На правах рукописи

Колотушкин Роман Николаевич

Оптические и теплофизические свойства сажи в процессах её формирования при горении и пиролизе углеводородов

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 (ОИВТ РАН)

Научный руководитель	Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией №19. – неравновесных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН) Еремин Александр Викторович
Официальные оппоненты	Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией синтеза новых материалов ФГБУН Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения РАН Смовж Дмитрий Владимирович 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	Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (СФ ФИАН), г. Самара

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 учреждении 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

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, 2026.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Сжигание ископаемых топлив на сегодняшний день является доминирующим источником энергии и тепла как в мире в целом, так и в России в частности. Несмотря на тенденции по увеличению мощностей возобновляемых источников энергии, доля углеводородных топлив в общей генерации будет сохраняться доминирующей в ближайшее время.

Одним из последствий сжигания углеводородных топлив является выброс ряда загрязняющих веществ, в том числе мелкодисперсных частиц конденсированной фазы размером менее 2,5 мкм ($PM_{2.5}$). Существенную долю выбросов $PM_{2,5}$ составляют частицы сажи. Сажа – особый вид мелкодисперсного углерода, который обладает уникальным набором свойств, таких как сильное поглощение солнечного света, тугоплавкость и нерастворимость в большинстве традиционных растворителей. Комбинация этих свойств вместе с суммарным выбросом, превышающим $18 \cdot 10^{12}$ тонн в год, делает частицы сажи влиятельным атмосферным агентом, который требует контроля и изучения.

Попадая в атмосферу, аэрозоль сажи оказывает негативное влияние на климат Земли [1]. Он активно поглощает солнечный свет и уменьшает альбедо поверхности Земли. Особенно остро это проявляется в условиях снежного и ледяного покрова. Помимо этого, аэрозоль сажи может выступать в качестве ядер конденсации, влияя на образование облаков. Из-за малых размеров (10-50 нм) аэрозоль сажи может легко проникать вглубь дыхательных путей человека, провоцируя риски респираторных и сердечно-сосудистых заболеваний [2].

Частицы сажи изменяют процесс тепло- и массообмена в камерах сгорания при сжигании углеводородных топлив и каменного угля. Если их не учитывать, то это может привести к серьезным ошибкам в расчетных оценках теплового состояния деталей. Помимо этого, происходит коксование

(отложение частиц сажи) на элементах конструкций, которое может значительно ухудшить условия сжигания топлив [3].

Во всех указанных приложениях требуются либо достоверные данные об оптических и теплофизических свойствах частиц сажи, либо надежные методы их мониторинга и диагностики, которые также опираются на достоверное знание их свойств.

Разработанность темы

Исследование процесса сажеобразования активно развивается с середины XX века. За это время был достигнут значительный прогресс в этой области. В первую очередь, был изучен сам механизм сажеобразования, как явление формирования мелкодисперсного фрактального углерода твердой фазы из газовых молекул углеводородов. Этот процесс является непрерывным и включает в себя большое количество химических и физических подпроцессов [4]. Выделяют несколько ключевых этапов: 1. формирование и рост плоских газообразных полиароматических углеводородов (ПАУ); 2. образование трехмерных ультрамалых углеродных наночастиц (УУНЧ), которые обладают свойствами твердого вещества и являются зародышами частиц сажи; 3. переход от УУНЧ к частицам сажи, который сопровождается поверхностным ростом и трансформацией внутренней структуры частиц; 4. процесс агрегации частиц сажи. Частицы сажи, достигшие предела трансформации внутренней структуры, называют «зрелыми». Частицы сажи, находящиеся на промежуточном этапе между УУНЧ и «зрелыми», – «молодыми». Сам процесс трансформации внутренней структуры и поверхностного роста частиц принято называть «maturing», то есть «созреванием».

Для экспериментального исследования сажеобразования требуется широкая и развитая диагностическая база, поскольку объект может иметь разные состояния вещества, а характерные времена образования и роста сажевых частиц составляют порядок микросекунд. Большую часть in situ методов составляют оптические диагностики. Ex situ методы также широко

представлены. Существенная доля таких методик составлена из вариаций либо микроскопии, либо спектроскопии.

В исследовании процесса образования и роста сажевых частиц остается ряд «белых пятен». Одним из них является выбор параметров (оптических и термодинамических свойств), которые бы могли характеризовать частицы сажи в различных приложениях. В процессе «созревания» размеры и масса частиц сажи увеличиваются, а внутренняя структура трансформируется. Как следствие, оптические и теплофизические свойства сажевых частиц могут существенно варьироваться. Помимо этого, операционные условия, при которых происходит сажеобразование, такие как тип реактора, тип топлива, отношение топливо/окислитель, температура и давление, также оказывают заметное влияние на «созревание» частиц и на их свойства [5]. Все это поднимает вопрос о том, какие значения свойств частиц сажи использовать в моделях или расчетах для их достоверного описания?

Цели и задачи работы

Первой целью данной работы являлось получение экспериментальных данных об оптических, теплофизических и структурных свойствах частиц сажи, сформированных в широком диапазоне условий их формирования. Второй – определение конкретных механизмов трансформации внутренней структуры частиц сажи в процессе «созревания» и анализ того, как эти механизмы коррелируют с их свойствами.

Задачи работы:

1. Подготовка двух экспериментальных установок для исследований формирования частиц сажи: плоского предварительно перемешанного ламинарного пламени на базе стандартной горелки МакКенна и стандартной ударной трубы диафрагменного типа. Углеводородные топлива для исследования – ацетилен, этилен и пропилен.

2. Исследование свойств частиц сажи, формирующихся при горении и при пиролизе углеводородов, методами лазерно–индуцированной инкандесценции (ЛИИ) и мультиволновой лазерной экстинкции (ЛЭ) для

определения таких параметров, как функция коэффициента преломления *E(m, 1064)* на длине волны 1064 нм; отношение *E(m, 1064)/E(m, 532)*, температура сублимации $T_{СУБ}$, коэффициент дисперсии ξ и оптическая ширина запрещенной зоны E_g.

3. Анализ полученных результатов с целью формулирования конкретных предложений и рекомендаций по выбору оптических и теплофизических свойств частиц сажи.

