

На правах рукописи

Ходыко Егор Сергеевич

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

Специальность 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенном институте высоких температур Российской академии наук (ФГБУН ОИВТ РАН).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией №19 неравновесных процессов
ФГБУН Объединенного института высоких температур РАН,
профессор
Еремин Александр Викторович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
заведующий лабораторией кинетики процессов горения ФГБУН
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения РАН
Шмаков Андрей Геннадьевич

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории окисления
углеводородов ФГБУН Федерального исследовательского центра
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Власов Павел Александрович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Защита состоится «___» _____ 2026 г. в _____ часов _____ мин. на заседании диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02), созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), по адресу 125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, экспозал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур: <https://jiht.ru/science/dissert-council/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просьба направлять по адресу: 125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02)
кандидат физико-математических наук

А.В. Тимофеев

Общая характеристика работы

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], продолжают обеспечивать порядка 80% мирового энергетического спроса. Полезное использование процессов сжигания углеводородов в бытовой и промышленной деятельности человека неизбежно сопровождается образованием наноразмерных углеродных частиц, в своей широкой совокупности называемых «сажей». Эмиссия такого рода частиц в процессах горения и пиролиза – зачастую крайне нежелательно явление, связанное с ущербом глобальному климату [2], серьёзным негативным воздействием на здоровье человека [3] и выводом из строя и снижением эффективности работы энергетических установок [4]. Помимо этого, промышленно изготавливаемый технический углерод находит широкое применение во многих областях промышленности, энергетики, фармакологии и синтеза высокотехнологичных материалов [5].

Вся совокупность вышеперечисленных факторов свидетельствует о том, что сегодня сажа является опасным техногенным загрязнителем, производство которого в неконтролируемых наносит серьёзный ущерб человечеству и всей биосфере и обосновывает необходимость в разработке методов мониторинга, контроля и подавления такого рода выбросов. Одним из перспективных подходов в этом направлении является использование кислородосодержащих добавок – оксигенатов, с целью модификации сажеобразующей способности топлива [6]. В частности, 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 [7], что обеспечивает его крайне низкую склонность к сажеобразованию.

Влияния 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 [8–13]. Результаты большинства работ продемонстрировали ингибирующий процессы сажеобразования эффект добавок ДМЭ при горении легких углеводородов [8–10], однако ряд недавних исследований показал немонотонность влияния добавок ДМЭ на процесс сажеобразования [11–14] – была обнаружена обратная тенденция к образованию ПАУ и увеличению объемной доли сажи при малых добавках ДМЭ (до ~15%) в условиях ламинарных плоских этилено-воздушных предварительно перемешанных пламен.

Существующие различия в описании влияния добавок ДМЭ на выход сажи в плоских модельных пламенах указывают на недостаточное понимание механизма этого процесса и необходимость в надежных экспериментальных данных, на основе которых могут быть провалидированы разрабатываемые кинетические механизмы сажеобразования. 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

Кинетика горения диметилового эфира широко исследована в различных лабораторных условиях: в ударных трубах [15], проточных реакторах [16], реакторах струйного смешения [17] и в ламинарных диффузионных и предварительно перемешанных пламенах [18]. Исследования влияния добавки ДМЭ на механизмы образования ПАУ и сажевых частиц проводились в различных пламенных условиях, и результаты большинства работ продемонстрировали подавление выхода сажи добавками ДМЭ [8–12], что, как предполагается, продиктовано уменьшением количества свободного углерода, доступного для формирования прекурсоров сажи и увеличением количества окисляющих радикалов (ОН и О) [8]. Полученные к настоящему времени результаты показали, что добавление небольшого количества ДМЭ в диффузионные этилено-воздушные пламена, наоборот, увеличивает концентрацию ПАУ и сажевых частиц, несмотря на то, что горение чистого ДМЭ производит намного меньшее количество сажи, чем горение чистого этилена [9,14,19,20]. Добавка ДМЭ к пламенам предварительно перемешанных газов, напротив, снижает образование ПАУ, и подавляет образование сажи [21,22]. 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 [20].

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. Провести численный анализ 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. 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.
2. Метод лазерной экстинкции в пламенных условиях впервые применен для определения оптических свойств сажевых частиц, формирующихся в пламени этилена и ацетилена с добавками диметилового эфира. Оценено влияние разбавления топлива ДМЭ на коэффициент дисперсии и оптическую ширину запрещенной зоны образующихся сажевых частиц.

3. При помощи метода двумерной лазерно-индуцированной инкандесценции в пламенных условиях впервые были определены одновременно объемная доля образующихся сажевых частиц и их размеры. Показан ингибирующий процессы сажеобразования эффект добавок ДМЭ.

4. Проведен численный анализ влияния добавок ДМЭ на кинетику сажеобразования в этилено-воздушном и ацетилено-воздушном пламени. В совокупности с полученными методами ЛЭ, 2D-ЛИИ и ПЭМ экспериментальными данными, определено влияние добавок ДМЭ на конечные концентрации сажевых частиц и их распределение по размерам в исследованных пламенах.

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++ [23] и Cantera [24] и кинетический механизм, описывающие горение простых углеводородов, спиртов и эфиров (в том числе ДМЭ) [15], объединенный с механизмом образования и роста сажевых частиц при горении обширного спектра углеводородов [25]. 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. Обнаружен немонотонный и топливо-зависимый характер влияния добавок ДМЭ на сажеобразование: показано, что замещение этилена ДМЭ до 15% не приводит к существенному снижению объемной доли сажи, тогда как дальнейшее увеличение добавки до 30 – 60% вызывает резкое падение выхода сажи в 2 – 3 раза. Для ацетиленовых пламен, напротив, даже малые добавки ДМЭ (5,8%) обладают заметным ингибирующим эффектом. Это противоречит ранее сложившемуся и распространенному упрощенному представлению о ДМЭ как об однозначном ингибиторе сажеобразования.
2. Установлен кинетический, а не термический механизм подавления сажеобразования добавками ДМЭ: с использованием численного моделирования с варьированием температурных профилей доказано, что снижение выхода сажи при замещении топлива на ДМЭ обусловлено преимущественно изменением химических путей образования первых

ароматических колец, а не сдвигом температурного градиента пламени. Тепловой эффект является вторичным и влияет лишь на временную задержку нуклеации, но не на конечную массу образующейся сажи.

3. Экспериментально и расчетно показан эффект подавления роста сажевых частиц добавками ДМЭ: методами 2D-ЛИИ и ПЭМ впервые одновременно определены объёмная доля и средние размеры частиц в этиленовых и ацетиленовых пламенах с добавками ДМЭ. Обнаружено, что в этилено-воздушном пламени добавки замедляют динамику роста частиц, приводя к сужению зоны их активного образования, существенно не влияя при этом на их конечные размеры. В ацетилено-воздушном пламени добавки ДМЭ существенно снижают конечный средний размер частиц, выступая здесь эффективным подавителем их поверхностного роста и коагуляции.
4. С использованием метода ЛЭ было определено влияние добавок ДМЭ на оптические свойства и морфологию формирующихся в исследованных пламенах сажевых частиц: показано, что добавки ДМЭ приводят к замедлению процесса графитизации частиц и снижению их поглощательной способности в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра, о чем свидетельствуют увеличение их коэффициента дисперсии и ширины запрещённой зоны с увеличением содержания ДМЭ в топливной смеси.

