10.1088/0957-0233/25/10/105003.
163. Omidvarborna H., Kumar A., Kim D.-S. Recent studies on soot modeling for diesel combustion // *Renew. Sustain. Energy Rev.* — 2015. — Т. 48. — С. 635–647. — DOI: 10.1016/j.rser.2015.04.019.
164. Дракон А. В. и др. Study of the soot formation process in a flat ethylene/air flame with various dme additives. — 2026. — № 1. — С. 3–18. — DOI: 10.15372/FGV2024.9507.
165. Bolla M. и др. Modelling of soot formation in a heavy-duty diesel engine with conditional moment closure // *Fuel.* — 2014. — Т. 117. — С. 309–325. — DOI: 10.1016/j.fuel.2013.09.041.
166. Yehliu K. и др. Impact of fuel formulation on the nanostructure and reactivity of diesel soot // *Combust. Flame.* — 2012. — Т. 159, № 12. — С. 3597–3606. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.07.004.

167. Kelesidis G. A., Pratsinis S. E. Estimating the internal and surface oxidation of soot agglomerates // *Combust. Flame.* — 2019. — Т. 209. — С. 493–499. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.08.001.
168. D'Alessio A. и др. Surface deposition and coagulation efficiency of combustion generated nanoparticles in the size range from 1 to 10 nm // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — Т. 30, № 2. — С. 2595–2603. — DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.267.
169. Sirignano M., D'Anna A. Coagulation of combustion generated nanoparticles in low and intermediate temperature regimes: An experimental study // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — Т. 34, № 1. — С. 1877–1884. — DOI: 10.1016/j.proci.2012.06.119.
170. Pedata P. и др. “Are we forgetting the smallest, sub 10 nm combustion generated particles?” // *Part. Fibre Toxicol.* — 2015. — Т. 12, № 1. — С. 34. — DOI: 10.1186/s12989-015-0107-3.
171. Huo Z. и др. A sectional soot formation kinetics scheme with a new model for coagulation efficiency // *Combust. Flame.* — 2021. — Т. 230. — С. 111444. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111444.
172. Schenk M. и др. Imaging Nanocarbon Materials: Soot Particles in Flames are Not Structurally Homogeneous // *ChemPhysChem.* — 2013. — Т. 14, № 14. — С. 3248–3254. — DOI: 10.1002/cphc.201300581.
173. Desgroux P. и др. Comparative study of the soot formation process in a “nucleation” and a “sooting” low pressure premixed methane flame // *Combust. Flame.* — 2017. — Т. 184. — С. 153–166. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.05.034.
174. Subcommittee D24.41. Terminology Relating to Carbon Black. — ASTM International, 2023. — DOI: 10.1520/D3053-23A.
175. Landrigan P. J. и др. The Lancet Commission on pollution and health // *The Lancet.* — 2018. — Т. 391, № 10119. — С. 462–512. — DOI: 10.1016/S0140-6736(17)32345-0.
176. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon. — Elsevier, 2006. — DOI: 10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4.
177. Arcoumanis C. и др. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review // *Fuel.* — 2008. — Т. 87, № 7. — С. 1014–1030. — DOI: 10.1016/j.fuel.2007.06.007.
178. Bhattacharya S., Kabir K. B., Hein K. Dimethyl ether synthesis from Victorian brown coal through gasification – Current status, and research and development needs // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2013. — Т. 39, № 6. — С. 577–605. — DOI: 10.1016/j.pecs.2013.06.003.
179. Azizi Z. и др. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* — 2014. — Т. 82. — С. 150–172. — DOI: 10.1016/j.cep.2014.06.007.
180. Semelsberger T. A., Borup R. L., Greene H. L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel // *J. Power Sources.* — 2006. — Т. 156, № 2. — С. 497–511. — DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.082.
181. Park S. H., Lee C. S. Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel // *Energy Convers. Manag.* — 2014. — Т. 86. — С. 848–863. — DOI: 10.1016/j.enconman.2014.06.051.
182. Holthuis and Associates. Flat Flame Burner [Электронный ресурс]. — URL: <https://www.flatflame.com/> (дата обращения: 20.08.2026).
183. ГП Элточприбор [Электронный ресурс]. — URL: <https://eltochpribor.ru/> (дата обращения: 20.08.2026).
184. University of Adelaide. International Sooting Flame (ISF) Workshop [Электронный ресурс]. — 2023. — URL: <https://www.adelaide.edu.au/cet/isfworkshop/data-sets/laminar-flames#isf-4-premixed-flames-3-mckenna-burner-stabilised-flames-lii-target-flames> (дата обращения: 20.08.2026).
185. Bradley D., Matthews K. J. Measurement of High Gas Temperatures with Fine Wire Thermocouples // *J. Mech. Eng. Sci.* — 1968. — Т. 10, № 4. — С. 299–305. — DOI: 10.1243/JMES_JOUR_1968_010_048_02.