4. Отбор проб частиц сажи для исследования просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ) и спектроскопией комбинационного рассеяния (КР). Получение информации о размерах частиц *D*, а также о параметрах внутренней структуры: размере графеновых фрагментов *L*, кривизне графеновых фрагментов τ, среднем расстоянии между ними *d*, а также о содержании водорода в структуре частиц H/C.

5. Анализ полученных результатов для определения механизмов трансформации внутренней структуры частиц сажи. Поиск корреляции между изменениями во внутренней структуре частиц и их свойствами.

6. Оценка влияния разных операционных параметров на свойства и структуру образующихся частиц.

Научная новизна работы

Проведено комплексное экспериментальное исследование оптических и теплофизических свойств частиц сажи, синтезированных в широком диапазоне условий формирования.

1. Впервые приведены зависимости от среднего размера *D* частиц таких параметров, как 1) функция коэффициента преломления *E(m, 1064)*; 2) отношение *E(m, 1064)/E(m, 532)*; 3) температура сублимации $T_{СУБ}$; 4) оптическая ширина запрещенной зоны E_g и 5) коэффициент дисперсии ξ. Показано, что все свойства (кроме *E(m, 1064)/E(m, 532)*) показывают схожее поведение: существенное изменение величины при росте частиц сажи в диапазоне D=7÷25 нм и последующее достижение предельного значения при D=25 нм.

2. На основе полученных результатов и литературных данных впервые предложены обобщенные функции свойств частиц сажи в зависимости от их *D*. Предполагается, что использование таких обобщенных функции может стать более продвинутым и точным подходом для описания частиц сажи, чем использование универсальных табличных значений.

3. С помощью методов ПЭМ и спектроскопии КР выявлены конкретные механизмы, происходящие во время роста частиц сажи. В частности, впервые количественно показано, что уменьшается расстояние между соседними графеновыми фрагментами *d* с ростом частиц сажи. Данный параметр снижается от 0,5 нм при *D*=10 нм до 0,35 нм при *D*=25 нм, что близко к межплоскостному расстоянию в графите (0,335 нм). Качественно установлено, что при росте частиц происходит заметное увеличение как количества параллельных графеновых фрагментов в кристаллите 2 до 5, так и относительной доли, занимаемой кристаллитами в объеме частицы. Также происходит дегидрирование внутренней структуры частиц сажи в процессе их роста. Абсолютные значения содержания атомов [H] и темпы его уменьшения с увеличением *D* зависят от типа исходного топлива. На самом раннем этапе роста частиц сажи происходит увеличение размера *L* графеновых фрагментов, из которых состоят частицы. Данный параметр увеличивается до момента достижения частицами диаметра ~10 нм. Далее *L* не зависит от размера частицы и равен 1,25±0,1 нм.

4. Впервые показано, что свойства частиц, полученные при пиролизе в ударной трубе (T = 1730 ÷ 2350 К, P = 2,9 ÷ 4,6 бар) для определенного углеводорода, показывают хорошее согласие со значениями для сажи, полученной для этого углеводорода в пламени (T = 1200 ÷ 1800 К, P = 1,01 бар).

Теоретическая и практическая значимость

Зависимость $E(m, \lambda)$ от среднего размера частиц сажи может быть использована в климатических моделях для получения достоверных оценок вклада частиц сажи в нагрев атмосферы. Оптические и теплофизические

свойства могут быть использованы для улучшения методов мониторинга и диагностики частиц сажи. Распределение размеров частиц сажи вдоль высоты пламени для различных типов топлив может быть использовано для верификации и апробации существующих кинетических моделей. Обширный массив данных о формирующихся частицах сажи и их свойствах может быть востребован для производства различных марок технического углерода.

Методология и методы исследования

В качестве реакторов для синтеза частиц были использованы установки «ПИОН» и «ИРИС» в лаборатории №19 «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН. Установка «ПИОН» представляет собой стандартную горелку плоского пламени, позволяющую формировать одномерное ламинарное пламя, где все параметры зависят только от высоты над срезом горелки. Установка «ИРИС» представляет собой стандартную ударную трубу диафрагменного типа, позволяющую исследовать процессы формирования частиц в широком диапазоне температур и давлений.

Для исследования оптических и термодинамических свойств частиц сажи были привлечены следующие современные методы: 1) ЛИИ при использовании Nd:YAG лазера на длинах волн возбуждения 532 и 1064 нм; 2) метод лазерной экстинкции на шести длинах волн в диапазоне 405÷850 нм.

С помощью пневмоцилиндра проводился отбор проб сажевых частиц на специальные подложки для последующего анализа методами: 1) ПЭМ «FEI Osiris» с ускоряющим напряжением 200 кВ в Федеральном исследовательском центре кристаллографии и фотоники РАН; 2) спектроскопии КР на спектрометре «InVia Reflex» в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Значения оптических (функция коэффициента преломления *E(m, 1064)*, отношение *E(m, 1064)/ E(m, 532)*, коэффициента дисперсии ξ и оптической ширины запрещённой зоны), теплофизических (температура

сублимации $T_{СУБ}$) и структурных (средняя длина L и кривизна τ графеновых фрагментов, а также среднее расстояние между соседними графеновыми фрагментами d) свойств сажи, синтезированных в широком диапазоне условий их формирования: горение и пиролиз этилена, ацетилена и пропилена.

2. Обобщенные зависимости оптических и теплофизических свойств частиц сажи в зависимости от их размера D=7÷25 нм имеют вид либо прямой ($E(m, 1064)/ E(m, 532)$, L и τ), либо сигмоидальной ($T_{СУБ}$), либо затухающей экспоненциальной функции ($E(m, 1064)$, ξ, E_g и d).

3. Уменьшение расстояния между графеновыми фрагментами d от 0,5 до 0,35 нм, увеличение относительной доли кристаллитов и дегидрирование являются механизмами трансформации внутренней структуры частиц сажи, происходящими в процессе их роста от 7 до 25 нм и ответственными за изменение их свойств.