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 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

По материалам диссертации были проведены доклады на следующих международных и российских научных конференциях: «The 4th International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments», Самара, Россия, 30 июня – 4 июля 2026 г.; «XL Fortov International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter», Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 1-6 марта 2025 г.; «XII Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения»», Новосибирск, Россия, 11-14 ноября 2024 г.; «The 3d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments», Самара, Россия, 2-6 июля 2024 г.; «XXXVIII Fortov International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter», Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 1-6 марта 2023 г.; «XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву», Суздаль, Россия, 4-9 сентября, 2022 г.; «The 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments», Самара, Россия, 12-16 июля, 2022 г.; «XXXVII Fortov International Conference on Equations of State for Matter», Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 1-6 марта, 2022 г.; «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 принадлежат журналам из перечня ВАК РФ, 4 – журналам, индексирующимся в системах цитирования Scopus, 4 – журналам, индексирующимся в системах цитирования Web of Science. (Список публикаций приведен в конце автореферата)

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 124 страницах машинного текста, содержит 35 рисунков и 4 таблицы.

Основное содержание работы

Во введении изложено обоснование актуальности темы исследования, освещена степень разработанности темы, сформулированы цели и задачи работы, отражены научная новизна и теоретическая и практическая значимости исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор современного состояния исследований по теме диссертации. Проанализирована история развития науки о горении, начиная от первых опытов и теории флогистона до современных представлений о цепных разветвленных реакций горения. Подробно проанализированы известные на сегодняшний день механизмы образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) – общепризнанных прекурсоров сажевых частиц. Рассмотрены известные и активно разрабатываемые механизмы образования ключевого участника процессов сажеобразования, первого ароматического кольца – бензола. Рассмотрены различные пути его образования, включая реакции с участием винильных и пропаргильных радикалов, ацетилена, а также ионные пути. Обобщены современные представления о пяти этапах формирования сажи: пиролизе топлива, нуклеации, коалесценции, коагуляции и агломерации. Проведен анализ использования оксигенатных добавок для подавления выхода сажи при горении и пиролизе углеводородов. Рассмотрены современные данные о влиянии добавок ДМЭ на кинетику образования сажи в пламенах различных составов. Показано, что ДМЭ является перспективным ингибитором, однако его влияние немонотонно: малые добавки (до ~15%) могут усиливать сажеобразование, тогда как большие – подавлять его. В обзоре отмечено, что несмотря на значительный прогресс в изучении механизмов сажеобразования, существующие кинетические схемы роста сажи в пламени требуют валидации с использованием надежных экспериментальных данных.

Вторая глава посвящена описанию принципа работы пламенной установки «ПИОН» в ОИВТ РАН и реализации экспериментов по исследованию сажевых этилено-воздушных и ацетилено-воздушных пламен. Основным элементом установки является стандартная газовая горелка типа МакКенна (рис. 1), доступная для приобретения и служащая для создания

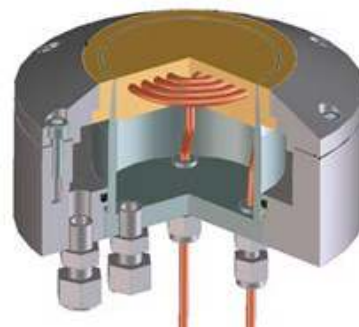


Рисунок 1. Схема внутреннего устройства стандартной горелки типа МакКенна

предварительно перемешанных ламинарных пламен. Горелка оснащена водяным охлаждением, а также имеет два контура течения газов – основной (топливо + окислитель + ДМЭ) и экранирующий (инертный газ, азот). Выход горючей смеси осуществляется через всю верхнюю поверхность горелки диаметром 60 мм, изготовленную из микропористой бронзы. Для стабилизации пламени использовался латунный диск диаметром 60 мм и толщиной 20 мм, расположенный на высоте 23 мм над

горелкой. Исследовались разбавленные ДМЭ этилено-воздушные пламена с коэффициентом превышения соотношения топливо/окислитель над стехиометрическим $\varphi = 2.34$ и скоростью истечения холодной топливной смеси 0.0615 м/с, а также ацетилено-воздушные пламена со стехиометрическим коэффициентом $\varphi = 1.8$ и скоростью истечения холодных газов 0.039 м/с. Составы исследованных пламен представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 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

Таблица 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

В разделах 2.2 – 2.5 приводится описание использовавшихся методов диагностики эмиссии сажевых частиц в пламенном реакторе: термпарного метода измерения температуры пламени, метода лазерной экстинкции (ЛЭ) для определения объемной доли сажевых частиц в

пламени и их оптических свойств (коэффициента дисперсии и оптической ширины запрещенной зоны), метода двумерной лазерно-индуцированной инкадесценции (2D-ЛИИ) для определения объемной доли и размеров сажевых частиц в пламени, метода отбора проб сажевых частиц для анализа на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ).



Рисунок 2. Схема установки сверхтонкой термопары над горелкой.

учетом конвективных и радиационных потерь тепла в пламени по выражению (1). Учет отложения сажевых

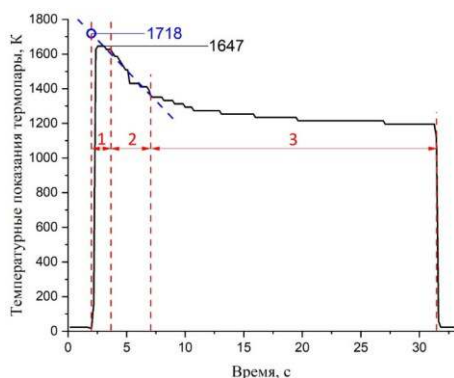


Рисунок 3. Температурная история спая термопары. 1 – этап переходного отклика, 2 – этап переменной излучательной способности, 3 – этап переменного диаметра.

Метод лазерной экстинкции (ЛЭ) (рис. 4) на длинах волн 405, 450, 520, 633, 780 и 850 нм использовался для определения объемной доли конденсированной фазы и оптических свойств (коэффициента дисперсии и оптической ширины запрещенной зоны) формирующихся в пламени сажевых частиц. Объемная доля частиц определялась по закону Ламберта – Бугера – Бэра из приближения для фрактальных агрегатов теории Рэлея – Дебая – Ганса по соотношению (2).

Для измерений температуры по высоте пламени в диапазоне 900 – 1800 К использовались платино-родиевые термопары типа «В» собственноручного производства с диаметром проволоки 45 мкм диаметром спая 70 мкм (рис. 2). Для измерений в диапазоне температур от 300 до 900 К использовались хромель-алюмелевые термопары типа «К».

Реальная температура газа оценивалась с

$$T_G = T_t + \frac{\sigma \varepsilon T_t^4}{\alpha}, \quad (1)$$

где T_G – температура газа в пламени, T_t – температурные показания термопары, σ – постоянная Стефана-Больцмана, ε – коэффициент излучения провода, α – коэффициент теплоотдачи.

частиц на спаяе термопары производился по методике определения температуры газа в сильно сажевом пламени быстрым вводом сверхтонкой термопары, описанной в работе [26], путем экстраполяции первых секунд температурной истории спая термопары (рис. 3) назад к моменту введения термопары в пламя, учитывая при этом изменения в поглощательной способности и диаметре спая из-за осаждения на нем частиц сажи из пламени. Погрешность определения температуры пламени таким образом была оценена в 5%.

