

Effect of DME on Soot Formation in Acetylene/Air Flame

A. V. Drakon¹, A. V. Eremin¹, E. S. Khodyko¹,
R. N. Kolotushkin¹, A. A. Timoshenko^{1,2}

¹Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412, Russia

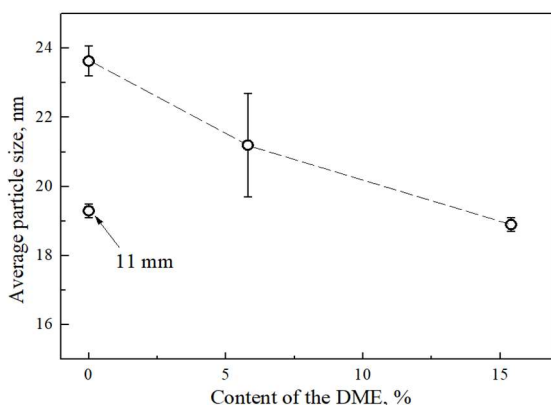
²Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141700, Russia

eremin@jiht.ru

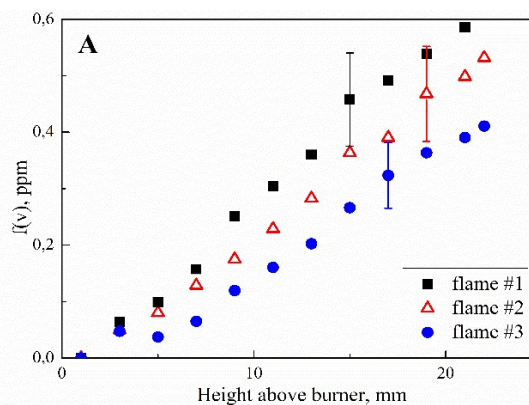
Abstract

The paper presents the results of an experimental and numerical study of the effect of dimethyl ether (DME) additives on the soot particles formation and growth in the acetylene/air flame. Soot particles produced in a flat, laminar, premixed acetylene/air flame with a content from 0 to 15.4 % DME were studied in-situ by laser extinction (LE) method and ex-situ by transmission electron microscopy (TEM). The method of laser extinction at wavelengths from 405 to 850 nm allowed to obtain data on the volume fraction of condensed phase in the flame, as well as on their optical band gap. The average soot particles size was extracted from the analysis of TEM exposures. Kinetic modeling was carried out using a modern kinetic mechanism of pyrolysis and oxidation of hydrocarbons, including a sectional model of the growth of soot particles. As a result, it is shown that DME additives lead to a decrease in the soot yield, a decrease in the average size of soot particles, as well as a change in their optical and electrically conductive properties.

Keywords: soot formation, soot particles, flat premixed flame, acetylene combustion, DME.



Average soot particle size obtained from TEM photos at HAB=19 mm via content of DME in fuel mixture



$f(v)$ of soot particles measured by LE at $\lambda = 780$ nm via HAB

No flame	Fuel mixture	Molar fractions of components	Cold gas velocity, m/s
1	C ₂ H ₂ /air	C ₂ H ₂ – 0.131; air – 0.869	0.039
2	(94.2%C ₂ H ₂ +5.8%DME)/air	C ₂ H ₂ – 0.123; DME – 0.008; air – 0.869	0.039
3	(84.6% C ₂ H ₂ + 15.4 % DME)/air	C ₂ H ₂ – 0.111; DME – 0.02; air – 0.869	0.039

УДК 536.45

Влияние ДМЭ на процесс сажеобразования в пламени ацетилен/воздух

А. В. Дракон¹, А. В. Еремин¹, Р. Н. Колотушкин¹,
А. А. Тимошенко^{1,2}, Е. С. Ходыко¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН),
Россия, Москва, 125412, ул. Ижорская, д.13, стр. 2

²Московский Физико-Технический Институт (Национальный Исследовательский Университет),
Россия, Московская область, Долгопрудный, 141700, Институтский переулок, 9
eremin@jiht.ru

Аннотация

В работе представлены результаты экспериментального и численного исследования влияния добавки диметилэфира (ДМЭ) на процесс образования и роста сажевых частиц в пламени ацетилен/воздух. Частицы сажи, синтезированные в плоском, ламинарном, предварительно перемешанном пламени ацетилен/воздух с содержанием от 0 до 15.4 % ДМЭ, были исследованы *in-situ* методом лазерной экстинкции (ЛЭ) и *ex-situ* методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Метод лазерной экстинкции на длинах волн от 405 до 850 нм позволил получить данные об объемной доле конденсированных частиц в пламени, а также об их оптической ширине запрещенной зоны. Из анализа фотографий просвечивающего электронного микроскопа получена информация о среднем размере частиц. Проведено численное моделирование с использованием современного кинетического механизма пиролиза и окисления углеводородов, включающего секционную модель роста сажевых частиц. В результате показано, что добавки ДМЭ приводят к снижению выхода сажи, уменьшению среднего размера сажевых частиц, а также изменению их оптических и электропроводных свойств.