4. Свойства и структура частиц сажи существенно зависят от времени нахождения в реакторе (этапа «созревания») и от состава исходного топлива, тогда как тип реактора (горелка или ударная труба) не оказывает существенного влияния на полученные зависимости свойств от D.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных результатов достигается за счет, во-первых, использования типовой горелки типа МакКенна, которая является стандартизированным изделием для изучения сажеобразования в пламени, а также стандартной ударной трубы, позволяющей варьировать и надежно контролировать параметры (температуру, давление и состав смеси) в процессе образования частиц. Во-вторых, за счет использования современных, общепринятых экспериментальных методов диагностики. В-третьих, наблюдаемого согласия результатов со значениями, приведенными в литературе. Достоверность и значимость результатов, представленных в работе, была признана мировым научным сообществом благодаря публикациями в ведущих рецензируемых отечественных и международных

журналах, а также высоким оценкам на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Автор принимал активное участие в постановке задач, планировании исследований, проведении экспериментов, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Все результаты и положения, выносимые на защиту, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его активном участии.

Апробация результатов

Результаты и материалы диссертации были представлены на всероссийских и международных конференциях, симпозиумах и коллоквиумах: XXXIV, XXXVI, XXXVIII, XL International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Elbrus, Kabardino-Balkaria 2019, 2021, 2023, 2025); XV, XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (Москва 2020, Суздаль 2022); XXXV, XXXVII International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus, Kabardino-Balkaria 2020, 2022); XI Всероссийская конференция с международным участием "Горение Топлива: Теория, Эксперимент, Приложения" (Новосибирск 2021); 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Enviroments, (Samara 2022); VII Минский международный коллоквиум по физике ударных волн, горения и детонации (Минск, Республика Беларусь 2023); 10th International Seminar on Flame Structure (Novosibirsk 2023). Семинар в рамках Крупного научного проекта «Фундаментальные исследования процессов горения и детонации в перспективных технологиях энергетики и двигателестроения», онлайн, 17 октября 2025.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 10 научных статей в рецензируемых научных изданиях, из которых 9 статей в журналах из перечня

ВАК РФ или входящих в международные базы данных Web of Science или Scopus.

Соответствие специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертационная работа соответствует 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» паспорта специальности 1.3.14.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, 4 главы, список литературы (132 источника) и 2 приложения. Работа изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 4 таблицы с учетом приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава отведен обзору литературных данных, посвященных исследованию частиц сажи. Раздел 1.1 отведен для описания проблематики частиц сажи в современном мире. В разделе 1.2 представлены текущие достижения в понимании процесса образования и роста частиц сажи. Вкратце, это сложное и комплексное явление, которое включает в себя большое количество как физических, так и химических процессов. Из-за этого условия образования частиц (такие как тип реактора, тип топлива, температура, давление и др.) могут оказывать существенное влияние на внутреннюю структуру образующихся частиц сажи. Следовательно, свойства частиц могут также существенно изменяться в зависимости от условий их формирования. В разделе 1.3 показаны экспериментальные результаты исследования оптических и теплофизических свойств частиц сажи, описаны передовые методы диагностики. Показано, что для всех рассмотренных свойств наблюдается существенный разброс измеренных значений. В литературе

предлагаются универсальные значения свойств, но для некоторых условий такие рекомендованные значения могут отличаться более чем в два раза от реальных. В разделе 1.4 описаны современные методы диагностики внутренней структуры частиц. Главный вывод главы 1 заключается в том, что использование универсальных табличных значений для описания свойств частиц сажи является устаревшим. Требуется разработка новых подходов с привлечением современных методов диагностики для того, чтобы описывать частицы сажи в различных приложениях.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных установок и методологии используемых диагностик. В разделе 2.1 приводится подробная информация об установке «ПИОН» на базе стандартной горелки типа МакКенна. Данная горелка позволяет формировать плоское ламинарное пламя, где все параметры пламени в горизонтальной плоскости равны и меняются только от высоты над срезом горелки. Таким образом, такая конструкция дает возможность исследовать химические и физические процессы, протекающие в пламени, без ограничений по времени. Это удобно с точки зрения накопления сигнала в оптических методах или для отбора проб частиц. Для измерения температуры пламени были использованы термопары с толщиной проводов 40 мкм и толщиной спая не более 70 мкм. Такие термопары необходимы для того, чтобы учесть радиационные и конвективные потери, а также отложения сажи на поверхности спая.

В разделе 2.2 описана работа ударно-трубной установки ИРИС. Она представляет собой ударную трубу диафрагменного типа стандартной конструкции. При прохождении падающей и отраженной ударной волны происходил нагрев среды и пиролиз углеводородов с последующим процессом образования частиц сажи. Преимуществом ударной трубы является возможность контролировать температуру и давление процесса сажеобразования. Датчики давления, встроенные в корпус ударной трубы, позволяли определить скорость падающей ударной волны. Одномерная

газодинамическая теория ударной трубы использовалась для определения параметров газа после отраженной ударной волны (ОУВ) [6].

В разделе 2.3 представлена детальная информация о методе ЛИИ. Принцип метода – нагрев частиц сажи лазерным импульсом и последующая регистрация их теплового излучения (инкандесценции). Для нагрева частиц был использован твердотельный лазер Nd:YAG (см. рисунок 1). Модель ЛИИ выведена из решений законов сохранения массы и энергии сферической частицы. Используя метод лазерно-индуцированной инкандесценции, были получены данные: 1. о функции коэффициента преломления *E(m, 1064)*; 2. об отношении *E(m, 1064)/ E(m, 532)*; 3. о температуре сублимации $T_{СУБ}$.