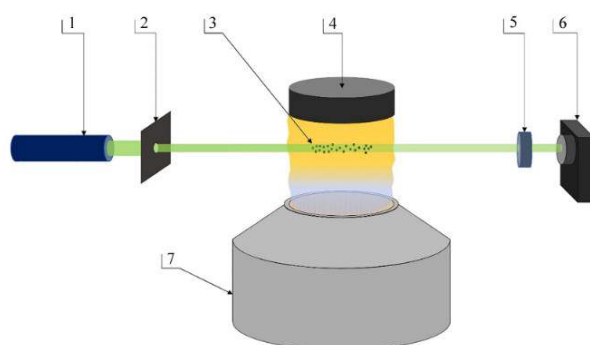


Рисунок 4. Схема установки для реализации метода лазерной экстинкции. 1 – лазерный модуль, 2 – диафрагма 1 мм, 3 – пламя, частицы сажи, 4 – стабилизирующее тело, 5 – узкополосный фильтр, 6 – фотодетектор, 7 – стандартная горелка типа МакКенна.

$$f_v = \frac{\lambda k_{abs}}{6\pi E(m, \lambda)} = -\frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)\lambda}{6\pi E(m, \lambda)L}, \quad (2)$$

$$k_{abs} = c\lambda^{-\alpha}, \quad (3)$$

$$(h\nu * k_{abs})^{1/2} \sim (h\nu - E_g), \quad (4)$$

где f_v – объемная доля частиц, λ – длина волны, k_{abs} – спектральный коэффициент поглощения, $E(m, \lambda)$ – комплексная функция показателя преломления частиц, I, I_0 – интенсивности прошедшего и падающего излучения, L – длина оптического пути, c – функция концентрации частиц, α – коэффициент дисперсии частиц, $h\nu$ – энергия падающего фотона, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны.

уровню поглощения. Погрешность определения объемной доли сажевых частиц методом ЛЭ была оценена в 13%, погрешность метода определения коэффициента дисперсии – в 5%, а погрешность определения оптической ширины запрещенной зоны – в 12%.

Метод двумерной лазерно-индуцированной инкандесценции (2D-ЛИИ) (рис. 5) применялся для одновременного определения объёмной доли и средних размеров сажевых частиц. Метод также основан на законе Ламберта – Бугера – Бэра и решении

$$S(t) = \int_{d_1}^{d_2} S_d(t) df, \quad (5)$$

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d_p \ln \sigma} \exp\left[-\frac{(\ln d_p - \ln \langle d_p \rangle)^2}{2(\ln \sigma)^2}\right] dd_p, \quad (6)$$

$$\chi = \frac{\hbar c}{\lambda k_B T_g}, \quad (7)$$

$$S_d(t) = C \left[\frac{d_p^3}{\exp\left(\frac{\chi T_g}{T_p(t)}\right) - 1} - \frac{d_{p0}^3}{\exp(\chi) - 1} \right], \quad (8)$$

$$f(v) = C_{cal} S_{LII} = \frac{f(v)_{cal}(z_2 - z_1)}{\int_{z_1}^{z_2} S_{LII}(z) dz} S_{LII}, \quad (9)$$

где $S_d(t)$ – расчетный сигнал от одной частицы, d_{p0} – первоначальный размер частицы, σ – геометрическое отклонение от среднего, $\langle d_p \rangle$ – искомый средний размер частиц сажи, C_{cal} – калибровочный коэффициент, z – горизонтальная координата, S_{LII} – экспериментальный сигнал ЛИИ.

Оптические свойства частиц сажи также определялись методом ЛЭ. Коэффициент дисперсии определялся путем аппроксимации экспериментально определенной спектральной зависимости коэффициента поглощения частиц сажи степенной зависимостью (3), а оптическая ширина запрещенной зоны частиц определялась по методу Таука [27] из соотношения (4) путем экстраполяции графической зависимости комплекса $(h\nu * k_{abs})^{1/2}$ от $h\nu$ к нулевому

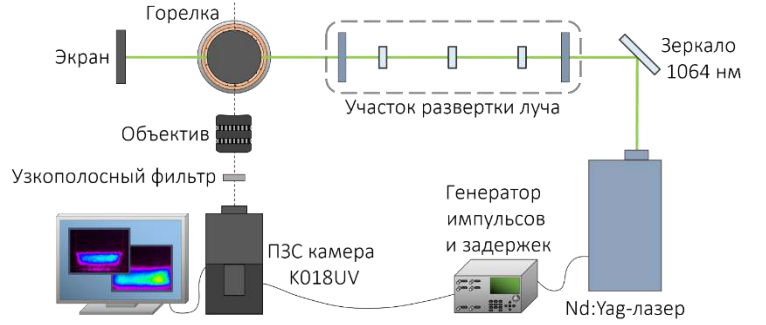


Рисунок 5. Схема установки для реализации метода 2D-ЛИИ.

системы уравнений сохранения энергии и массы сферической частицы сажи. Средние размеры сажевых частиц, формирующихся в пламени, определялись по время-разрешенным сигналам инкандесценции путем их аппроксимации расчетной кривой (5) в предположении о логномальном распределении частиц сажи по размерам (6) с варьированием параметров $\langle d_p \rangle$ и σ и поиском наилучшего схождения результата методом наименьших квадратов. Объемная доля частиц сажи исходя из принципа метода ЛИИ пропорциональна амплитуде экспериментальных сигналов

ЛИИ. С использованием калибровочных значений $f_{v_{cal}}$, полученных методом ЛЭ, методом 2D-ЛИИ также была определена объемная доля частиц сажи в пламени по соотношению (9). Погрешность определения объемной доли сажевых частиц методом 2D-ЛИИ была оценена в 20%, их среднего размера – в 30%.

Метод отбора проб сажевых частиц из пламени для их дальнейшего анализа на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) был реализован для определения размеров сажевых частиц в зонах конечных этапов их формирования (рис. 6). Отбор проб частиц сажи для ПЭМ-анализа проводился на медные решетки с покрытием из микро-дырчатого углерода. Взятие проб происходило с использованием пневмо-

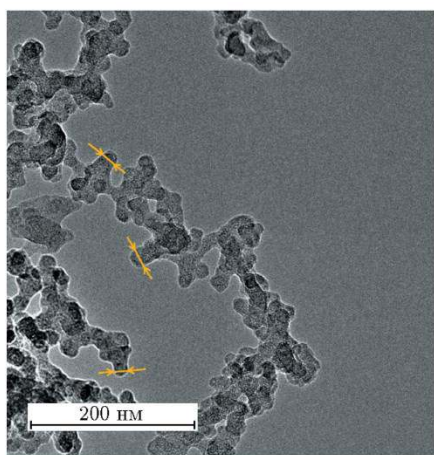


Рисунок 7. Пример ПЭМ-изображения отобранного в пламени образца сажи.

использованием пневмо-цилиндра и генератора импульсов и задержек с постоянным временем экспозиции решетки в пламени, равным 100 мс. Отобранные образцы сажи затем анализировались на ПЭМ «FEI Osiris», расположенного в Центре коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники» РАН. Из полученных ПЭМ-изображений (рис. 7) статистически извлекались размеры первичных частиц сажи и строилась гистограмма их распределения по размерам, которая описывалась логнормальной функцией (рис. 8). Отбор проб сажевых частиц из пламени этилена с добавками ДМЭ производился на высотах 15 и 20 мм. Для ацетилено-воздушного пламени с добавками ДМЭ отбор проб осуществлялся на высотах 11 и 19 мм.

Для численного моделирования процессов сажеобразования в исследуемых пламенных условиях были использованы программы OpenSMOKE++ [23] и Cantera [24], а также современные версии кинетических механизмов, активно разрабатываемых группой «CRECK»: CRECK_2003_TPRF_HT_IT_ALC_ETHERS [15] и CRECK_2003_TOT_HT_LT_SOOT_NOX [25]. Первый из механизмов предназначен для моделирования процессов горения 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 и включает 621 вещество и 27829 реакций. В данной работе два

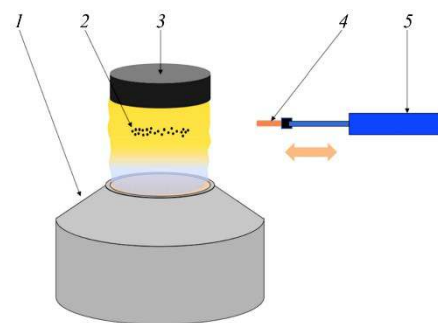


Рисунок 6. Схема реализации метода отбора проб для ПЭМ. 1 – горелка, 2 – частицы сажи, формирующиеся в пламени, 3 – стабилизатор пламени, 4 – медная решетка, 5 – пневмо-цилиндр.