186. Davisson C., Weeks J. R. The Relation between the Total Thermal Emissive Power of a Metal and its Electrical Resistivity // *J. Opt. Soc. Am.* — 1924. — T. 8, № 5. — C. 581. — DOI: 10.1364/JOSA.8.000581.
187. Vines R. F., Wise E. M. *The Platinum Metals and Their Alloys.* — New York: The International Nickel Company, Inc., 1941.
188. Hinze J. O. *Turbulence: An Introduction to its Mechanism and Theory.* — New York: McGraw-Hill Book Co., 1959.
189. Svehla R. A. Estimated Viscosities and Thermal Conductivities of Gases at High Temperatures: NASA Technical Report (TR) NASA-TR-R-132. — OH, United States: NASA Lewis Research Center Cleveland, 1962.
190. McEnally C. S. и др. Soot volume fraction and temperature measurements in laminar nonpremixed flames using thermocouples // *Combust. Flame.* — 1997. — T. 109, № 4. — C. 701–720. — DOI: 10.1016/S0010-2180(97)00054-0.
191. Wang Y., Chung S. H. Soot formation in laminar counterflow flames // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2019. — T. 74. — C. 152–238. — DOI: 10.1016/j.pecs.2019.05.003.
192. Zhao H., Ladommatos N. Optical diagnostics for soot and temperature measurement in diesel engines // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1998. — T. 24, № 3. — C. 221–255. — DOI: 10.1016/S0360-1285(97)00033-6.
193. Moosmüller H., Chakrabarty R. K., Arnott W. P. Aerosol light absorption and its measurement: A review // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2009. — T. 110, № 11. — C. 844–878. — DOI: 10.1016/j.jqsrt.2009.02.035.
194. Michelsen H. A., Schrader P. E., Goulay F. Wavelength and temperature dependences of the absorption and scattering cross sections of soot // *Carbon.* — 2010. — T. 48, № 8. — C. 2175–2191. — DOI: 10.1016/j.carbon.2010.02.014.
195. Cléon G. и др. Laser induced incandescence determination of the ratio of the soot absorption functions at 532 nm and 1064 nm in the nucleation zone of a low pressure premixed sooting flame // *Appl. Phys. B.* — 2011. — T. 104, № 2. — C. 297–305. — DOI: 10.1007/s00340-011-4372-z.
196. Desgroux P., Mercier X., Thomson K. A. Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — T. 34, № 1. — C. 1713–1738. — DOI: 10.1016/j.proci.2012.09.004.
197. Eremin A. V., Gurentsov E. V., Kolotushkin R. N. The change of soot refractive index function along the height of premixed ethylene/air flame and its correlation with soot structure // *Appl. Phys. B.* — 2020. — T. 126, № 8. — C. 125. — DOI: 10.1007/s00340-020-07426-3.
198. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. Status Solidi B.* — 1966. — T. 15, № 2. — C. 627–637. — DOI: 10.1002/pssb.19660150224.
199. Minutolo P., Gambi G., D'Alessio A. The optical band gap model in the interpretation of the UV-visible absorption spectra of rich premixed flames // *Symp. Int. Combust.* — 1996. — T. 26, № 1. — C. 951–957. — DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80307-9.
200. Zheng A. X. и др. Planar time-resolved laser-induced incandescence for pressurized premixed Jet-A combustion // *Appl. Phys. B.* — 2023. — T. 129, № 5. — C. 71. — DOI: 10.1007/s00340-023-08015-w.
201. Tian B. и др. 2D 2-Colour time-Resolved laser induced incandescence sizing of ultra-fine soot particles in a methane diffusion flame // *Proc. Combust. Inst.* — 2023. — T. 39, № 1. — C. 1175–1184. — DOI: 10.1016/j.proci.2022.08.128.
202. Hadeif R. и др. The concept of 2D gated imaging for particle sizing in a laminar diffusion flame // *Appl. Phys. B.* — 2013. — T. 112, № 3. — C. 395–408. — DOI: 10.1007/s00340-013-5507-1.
203. Hadeif R. и др. Soot characterization with laser-induced incandescence applied to a laminar premixed ethylene–air flame // *Int. J. Therm. Sci.* — 2010. — T. 49, № 8. — C. 1457–1467. — DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2010.02.014.

204. Michelsen H. A. и др. Modeling laser-induced incandescence of soot: a summary and comparison of LII models // *Appl. Phys. B.* — 2007. — Т. 87, № 3. — С. 503–521. — DOI: 10.1007/s00340-007-2619-5.
205. JANAF thermochemical tables / под ред. Chase M. W. — New York, NY: American Inst. of Physics, 1986.
206. Michelsen H. A. Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Т. 118, № 15. — С. 7012–7045. — DOI: 10.1063/1.1559483.
207. Eremin A. V., Gurentsov E. V., Kolotushkin R. N. The change of soot refractive index function along the height of premixed ethylene/air flame and its correlation with soot structure // *Appl. Phys. B.* — 2020. — Т. 126, № 8. — С. 125. — DOI: 10.1007/s00340-020-07426-3.