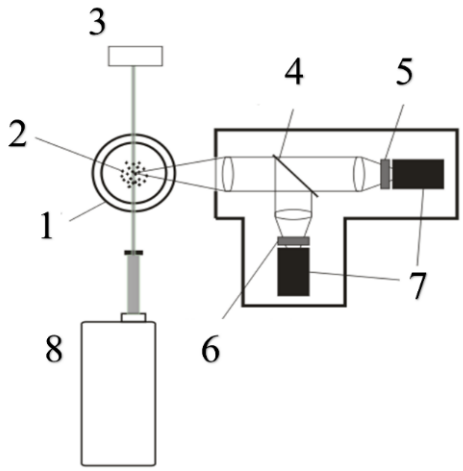


Рисунок 1 – Оптическая схема измерения сигналов ЛИИ в пламени. 1 – горелка; 2 – частицы сажи; 3 – измеритель энергии; 4 – разделитель луча; 5 – узкополосный фильтр 670 нм; 5 – узкополосный фильтр 450 нм; 6 – узкополосный фильтр 670 нм; 7 – ФЭУ; 8 – Nd:YAG лазер.

В разделе 2.4 описана мультиволновая лазерная экстинкция (ЛЭ). Принцип метода – ослабление падающего лазерного излучения за счет поглощения света на частицах. Для реализации данного метода были привлечены 6 лазерных модулей в диапазоне спектра 405–850 нм (см. рисунок 2). Теоретические основы метода лежат в применении закона Ламберта-Бургера-Бэра для сферических объектов в пределе Рэлея ($D < \lambda$)

$$-ln\left(\frac{I_\lambda}{I_{0,\lambda}}\right) = k_{\text{погл},\lambda} l \qquad (1)$$

где $k_{\text{погл},\lambda}$ – спектральный коэффициент поглощения, l – длина оптического пути, $I_{0,\lambda}$ и I_λ – падающий и прошедший сигналы экстинкции на длине волны λ, соответственно. Имея данные о $k_{\text{погл},\lambda}$ частиц сажи в диапазоне длин волн

405-850 нм, можно получить информацию о коэффициенте дисперсии ξ и оптической ширине запрещённой зоны E_g.

В разделе 2.5 представлена подробная информация об отборе проб сажевых частиц для просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) и о методологии обработки фотографий ПЭМ для получения информации об их внутренней структуре. Ввод в пламя сеток осуществлялся с помощью механизма на основе пневмоцилиндра (рис. 2). В ударной трубе образцы сажи собирали со стенок и торца трубы механическим способом.

Фотографии ПЭМ использовались для определения среднего размера частиц сажи D и параметров внутренней структуры: длины L и кривизны τ графеновых фрагментов, а также среднего расстояния между ними d.

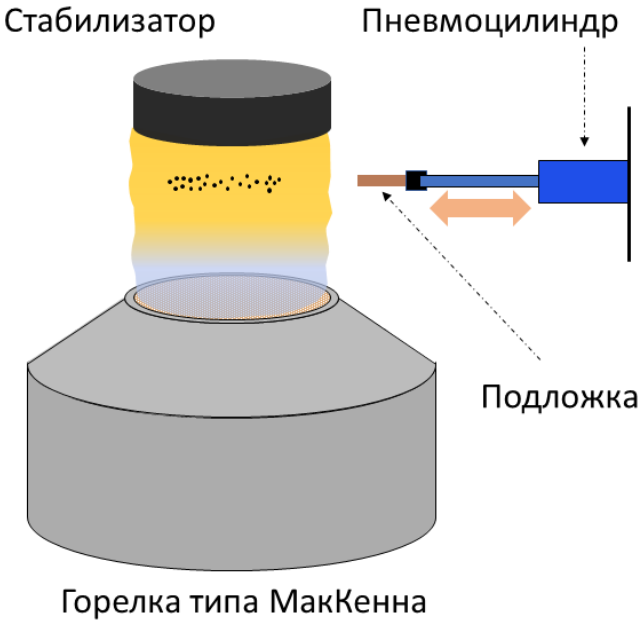


Рисунок 2 – Схема отбора проб сажевых частиц в пламени.

В разделе 2.6 описана методология анализа внутренней структуры частиц с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Отбор образцов для спектроскопии КР проводился аналогично отбору для ПЭМ (рис. 2). В качестве подложки использовались кварцевые пластинки размером 20·10·1 мм. Из спектра КР сажевых частиц получали данные о среднем размере графеновых фрагментов L и о содержании водорода в структуре частиц сажи H/C.

В третьей главе представлены описания исследуемых топливных смесей и результаты серий экспериментов, которые сопровождают основной блок работ, но не относятся напрямую к свойствам частиц сажи.

В разделе 3.1 приведено описание режимов пламени и экспериментальные результаты, полученные в горелке. В частности, приведены температурные профили исследуемых пламен, измеренные как в центре вдоль высоты над срезом горелки, так и вдоль радиальных координат. Оценено влияние времени экспозиции решеток ПЭМ в пламени на собираемые образцы сажи. Оказалось, что оптимальное время экспозиции равно 100 мс. При больших временах экспозиции структура образцов начинает трансформироваться, искажая результаты. Приведены результаты всех измерений D частиц сажи в пламени. Предложено использовать в качестве аргумента для сравнения свойств частиц сажи их средний размер частиц сажи D, поскольку этот параметр коррелирует со стадией их роста и особенностями внутренней структуры. Это позволит сравнить между собой не только частицы, полученные при горении разных топливных смесей, но и частицы сажи, полученные при пиролизе за ОУВ.

В разделе 3.2 приведено описание исследуемых смесей и экспериментальные результаты, полученные в ударной трубе. Показана методика определения объемной доли сажи методом лазерной экстинкции. Приведены колоколообразные зависимости выхода сажи в ударной трубе от температуры за ОУВ. Для каждой исследуемой смеси определены условия максимального выхода сажи, в которых и проводились исследования свойств частиц сажи методами ЛИИ и ПЭМ.