цилиндра и генератора импульсов и задержек с постоянным временем экспозиции решетки в пламени, равным 100 мс. Отобранные образцы сажи затем анализировались на ПЭМ «FEI Osiris», расположенного в Центре коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники» РАН. Из полученных ПЭМ-изображений (рис. 7) статистически извлекались размеры

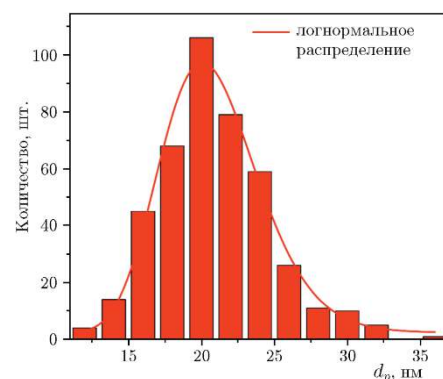


Рисунок 8. Гистограмма распределения отобранных частиц сажи по размерам.

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 [28]. Для описания процессов зарождения и дальнейшего роста конденсированной фазы в пламени применялась дискретно-секционная модель [29], суть которой заключается в распределении всех тяжелых ПАУ и конденсированных частиц на 25 классов, т.н. BIN_n , с удвоением массы при переходе от одного класса к следующему. ПАУ, состоящие из более, чем 20 атомов углерода, представляли первые четыре класса $BIN_1 - BIN_4$. 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 г/см^3 , характерную для “молодых” частиц сажи, размер которых, как правило, не превышает 10 нм. Класс BIN_{12} состоит из частиц диаметром ~ 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.

В третьей главе изложены результаты экспериментального и численного исследования влияния добавок диметилового эфира на процесс сажеобразования при горении этиленовоздушного предварительно перемешанного ламинарного пламени. Добавки ДМЭ значительно меняют структуру и свечение этиленового пламени (рис. 9), растягивая зону нуклеации первичных сажевых частиц.

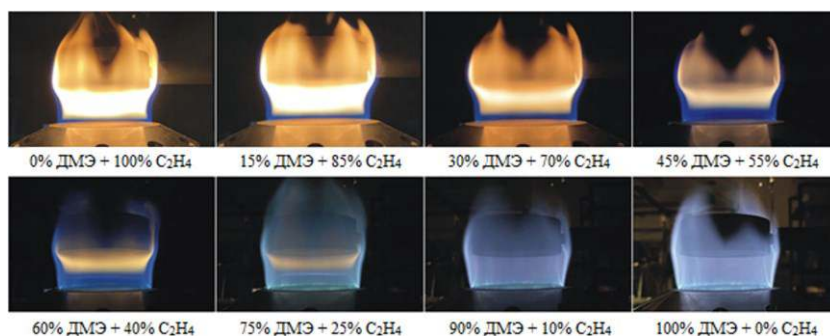


Рисунок 9. Изменения в структуре и свечении сажевого этиленовоздушного пламени с различными добавками ДМЭ.

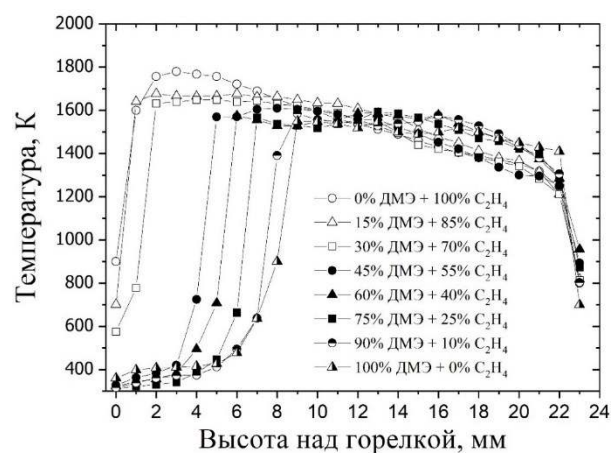


Рисунок 10. Профили температуры исследованных этиленовоздушных пламен в зависимости от высоты над срезом горелки.

Аналогичный эффект показали температурные профили этиленовоздушных пламен с различными добавками ДМЭ (рис. 10). Было обнаружено смещение температурного градиента пламени с ростом добавки ДМЭ вверх по потоку пламени от 0 до 9 мм, что объясняется разницей в удельной теплоте сгорания этилена (47.2 МДж/кг) и ДМЭ (28.4 МДж/кг) и различиями во временах индукции воспламенения конечных топливных смесей. В целях проведения корректного кинетического моделирования роста

объемной доли сажи в исследуемых пламенах экспериментально измеренные профили температуры использовались в качестве граничных условий расчета.

Объемные доли сажевых частиц в исследованных пламенах были определены экспериментально методом ЛЭ и путем кинетического моделирования (рис. 11). В смесях этилена с более чем 60% добавкой ДМЭ экспериментальные сигналы оказались ниже предела чувствительности метода ЛЭ, в связи с чем на графиках они не приведены. Исходя из полученных данных, было определено конечное максимальное значение объемной фракции сажи на высоте пламени 22 мм – в области конечных этапов роста частиц, в зависимости от содержания ДМЭ в топливной смеси (рис. 12). По полученным данным было показано, что разбавление 15%

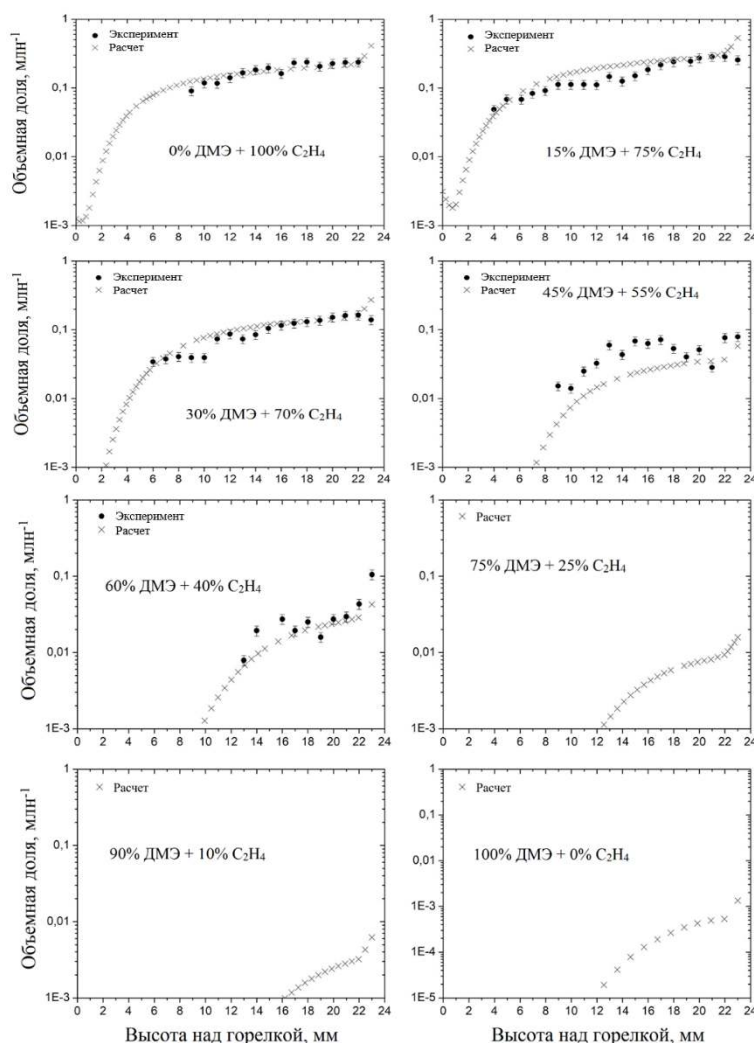


Рисунок 11. Объемная доля сажевых частиц в исследованных смесях в зависимости от высоты над срезом горелки.