208. Gurentsov E. V. и др. Effect of the Size and Structure of Soot Particles Synthesized During Pyrolysis and Combustion of Hydrocarbons on Their Optical Properties // *High Temp.* — 2022. — Т. 60, № 3. — С. 335–344. — DOI: 10.1134/S0018151X22020055.
209. Bladh H., Johnsson J., Bengtsson P.-E. On the dependence of the laser-induced incandescence (LII) signal on soot volume fraction for variations in particle size // *Appl. Phys. B.* — 2008. — Т. 90, № 1. — С. 109–125. — DOI: 10.1007/s00340-007-2826-0.
210. Smallwood G. J. и др. Clouds Over Soot Evaporation: Errors in Modeling Laser-Induced Incandescence of Soot // *J. Heat Transf.* — 2001. — Т. 123, № 4. — С. 814–818. — DOI: 10.1115/1.1370507.
211. Leider H. R., Krikorian O. H., Young D. A. Thermodynamic properties of carbon up to the critical point // *Carbon.* — 1973. — Т. 11, № 5. — С. 555–563. — DOI: 10.1016/0008-6223(73)90316-3.
212. Гуренцов Е. В. и др. Зависимость температуры сублимации образующихся в пламенах сажевых частиц от их размеров и структуры // *Журнал Технической Физики.* — 2022. — Т. 92, № 1. — С. 76. — DOI: 10.21883/JTF.2022.01.51855.206-21.
213. Eremin A. и др. Size dependence of complex refractive index function of growing nanoparticles // *Appl. Phys. B.* — 2011. — Т. 104, № 2. — С. 285–295. — DOI: 10.1007/s00340-011-4420-8.
214. Corbin J. C. и др. Size-dependent mass absorption cross-section of soot particles from various sources // *Carbon.* — 2022. — Т. 192. — С. 438–451. — DOI: 10.1016/j.carbon.2022.02.037.
215. Mannazhi M., Bengtsson P.-E. Two-dimensional laser-induced incandescence for soot volume fraction measurements: issues in quantification due to laser beam focusing // *Appl. Phys. B.* — 2020. — Т. 126, № 12. — С. 194. — DOI: 10.1007/s00340-020-07547-9.
216. Eremin A. V. и др. Dependence of Soot Primary Particle Size on the Height above a Burner in Target Ethylene/air Premixed Flame // *Combust. Sci. Technol.* — 2022. — Т. 194, № 14. — С. 2847–2863. — DOI: 10.1080/00102202.2021.1894138.
217. Smooke M. D., Puri I. K., Seshadri K. A comparison between numerical calculations and experimental measurements of the structure of a counterflow diffusion flame burning diluted methane in diluted air // *Symp. Int. Combust.* — 1988. — Т. 21, № 1. — С. 1783–1792. — DOI: 10.1016/S0082-0784(88)80412-0.
218. Abid A. D. и др. Quantitative measurement of soot particle size distribution in premixed flames – The burner-stabilized stagnation flame approach // *Combust. Flame.* — 2009. — Т. 156, № 10. — С. 1862–1870. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.05.010.
219. The CRECK Modeling Group [Электронный ресурс]. — URL: <https://www.creckmodeling.polimi.it/> (дата обращения: 20.08.2026).
220. Ranzi E. и др. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2012. — Т. 38, № 4. — С. 468–501. — DOI: 10.1016/j.pecs.2012.03.004.
221. Saggese C. и др. A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of benzene // *Combust. Flame.* — 2013. — Т. 160, № 7. — С. 1168–1190. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.02.013.

- 222. Saggese C. и др. Kinetic Modeling Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot Formation in Acetylene Pyrolysis // *Energy Fuels*. — 2014. — Т. 28, № 2. — С. 1489–1501. — DOI: 10.1021/ef402048q.
- 223. Burcat A., Ruscic B., Chemistry. Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion (with update from active thermochemical tables).: ANL-05/20, 925269. — 2005. — С. ANL-05/20, 925269. — DOI: 10.2172/925269.
- 224. Kee R., Rupley F., Miller J. Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics: SAND-89-8009, 5681118, ON: DE90000917. — 1989. — С. SAND-89-8009, 5681118, ON: DE90000917. — DOI: 10.2172/5681118.
- 225. Ranzi E. и др. New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes // *Combust. Flame*. — 2015. — Т. 162, № 5. — С. 1679–1691. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.11.030.
- 226. Russo C. и др. Optical band gap analysis of soot and organic carbon in premixed ethylene flames: Comparison of in-situ and ex-situ absorption measurements // *Carbon*. — 2020. — Т. 158. — С. 89–96. — DOI: 10.1016/j.carbon.2019.11.087.
- 227. Migliorini F. и др. In-flow optical characterization of flame-generated carbon nanoparticles sampled from a premixed flame // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2021. — Т. 23, № 29. — С. 15702–15712. — DOI: 10.1039/D1CP01267C.