В четвертой главе изложены результаты исследования свойств частиц сажи. В разделе 4.1 приведены результаты исследования $E(m,1064)$ в зависимости от D (рис. 3, слева). Для функции коэффициента преломления $E(m,1064)$, несмотря на значительный разброс, видна тенденция увеличения с ростом D в диапазоне 8-25 нм. В рамках отдельных серий увеличение $E(m,1064)$ от ~0,2 до ~0,5 видно более отчетливо. При D = 20-25 нм $E(m,1064)$

достигает предельных значений. Предложена обобщенная зависимость *E(m,1064)* от *D* (серая линия на рисунке):

$$E(m, 1064) = 0{,}45\left(1 - exp\left(-\frac{D-6}{5}\left[\frac{1}{\text{нм}}\right]\right)\right) \quad (2)$$

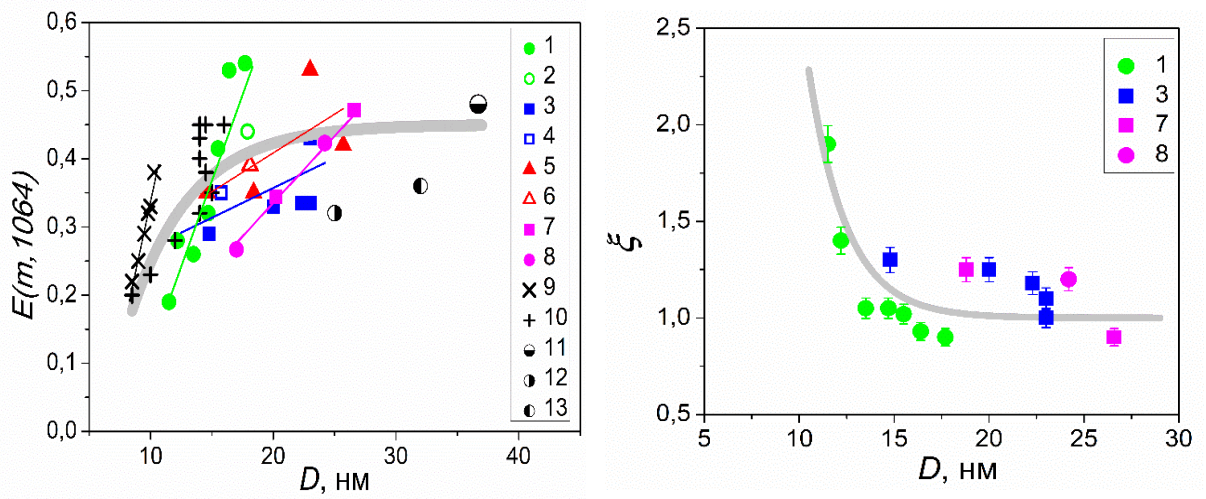


Рисунок 3 – Зависимость функции коэффициента преломления от *D* (слева); зависимость коэффициента дисперсии от *D* (справа). 1 – пламя C_2H_2; 2 – пиролиз 3% C_2H_2 + Ar; 3 – пламя C_2H_4; 4 – пиролиз 5% C_2H_4 + Ar; 5 – пламя C_3H_6; 6 – пиролиз 2% C_3H_6 + Ar; 7 – пламя C_2H_4 + 15% ДМЭ; 8 – пламя C_2H_4 + 30% ДМЭ; 9 – пламя CH_4 [7]; 10 – пламя C_2H_4 [8]; 11 – пламя C_2H_4 [9]; 12 – пламя различных углеводородов [10]; 13 – пламя различных углеводородов [11]. Серые сплошные линии – предложенные обобщенные зависимости.

В разделе 4.2 приведены результаты исследования коэффициента дисперсии частиц ξ (рис. 3, справа). При рассмотрении графика ξ заметно наличие разброса результатов в зависимости от вида топлива. Значение данного параметра уменьшается с 1,9 для частиц сажи размером 11 нм до 0,9-1,1 для частиц размером 20 нм. Предложена обобщенная зависимость ξ от среднего размера от *D*:

$$\boldsymbol{\xi = \exp\left(-0{,}5 \cdot (D - 11)\left[\frac{1}{\text{нм}}\right]\right) + 1} \quad (3)$$

С помощью ξ и *E(m,1064)* можно определить значение *E(m, λ)* на произвольной длине волны в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра.

В разделе 4.3 приведены результаты исследования оптической ширины запрещенной зоны E_g. Для графика E_g (рис. 4 справа) характерно уменьшение значений E_g от ~0,7 эВ до 0,02 эВ при росте сажевых частиц от 11 до 25 нм. Присутствует расслоение результатов при использовании различных топлив. Предложена обобщенная зависимость E_g от D:

$$\boldsymbol{E_g} = \exp\left(-0{,}6 \cdot (D - 11)\left[\frac{1}{\text{нм}}\right]\right) + 0{,}02 \qquad (4)$$

Результаты зависимости E_g хорошо согласуются с результатами *E(m,1064)*, поскольку снижение ширины запрещенной зоны приводит к увеличению количества фотонов, поглощенных в ближней ИК области спектра.