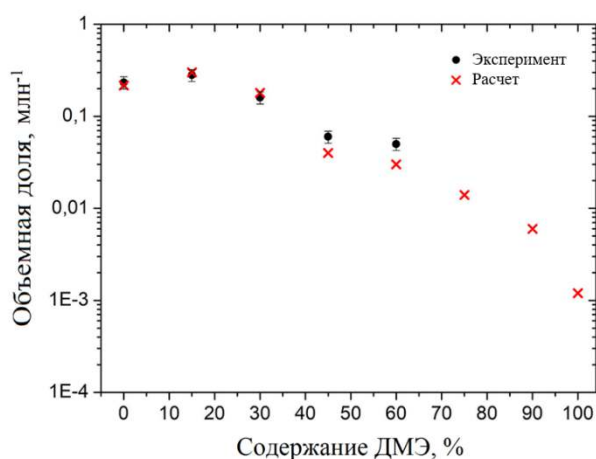


Рисунок 12. Конечное максимальное значение объемной доли сажи на высоте 22 мм над срезом горелки в зависимости от содержания ДМЭ.

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 $0.04 - 0.01 \text{ млн}^{-1}$, т.е. на

определенная объемная доля сажи, предполагающая постоянное среднее значение комплексной функции показателя преломления частиц сажи $E(m_{520}) = 0.3$, хорошо согласуется со значениями, полученными в результате расчетов. При дальнейшем увеличении количества ДМЭ до 30% объемная доля сажи уменьшается примерно в 2 раза на конечной высоте пламени, что также хорошо согласуется с расчетными результатами.

Добавление 45% ДМЭ снижает объемную долю

порядок. Результаты расчетов указывают на дальнейшее значительное снижение объемной доли сажи при увеличении содержания ДМЭ вплоть до значений $f_v = 6 \times 10^{-3} \text{ млн}^{-1}$ в пламени 100% ДМЭ. Для исключения влияния обнаруженного сдвига температурного градиента пламени с добавками ДМЭ на такое падение сильное падение выхода сажи, были проведены аналогичные расчеты f_v с использованием в качестве граничных условий двух крайних экспериментальных температурных профилей для

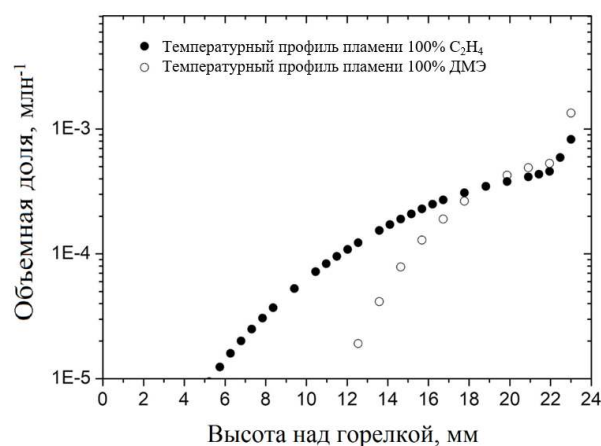


Рисунок 13. Результаты расчета объемной доли сажи от высоты над горелкой в пламени ДМЭ-воздух при использовании двух крайних профилей температуры, представленных на рисунке 10.

пламен 100% C_2H_4 и 100% ДМЭ (рис. 13). Было определено, что сдвиг температурного градиента по высоте пламени влияет на время образования сажи, но не на конечное значение ее объемной доли. Таким образом, природа основного влияния добавок ДМЭ на величину объемной доли сажи при замещении этилена имеет кинетический, а не термический характер.

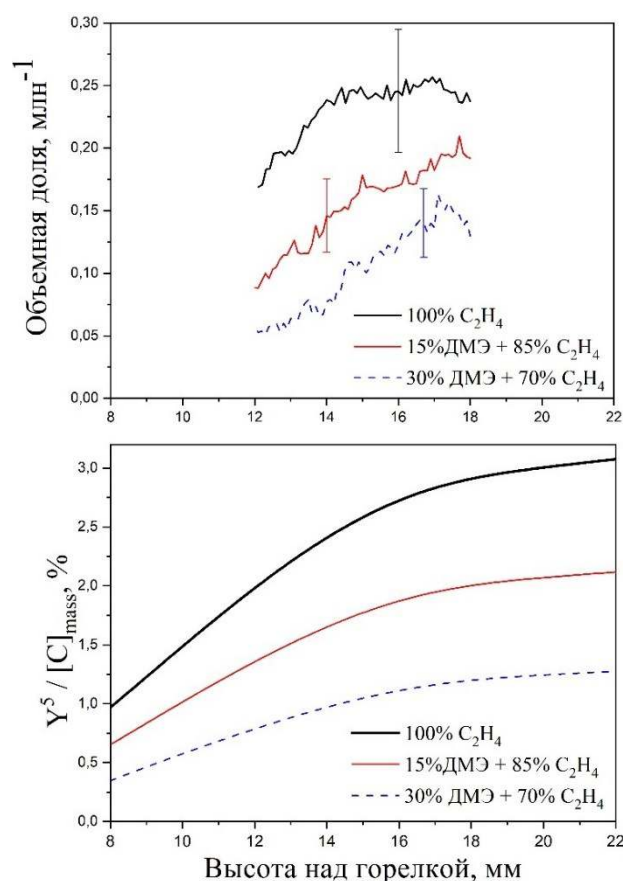


Рисунок 14. Экспериментально измеренная объемная доля частиц сажи и расчетный выход сажи Y_5 в зависимости от высоты над горелкой.

Объемные доли сажевых частиц в этилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ от 0% до 30% были также экспериментально определены методом 2D-ЛИИ и сопоставлены с результатами численного моделирования параметра Y_5 (рис. 14). Все пламена продемонстрировали рост выхода сажи по высоте как в эксперименте, так и в расчете. На высотах 12 – 18 мм наибольшую величину f_v имеет пламя чистого этилена, наименьшую – с 30% добавкой ДМЭ. Объемная доля сажи в пламени чистого этилена также демонстрирует выход параметра на плато на уровне 0.25 млн^{-1} в области 14 – 18 мм, тогда как для пламен с добавками ДМЭ характерен монотонный рост f_v . Было обнаружено хорошее качественное согласие результатов эксперимента с расчетом, демонстрирующим, однако, большее подавление выхода сажи при добавках ДМЭ.

В рамках проведенной работы были определены средние размеры сажевых частиц методом 2D-ЛИИ и ПЭМ (рис. 15). Данные для пламени чистого этилена были взяты из работы [30]. Результаты обеих методик в пламени чистого этилена демонстрируют рост частиц сажи от размеров ~ 15 нм на высотах пламени 10 – 11 мм до размеров ~ 23 нм на высотах 19 – 20. В случае с 15% добавкой ДМЭ метод 2D-ЛИИ демонстрирует рост размеров от 17 нм на высоте 11 мм до 24 нм на высоте 19 мм, ПЭМ показал рост от 20 нм на высоте 15 мм до 27 нм на 20 мм. Для 30% добавки ДМЭ обе методики также 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. Данные ПЭМ на средних высотах ~ 15 мм во всех исследованных пламенах показывают, что средний размер частиц сажи составляет 22, 20 и 17 нм при движении в сторону разбавления ДМЭ. Одновременно с этим размеры на высоте 20 мм примерно равны для всех исследованных пламени и имеют разброс значений 24 – 27 нм. То есть, с ростом добавок ДМЭ сужается зона сажеобразования, но время нахождения (роста) частиц в пламени оказывается достаточным для достижения ими близких друг к другу максимальных размеров.

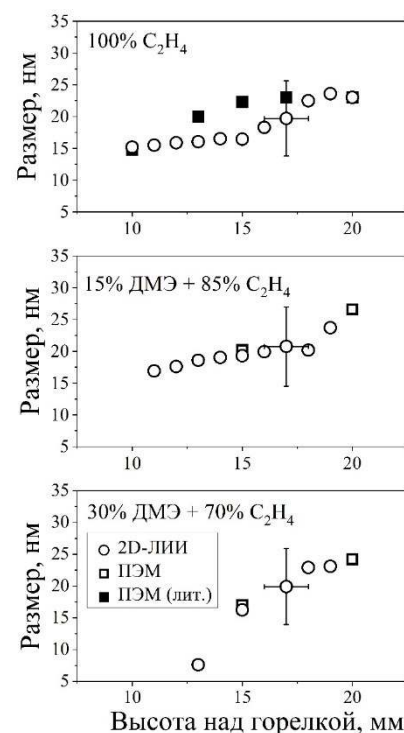


Рисунок 15. Экспериментально измеренная объемная доля частиц сажи и расчетный выход сажи Y_5 в зависимости от высоты над горелкой.

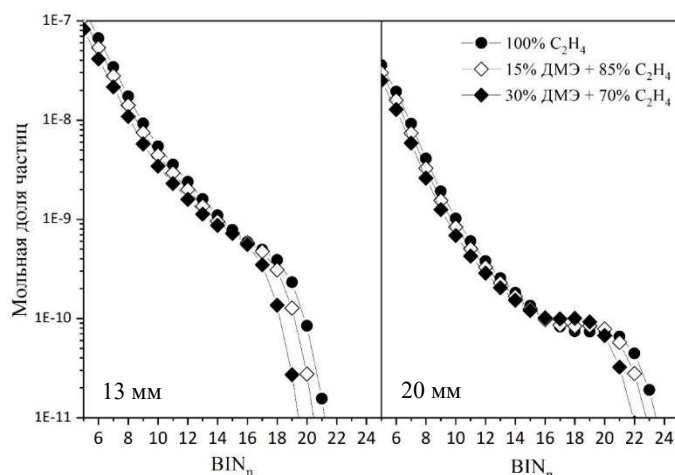


Рисунок 16. Расчетные мольные доли условных соединений BIN_n , представляющие распределение сажевых частиц по размерам на высотах 13 (слева) и 20 мм (справа) над горелкой.

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. Мольные доли частиц BIN_{12} – BIN_{19} на высоте 13 мм выше, чем на высоте 20 мм, однако, для высоты 20 мм характерна более высокая концентрация BIN_{20} – BIN_{25} .

В рамках анализа влияния добавок ДМЭ на размеры формирующихся сажевых частиц было проведено моделирование мольных долей условных псевдо-частиц дискретно-секционной модели BIN_n , представляющих собой распределение сажевых частиц по размерам (рис. 16). Расчет показал, что на высоте 13 мм концентрации крупных частиц сажи ($\geq BIN_{17}$) максимальны в пламени чистого этилена и убывают с разбавлением топлива, при этом разница

По результатам определения коэффициента дисперсии сажевых частиц α методом ЛЭ обнаружено его убывание с ростом высоты пламени и сдвиги его кривых вверх по потоку с увеличением добавки ДМЭ. В чисто этиленовом пламени α монотонно убывает с 1.8 в нижней части пламени до 1.0 на высоте 20 мм, т.е. широкое полидисперсное распределение спектральной зависимости коэффициента поглощения частиц в зоне активной нуклеации постепенно сужается, выходя на почти монодисперсный режим в верхней части пламени. При 15% добавке ДМЭ α меняется от 1.62 на высоте 13 мм до 0.9 на высоте 20 мм, т.е. ДМЭ здесь также сужает распределение частиц по их оптическим свойствам вдоль высоты, практически не меняя при этом конечные значения α . В случае 30% добавки ДМЭ α принимает значения 1.45 на высоте 17 мм и резко снижается до уровня 1.2 на высоте 20 мм., что свидетельствует о серьезном торможении развития морфологии сажевых частиц в пламени и уменьшении их конечного размера.

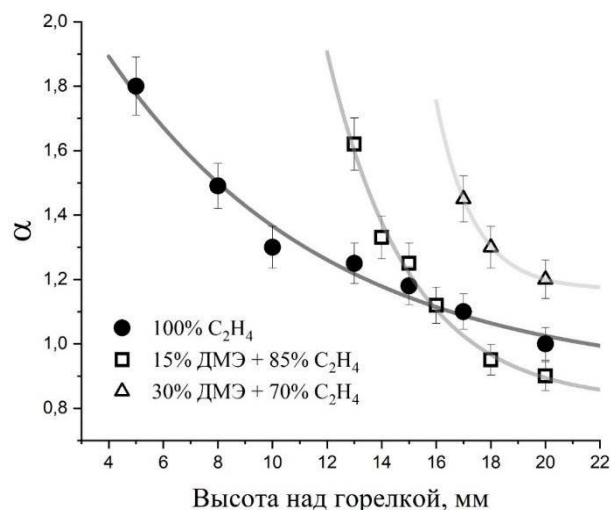


Рисунок 17. Коэффициент дисперсии сажевых частиц, формирующихся в этилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ в зависимости от высоты пламени.

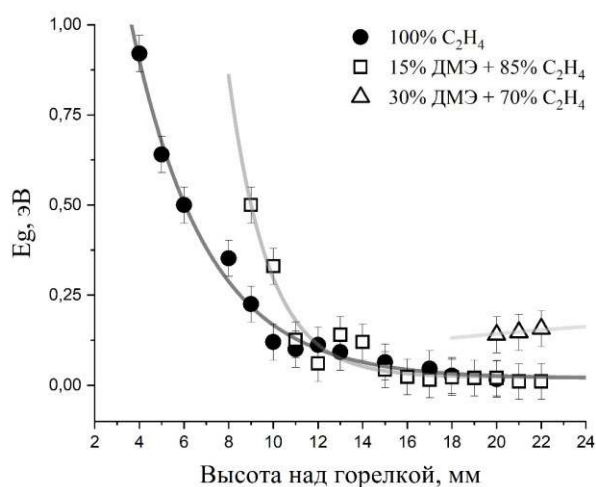


Рисунок 18. Оптическая ширина запрещенной зоны сажевых частиц, формирующихся в этилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ в зависимости от высоты пламени.

Результаты определения оптической ширины запрещенной зоны сажевых частиц E_g показали, что с увеличением высоты пламени E_g уменьшается, а увеличение добавки ДМЭ увеличивает начальные значения E_g и скорость его падения вдоль высоты пламени. Убывание E_g с высотой согласуется с процессом графитизации частиц – перехода от аморфной структуры к частично упорядоченной, близкой к структуре графита, с характерным высоким содержанием электронов проводимости в зонах плотноупакованных графеновых плоскостей, в связи с чем растет поглощательная способность частиц в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра. 15% добавка ДМЭ практически не вносит существенного изменения в конечные значения E_g , но при этом сдвигает кривую в область больших высот. 30% добавка ДМЭ значительно увеличивает конечные значения E_g до уровней ~ 0.14 на высотах 20 – 22 мм что свидетельствует о подавлении такой добавкой развития морфологии частиц и отдалении их конечной структуры от графито-образной.