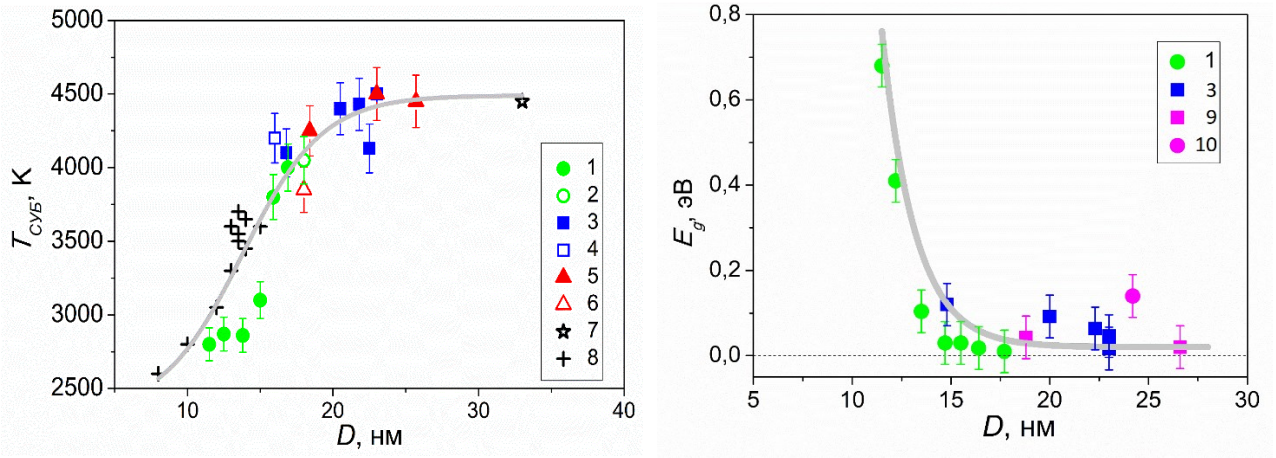


Рисунок 5 – Зависимость температуры сублимации $T_{СУБ}$ от D (слева); зависимость оптической ширины запрещённой зоны от D (справа). 1 – пламя C_2H_2; 2 – пиролиз 3% C_2H_2 + Ar; 3 – пламя C_2H_4; 4 – пиролиз 5% C_2H_4 + Ar; 5 – пламя C_3H_6; 6 – пиролиз 2% C_3H_6 + Ar; 7 – диффузионное пламя C_2H_4 [12]; 8 – предварительно перемешанное пламя C_2H_4 [8], 9 – пламя C_2H_4 + 15% ДМЭ; 10 – пламя C_2H_4 + 30% ДМЭ. Серые сплошные линии – предложенные обобщенные зависимости.

В разделе 4.4 приведены результаты исследования температуры сублимации $T_{СУБ}$. Для $T_{СУБ}$ характерно увеличение от 2500 К до примерно 4500 К при росте сажевых частиц от 10 до 25 нм (рис. 4 слева). Результаты ударно-трубных экспериментов не выпадают из зависимостей, полученных в пламени.

Для каждого типа топлива характерен свой диапазон значений, но весь массив данных образует единую сигмоидальную (S–образную) зависимость от D:

$$\boldsymbol{T_{\text{СУБ}} = 2333 + \frac{2157}{1 + 10\text{^}(2,17 - 0,158 \cdot D \cdot [\text{нм}^{-1}])}} \quad (5)$$

В разделе 4.5 изложены результаты анализа внутренней структуры частиц методом ПЭМ. Было показано, что из трех исследованных параметров внутренней структуры с изменением свойств коррелирует только среднее расстояние между графеновыми фрагментами d. Размер L и кривизна τ графеновых фрагментов от D не меняются. Зависимость d от размеров сажевых частиц носит выраженный снижающийся характер от 0,5 нм до значений 0,35 нм (что близко к расстоянию между графеновыми плоскостями в структуре графита – 0,335 нм) при росте частиц сажи от 10 до 25 нм. Наблюдается расслоение в зависимости от типа топлива. Предложена обобщенная зависимость d от среднего размера частицы (см. рисунок 5 слева):

$$d = 0{,}15 \cdot \exp\left(-\frac{1}{7}(D - 11)\left[\frac{1}{\text{нм}}\right]\right) + 0{,}335 \quad (5)$$

Также качественно установлено, что с увеличением размеров D в структуре частиц появляются кристаллиты – отдельные области, где несколько графеновых фрагментов группируются в кластер, напоминающий графит. Также с ростом D увеличивается как количество параллельных графеновых фрагментов в кристаллите от 2 до 5, так и относительная доля, занимаемая кристаллитами, в объеме частицы.

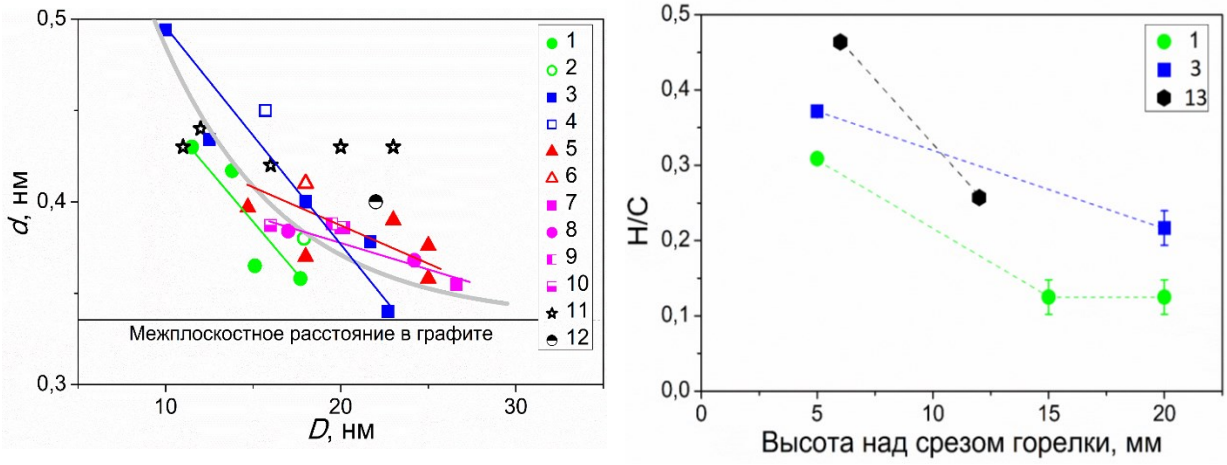


Рисунок 5. Зависимость среднего расстояния между соседними графеновыми фрагментами от *D* (слева); отношение атомов H/C в структуре частиц сажи в зависимости от высоты над срезом горелки (справа). 1 – пламя C_2H_2; 2 – пиролиз 3% C_2H_2 + Ar; 3 – пламя C_2H_4; 4 – пиролиз 5% C_2H_4 + Ar; 5 – пламя C_3H_6; 6 – пиролиз 2% C_3H_6 + Ar; 7 – пламя C_2H_4 + 15% ДМЭ; 8 – пламя C_2H_4 + 30% ДМЭ; 9 – пиролиз 1,5% ДМЭ + 3% C_2H_2 + 95,5% Ar; 10 – пиролиз 5% ДМЭ + 3% C_2H_2 + 92% Ar; 11 – диффузионное пламя C_2H_4 [13]; 12 – дизельный двигатель [14]; 13 – предварительно перемешанном пламени C_2H_4/воздух [15]. Серая сплошная линия – предложенная обобщенная зависимость *d* от *D*.