В четвертой главе изложены результаты экспериментального и численного исследования влияния добавок диметилгового эфира на процесс сажеобразования при горении ацетилено-воздушного предварительно перемешанного ламинарного пламени. Малые добавки ДМЭ не оказали существенного влияния на температурные профили пламен (рис. 19), хотя было обнаружено небольшое смещение градиента температуры в диапазоне высот 0 – 2 мм при 15.4% добавке ДМЭ, что объясняется разницей в удельной теплоте сгорания ацетилена (50.4 МДж/кг) и ДМЭ (28.4 МДж/кг) и различиями во временах индукции воспламенения конечных топливных смесей. В целом с учетом погрешности метода (± 50 K) добавки ДМЭ влияют на температурные профили не существенно, т.е. основной причиной влияния добавок ДМЭ на горение ацетилено-воздушного пламени предполагаются изменения в кинетике сажеобразования, а не в температурных профилях.

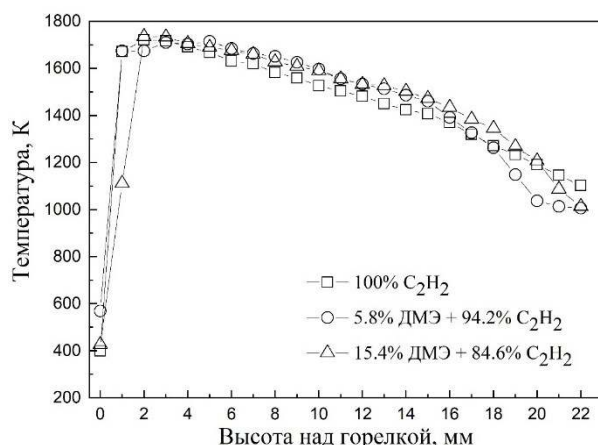


Рисунок 19. Профили температуры исследованных ацетилено-воздушных пламен в зависимости от высоты над срезом горелки.

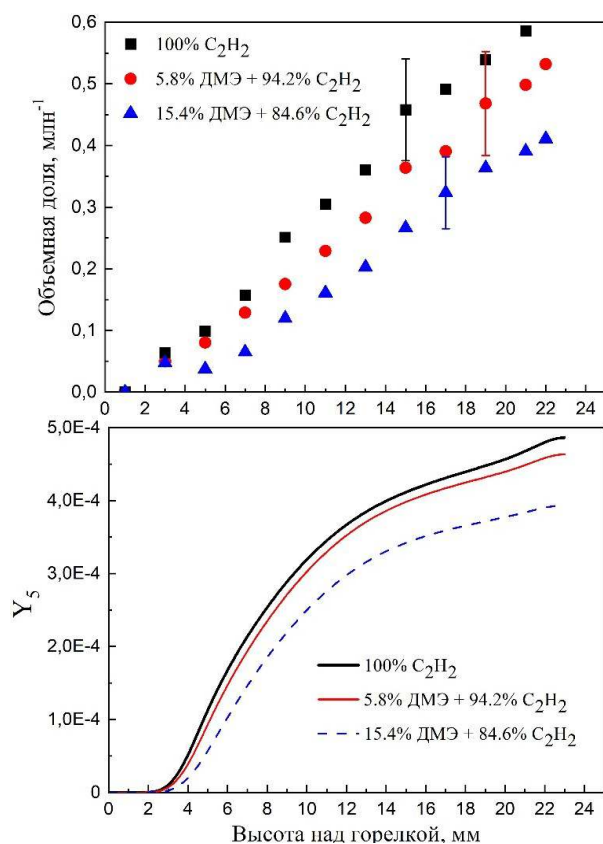


Рисунок 20. Экспериментально измеренная объемная доля частиц сажи (сверху) и расчетный выход сажи (снизу) в зависимости от высоты над горелкой.

Объемные доли сажевых частиц в ацетилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ были экспериментально определены методом ЛЭ и сопоставлены с результатами численного моделирования параметра Y_5 (рис. 20). Экспериментальные результаты показали увеличение объемной доли сажи с ростом высоты во всех режимах, при этом в пламени чистого ацетилена наблюдался наибольший выход сажи – 0.58 млн^{-1} , в пламени с 5.8% добавкой ДМЭ – 0.53 млн^{-1} , а в пламени с 15.4% добавкой ДМЭ – 0.41 млн^{-1} . Обнаружено хорошее качественное согласие результатов эксперимента и моделирования, однако расчет демонстрирует меньшее подавление выхода сажи добавками, чем в эксперименте, также демонстрируя рост значений Y_5 вдоль высот всех исследованных пламен и также повторяя градицию режимов по выходу сажи.

В рамках анализа влияния добавок ДМЭ на размеры формирующихся сажевых частиц было проведено моделирование мольных долей условных псевдо-частиц дискретно-секционной модели BIN_n , представляющих собой распределение сажевых частиц по размерам (рис. 21). На высоте пламени 10 мм концентрации крупных сажевых частиц ($\geq BIN_{16}$) в пламени чистого ацетилена имеют максимальные значения. Добавка 5.8% ДМЭ практически не внесла изменений в распределение, а добавка 15.8% ДМЭ

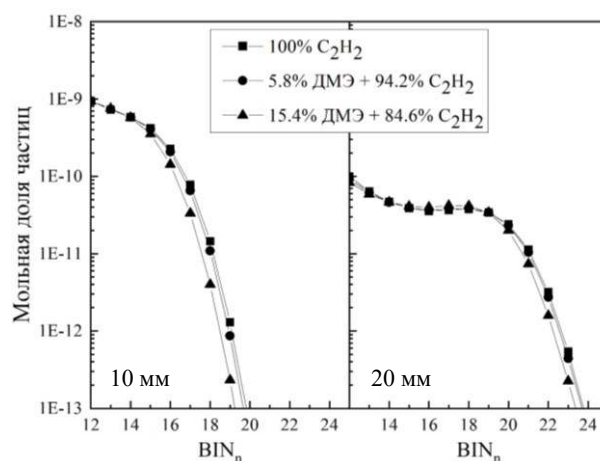


Рисунок 21. Расчетные мольные доли условных соединений BIN_n , представляющие распределение сажевых частиц по размерам на высотах 10 (слева) и 20 мм (справа) над горелкой.

продемонстрировала наименьшие значения мольных долей крупных частиц, при этом разница в концентрациях увеличивается с размером частиц. 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.

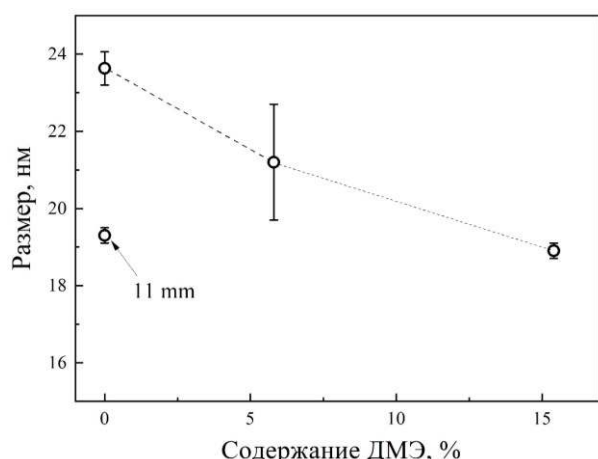


Рисунок 22. Средний размер частиц сажи, измеренный из фотографий ПЭМ, на высоте 19 мм в зависимости от содержания ДМЭ. Также приведен размер частиц в пламени чистого ацетилена на высоте 11 мм.