В разделе 4.6 представлены результаты по исследованию частиц сажи методом спектроскопии КР. Поскольку не для всех высот пламени, исследованных спектроскопией КР, были получены фотографии ПЭМ, то сравнение результатов H/C проводится относительно высоты пламени, а не от *D*. Было показано, что доля водорода в частицах сажи уменьшается с увеличением высоты пламени (рис. 5 справа). Для пламени этилен/воздух доля H уменьшается от 27.1±0.3% до 17.8±0.8%; для пламени ацетилен/воздух – от 23.6±0.4 % до 11±1.8 %. Процесс дегидрирования отражает изменение внутренней структуры сажевых частиц в процессе их роста. Ацетиленовая сажа демонстрирует меньшее содержание атомов H во всем процессе роста сажевых частиц. Предполагается, что содержание [H] в структуре частиц сажи и темпы его уменьшения зависят исключительно от типа исходного топлива. Отличия в химической структуре частиц сажи являются причиной расслоения, наблюдаемого на графиках оптических свойств от *D* и на графике *d* от *D*.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование свойств частиц сажи в широком диапазоне условий их формирования: при горении в плоском предварительно перемешанном пламени и при пиролизе в ударной трубе диафрагменного типа. Исследуемые топлива: этилен, ацетилен, пропилен, смеси этилена с добавками

ДМЭ и смеси ацетилена с добавками ДМЭ. Для получения данных по свойствам был использован комплекс современных диагностических методов, включающий ЛИИ, мультиволновую ЛЭ, ПЭМ и спектроскопию КР.

2. Показано, что оптические и теплофизические свойства частиц сажи значительно изменяются в процессе их роста. При этом, когда частицы достигают размеров D=20-25 нм, значения свойств достигают предела и при дальнейшем увеличении D существенно не изменяются. Такое поведение объясняется трансформацией внутренней структуры частиц сажи в процессе их «созревания».

3. Для $E(m,1064)$, ξ, E_g и $T_{СУБ}$ предложены обобщенные зависимости от D. Предполагается, что использование таких зависимостей позволит более точно и достоверно описывать частицы сажи в моделях и расчетах, чем использование табличных значений.

4. С помощью фотографий ПЭМ были проанализированы характеристики внутренней структуры частиц сажи: средняя длина (L) и кривизна (τ) графеновых фрагментов, а также среднее расстояние между соседними фрагментами (d). Показано, что из трех указанных характеристик с изменением свойств коррелирует параметр d. При росте частиц сажи от 10 до 25 нм расстояние между соседними фрагментами уменьшается от 0,5 нм до 0,35 нм (что близко к межплоскостному расстоянию в графите - 0,335 нм). Наблюдается расслоение зависимости d от D для различных углеводородов. Предложена обобщенная зависимость d от D в виде затухающей экспоненциальной функции.

5. При анализе фотографий ПЭМ обнаружено, что в процессе роста частиц сажи в их структуре появляются кристаллиты. Чем больше D, тем больше графеновых фрагментов составляют кристаллиты и тем выше относительная доля кристаллитов в структуре частиц сажи. Так для «молодых» частиц при минимальном D = 10-12 нм в их структуре редко встречаются более двух параллельных графеновых фрагментов. Количество таких спаренных фрагментов также мало. По мере роста частиц сажи до $D \geq$

20 нм количество параллельных графеновых фрагментов в отдельном кристаллите увеличивается до 5, при этом на скелетонизированных изображениях кристаллические области могут занимать до 50% площади частицы.

6. При анализе спектров КР было обнаружено, что в процессе роста частиц сажи происходит процесс дегидрирования: уменьшение содержания атомов H во внутренней структуре частиц. Абсолютное содержание [H] и темпы его уменьшения при «созревании» частиц зависят от исходного типа топлива. Индивидуальное содержание [H] для каждого топлива обуславливает расслоение данных, которое отмечается на графиках оптических свойств от D и на графике расстояния между графеновыми фрагментами от D.

7. Сделан вывод о том, что трансформация внутренней структуры, происходящая с частицами сажи в диапазоне D=20÷25 нм, включает в себя такие процессы как уменьшение расстояния между графеновыми фрагментами, увеличение относительной доли кристаллитов и уменьшение содержания атомов H. Именно эти процессы являются причиной изменения оптических и теплофизических свойств частиц сажи.

8. При сравнении результатов, полученных при пиролизе в ударной трубе, с результатами для пламени, был обнаружено, что свойства сажи, образовавшейся при пиролизе данного углеводорода, хорошо согласуются с зависимостью от D, установленной для сажи из этого же углеводорода в пламени. Таким образом, тип реактора (ударная труба или горелка) не оказывает существенного влияния на зависимости $E(m, 1064)$, $T_{СУБ}$ и d от D.

Публикации автора по теме диссертации

1. A.V. Eremin. The change of soot refractive index function along the height of premixed ethylene/air flame and its correlation with soot structure / A.V. Eremin, E. V. Gurentsov, R.N. Kolotushkin // Appl. Phys. B: Lasers Opt. – 2020. – Vol. 126. – Is. 8. – N 125. – DOI: 10.1007/s00340-020-07426-3

2. The soot optical properties in premixed acetylene/air flame measured by laser-induced incandescence / A.V. Drakon, A.V. Eremin, R.N. Kolotushkin et. al. //

Сборник трудов конференции «Nonequilibrium processes», edited by S.M. Frolov and A.I. Lanshin. – 2021. – pp. 68 – 80. Moscow: TORUS PRESS. ISBN 978-5-94588-246-1. – DOI: 10.30826/NEPCAP9B-07

3. Optical properties and structure of acetylene flame soot / A.V. Drakon, A.V. Eremin, R.N. Kolotushkin et. al. // Appl. Phys. B: Lasers Opt. – 2021. – Vol. 127. – Is. 6. – N 81. – DOI: 10.1007/s00340-021-07623-8

4. Dependence of Soot Primary Particle Size on the Height above a Burner in Target Ethylene/air Premixed Flame / A. V. Eremin, E. V. Gurentsov, R. N. Kolotushkin et. al. // Combust. Sci. Technol. – 2022. – Vol. 194. – Is. 14. – pp. 2847-2863. – DOI: 10.1080/00102202.2021.1894138

5. Зависимость температуры сублимации образующихся в пламенах сажевых частиц от их размеров и структуры / Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Колотушкин Р.Н. и др. // ЖТФ. – 2022. – Т. 92. – № 1. – С. 76-83. – DOI: 10.21883/JTF.2022.01.51855.206-21

6. Влияние размеров и структуры сажевых частиц, синтезированных при пиролизе и горении углеводородов, на их оптические свойства / Е.В. Гуренцов, А.В. Дракон, Р.Н. Колотушкин и др. // ТВТ. – 2022. – Т. 60. – № 3. – С. 374-384. – DOI: 10.31857/S0040364422020053

7. Гуренцов Е.В. К вопросу о выборе оптических свойств частиц сажи для описания поглощения солнечного излучения в атмосфере и на поверхности Земли / Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Колотушкин Р.Н. // Оптика атмосферы и океана. – 2022. – Т. 35. – № 8. – С. 626-631. – DOI: 10.15372/AOO20220805

8. Корреляция изменения оптических свойств частиц сажи, синтезированных в пламени предварительно-перемешанных газов, с ростом их среднего размера / Е.В. Гуренцов, А.В. Еремин, Р.Н. Колотушкин и др. // Краткие сообщения по физике. – 2022. – Т. 49. – № 12. – С. 35-45. – DOI: 10.3103/S1068335622120028

9. Анализ структуры частиц сажи в пламени методом спектроскопии комбинационного рассеяния / Е.В. Гуренцов, А.В. Еремин, Р.Н. Колотушкин

и др. // ЖТФ. – 2024. – Том 94. – № 5. – С. 747-756. – DOI: 10.61011/JTF.2024.05.57813.119-23

10. Масс-спектрометрическое исследование процесса образования первичного аэрозоля в пламени этилен/воздух / А.В. Дракон, А.В. Еремин, Р.Н. Колотушкин и др. // Оптика атмосферы и океана. – 2026. – Т. 39. – № 1. – С. 27-36. – DOI: 10.15372/AOO20260104

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. C. Bond et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment // J. Geophys. Res. Atmos. – 2013. – Vol. 118. – N 11. – pp. 5380–5552. – DOI: 10.1002/jgrd.50171

2. **G. De Falco** et al. Chronic Obstructive Pulmonary Disease-Derived Circulating Cells Release IL-18 and IL-33 under Ultrafine Particulate Matter Exposure in a Caspase-1/8-Independent Manner // Front. Immunol. – 2017. – Vol. 8. – p. 1415. – DOI: 10.3389/fimmu.2017.01415

3. Fuel injector deposits in direct-injection spark-ignition engines / H. Xu, C. Wang, X. Ma, et. al. // Prog. Energy Combust. Sci. – 2015. – Vol. 50. – pp. 63–80. – DOI: 10.1016/j.pecs.2015.02.002

4. **H. Wang**, Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames / H. Wang // Proc. Combust. Inst. – 2011. – Vol. 33. – N 1. – pp. 41–67. – DOI: 10.1016/j.proci.2010.09.009

5. C. Russo. Effect of the flame environment on soot nanostructure inferred by Raman spectroscopy at different excitation wavelengths / C. Russo, A. Ciajolo // Combust. Flame. – 2015. – Vol. 162, – N 6. – pp. 2431–2441. – DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.02.011

6. **Гейдон А.** Ударная труба в химической физике высоких температур / Гейдон А., И. Р. Герл; [перевод с англ. Н. А. Генералова] – Москва: Мир, 1966.

7. Measurements and modeling of laser-induced incandescence of soot at different heights in a flat premixed flame / S. Bejaoui, S. Batut, E. Therssen et. al. // Appl. Phys. B. – 2015. – Vol. 118. – N 3. – pp. 449–469. – DOI: 10.1007/s00340-015-6014-3

8. Optical soot characterization using two-color laser-induced incandescence (2C-LII) in the soot growth region of a premixed flat flame / H. Bladh, J. Johnsson, N.-E. Olofsson, et. al. // Proc. Combust. Inst. – 2011, – Vol. 33. – N 1. – pp. 641–648. – DOI: 10.1016/j.proci.2010.06.166

9. Soot scattering measurements in the visible and near-infrared spectrum / J. Zhu, M. Y. Choi, G. W. Mulholland et. al. // Proc. Combust. Inst. – 2000. – Vol. 28. – N 1. – pp. 439–446. – DOI: 10.1016/S0082-0784(00)80241-6

10. **S.S. Krishnan**. Extinction and Scattering Properties of Soot Emitted From Buoyant Turbulent Diffusion Flames / S.S. Krishnan, K.-C. Lin, G. M. Faeth // J. Heat Transf. – 2001. – Vol. 123. – N 2. – pp. 331–339. – DOI: 10.1115/1.1350823

11. **U.O. Koylu**. Spectral Extinction Coefficients of Soot Aggregates From Turbulent Diffusion Flames / U.O. Koylu, Faeth, G.M. // J. Heat Transf. – 1996. – Vol. 118. – N 2. – pp. 415–421. – DOI: 10.1115/1.2825860

12. A data set for validation of models of laser-induced incandescence from soot: temporal profiles of LII signal and particle temperature / F. Goulay, P. E. Schrader, X. López-Yglesias et. al. // Appl. Phys. B. – 2013. – Vol. 112. – N 3. – pp. 287–306. – DOI: 0.1007/s00340-013-5504-4

13. **M. L. Botero** et. al. Internal structure of soot particles in a diffusion flame // – 2019. – Vol. 141. – pp. 635–642. – DOI: 10.1016/j.carbon.2018.09.063

14. A Comparison between In-Flame and Exhaust Soot Nanostructures in a Light-Duty Diesel Engine / Y. Zhang, R. Zhang, L. Rao, and S. Kook // WCX™ 17: SAE World Congress Experience: Detroit, Michigan, United States, 2017. – DOI: 10.4271/2017-01-0710

15. Thermo-optical-transmission OC/EC and Raman spectroscopy analyses of flame-generated carbonaceous nanoparticles / S. Bocchicchio, M. Commodo, L. A. Sgro, et. al. // Fuel. – 2022. – Vol. 310. – p. 122308. – DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122308