15% добавкой ДМЭ, что примерно соответствует средним размерам сажевых частиц, формирующихся в пламени чистого ацетилена на высоте 11 мм – 19.3 нм. Поскольку средний размер частиц в первом приближении может считаться маркером их “зрелости”, в совокупности с данными об их объемной доле и расчетному распределению по размерам в разбавленных ацетилено-воздушных пламенах, можно заключить, что малые добавки ДМЭ эффективно подавляют процесс поверхностного роста и коагуляции сажевых частиц в пламени, фактически останавливая структурное развитие частиц на ранних стадиях.

Путем статистической обработки фотографий ПЭМ были получены данные о средних размерах сажевых частиц, формирующихся в ацетилено-воздушных пламенах в зависимости от содержания ДМЭ (рис. 22). Отбор проб сажевых частиц производился на высоте 19 мм для всех пламенных режимов и на высоте 11 мм в пламени чистого ацетилена. Данные показали, 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

В рамках работы была определена оптическая ширина запрещенной зоны сажевых частиц, формирующихся в ацетилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ в зависимости от высоты над горелкой (рис. 23). Т.к. данные расчетов не показали существенного влияния 5.8% добавки ДМЭ, а различия между экспериментальными результаты для пламени чистого ацетилена и малой добавки лежат в пределах экспериментальных погрешностей, сравнивались значения E_g только между

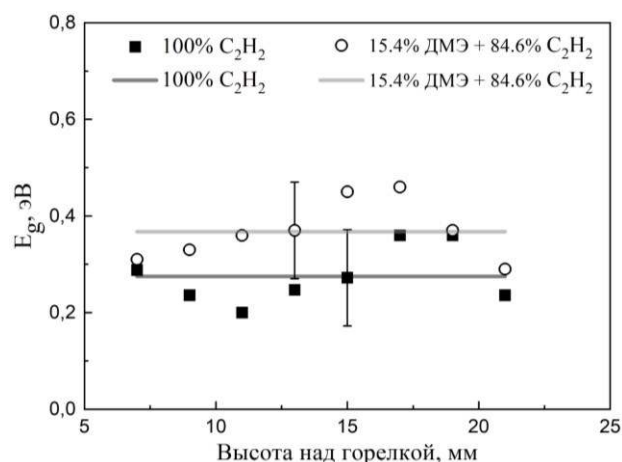


Рисунок 23. Оптическая ширина запрещенной зоны сажевых частиц, формирующихся в ацетилено-воздушном пламени с добавками ДМЭ в зависимости от высоты пламени.

пламенами чистого ацетилена и с добавкой 15.4% ДМЭ. Результаты продемонстрировали немонотонную зависимость E_g от высоты, а с учетом относительно высокой погрешности метода (± 0.1 эВ) был сделан вывод о независимости E_g от высоты пламени. Таким образом, средняя величина E_g для пламени чистого ацетилена составила 0.27 ± 0.1 эВ, а для режима пламени с добавкой 15.4% ДМЭ – 0.38 ± 0.1 эВ. Из анализа полученных данных видно, что добавка 15.4% ДМЭ к ацетилено-воздушному пламени заметно увеличивает среднее значение E_g частиц, что коррелирует с уменьшением средних размеров сажевых в этих режимах. 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.

В заключении приведены основные обобщения полученных результатов, выводы и заключения работы.

Основные результаты и выводы исследования

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. 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. 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. При добавках 15% ДМЭ к этилено-воздушному пламени размеры на разных высотах остаются близкими к контрольным, но зона роста сужается, т.е. на конечных высотах пламени размеры сопоставимы, однако динамика роста изменяется, замедляясь на начальных этапах. В случае добавки 15% ДМЭ к ацетилено-воздушному пламени размер частиц на конечных этапах их формирования снижается до значений размеров в пламени чистого ацетилена на промежуточных стадиях, т.е. добавка ДМЭ подавляет поверхностный рост и коагуляцию частиц сажи, эффективно “задерживая” развитие частиц на более ранних стадиях.

4. 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.

Список литературы

1. International Energy Agency. France: World Energy Outlook 2025, 2025.
2. Bond T. C. и др. // J. Geophys. Res. Atmos. 2013. Т. 118, № 11. С. 5380–5552.
3. Colarusso C. и др. // Front. Immunol. 2019. Т. 10. С. 1329.
4. Xu H. и др. // Prog. Energy Combust. Sci. 2015. Т. 50. С. 63–80.
5. Xu Z. и др. // Clean. Mater. 2026. Т. 19. С. 100363.
6. Wang B. и др. // Prog. Aerosp. Sci. 2020. Т. 116. С. 100620.
7. Sorenson S. C. // J. Eng. Gas Turbines Power. 2001. Т. 123, № 3. С. 652–658.
8. Wu J. и др. // Combust. Sci. Technol. 2006. Т. 178, № 5. С. 837–863.
9. McEnally C. S., Pfefferle L. D. // Proc. Combust. Inst. 2007. Т. 31, № 1. С. 603–610.
10. Hoon Song K. и др. // Combust. Flame. 2003. Т. 135, № 3. С. 341–349.
11. Li Z. и др. // Combust. Flame. 2020. Т. 216. С. 271–279.
12. Kang Y. и др. // Energy. 2018. Т. 150. С. 709–721.
13. Zhang Y. и др. // Fuel. 2019. Т. 256. С. 115809.
14. Sirignano M., Salamanca M., D’Anna A. // Fuel. 2014. Т. 126. С. 256–262.
15. Burke U. и др. // Combust. Flame. 2015. Т. 162, № 2. С. 315–330.
16. Herrmann F. и др. // Combust. Flame. 2014. Т. 161, № 2. С. 384–397.
17. Rodriguez A. и др. // J. Phys. Chem. A. 2015. Т. 119, № 28. С. 7905–7923.
18. Wang Y. L. и др. // Proc. Combust. Inst. 2009. Т. 32, № 1. С. 1035–1042.
19. Choi J. H. и др. // J. Mech. Sci. Technol. 2015. Т. 29, № 5. С. 2259–2267.
20. Ahmed H. A. и др. // Proc. Combust. Inst. 2021. Т. 38, № 4. С. 5319–5329.
21. Zhang Y. и др. // Fuel. 2019. Т. 256. С. 115809.
22. Li Z. и др. // Combust. Flame. 2020. Т. 216. С. 271–279.

23. Cuoci A. и др. // *Comput. Phys. Commun.* 2015. Т. 192. С. 237–264.
24. Goodwin D. G. и др. *Zenodo*, 2023.
25. Pejpichestakul W. и др. // *Proc. Combust. Inst.* 2019. Т. 37, № 1. С. 1013–1021.
26. McEnally C. S. и др. // *Combust. Flame.* 1997. Т. 109, № 4. С. 701–720.
27. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. // *Phys. Status Solidi B.* 1966. Т. 15, № 2. С. 627–637.
28. Ranzi E. и др. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2012. Т. 38, № 4. С. 468–501.
29. Saggese C. и др. // *Combust. Flame.* 2015. Т. 162, № 9. С. 3356–3369.
30. Gurentsov E. V. и др. // *High Temp.* 2022. Т. 60, № 3. С. 335–344.

Список публикаций автора по теме диссертации

1. Е.В. Гуренцов, А.В. Дракон, А.В. Еремин, Р.Н. Колотушкин, 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.
2. A.V. Drakon, E.V. Gurentsov, A.V. Eremin, R.N. Kolotushkin, E.S. Khodyko, H. Jander. Special features of soot formation in a standard premixed ethylene/air flame diluted with DME // *Combust. Flame*, 2022, V. 246, 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.
4. A.V. Drakon, A.V. Eremin, E.S. Khodyko, R.N. Kolotushkin, A.A. Timoshenko. DME Effect on Soot Formation in Acetylene/Air Flames // *Fluid Dynamics*, 2025, V. 60, 164.
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. 3-1.