Ключевые слова: сажеобразование, частицы сажи, плоское пламя, горение ацетилена, ДМЭ.

1. Введение

Использование углеводородных топлив остается основным источником энергии в современном мире. Одним из последствий горения и пиролиза углеводородных соединений является образование конденсированной фазы углерода, или сажи. Исследование процесса сажеобразования имеет ряд практически важных приложений. Во-первых, аэрозоль сажи, попадая в атмосферу, уменьшает отражательную способность поверхности Земли, что влечет за собой изменение теплового баланса атмосферы и повышение средней температуры воздуха у поверхности Земли [1, 2]. Дополнительным негативным экологическим эффектом является то, что при осаждении частиц сажи на поверхности ледников ускоряются процессы их таяния [1]. Помимо этого, аэрозоль сажи несет опасность для человека, поскольку из-за малых размеров частицы сажи могут проникать вглубь дыхательных путей человека, вызывая риск сердечно-сосудистых и респираторных заболеваний [3].

С другой стороны сажа в виде технического углерода имеет большой спрос в качестве добавки при производстве различной продукции. Технический углерод используется как армирующий наполнитель при производстве шин, как электропроводное соединение в производстве пластмасс, антистатических резин и анодных резиновых заземлителей, а также как

черный пигмент для создания различных видов красок и эмалей. В каждой отдельной отрасли востребованы определенные марки технического углерода, выбор которых может улучшать механические, электрические или красящие свойства продукции. Технический углерод, полученный из ацетилена, привлекает к себе особое внимание, поскольку ацетиленовая сажа имеет наиболее высокую долю чистого углерода в химическом составе и высокую электропроводность в сравнении с сажей, синтезированной из других углеводородов [4–6].

В качестве одного из методов снижения выбросов сажевых частиц при горении и пиролизе углеводородов рассматривают добавление в смесь альтернативных топлив-оксигенатов (эфир, спирты и т.д.), имеющих низкую склонность к сажеобразованию [7,8]. Диметилэфир ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$) выделяется среди таких топлив, поскольку он имеет высокую массовую долю кислорода ($\approx 35\%$) и в его структуре отсутствует связь С-С [7]. Однако, низкая теплота сгорания и вязкость делают нецелесообразным использование чистого ДМЭ в сравнении с традиционными углеводородными топливами. По этой причине вызывает интерес добавление небольшого количества ДМЭ при горении и пиролизе углеводородов для управления процессами образования и роста частиц сажи.

Целью данной работы было исследование влияния добавки ДМЭ на процессы образования и роста сажевых частиц в пламени ацетилен/воздух, как с точки зрения концентрации образующихся углеродных частиц, так и с точки зрения их размеров, оптических и электрических свойств.

2. Экспериментальная установка

Эксперименты проводились на стандартной горелке типа МакКенна (Holthuis & Associates). Основанием горелки служит бронзовое пористое тело толщиной 60 мм для подачи топливной смеси и внешний кольцевой контур толщиной 5 мм для подачи экранирующего потока азота со скоростью 0.3 м/с (рис. 1). Дополнительно для стабилизации пламени на высоте 23 мм над срезом горелки установлен латунный диск диаметром 60 мм и толщиной 20 мм. Горелка оснащена водяным контуром для отвода тепла. Такая конструкция горелки позволяет формировать предварительно-перемешанное плоское ламинарное пламя. Характерной особенностью этого пламени является квази-одномерное распределение всех параметров вдоль плоскостей параллельных основанию горелки. При этом все физико-химические процессы, протекающие в пламени, в том числе процессы формирования сажи, зависят только от высоты над основанием горелки.

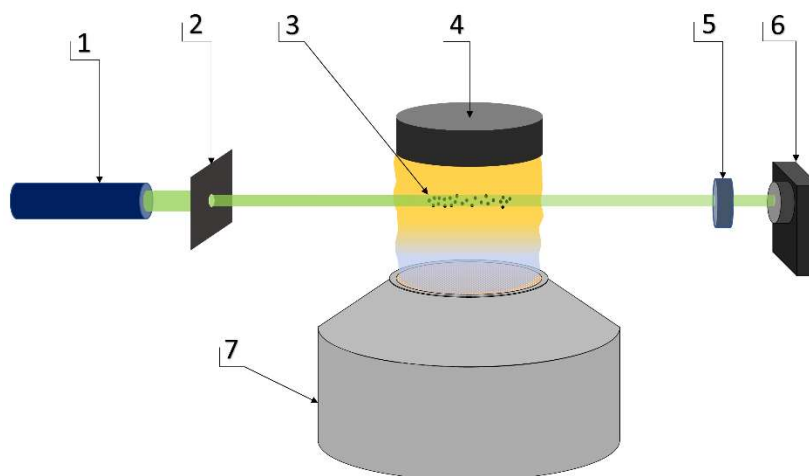


Рис. 1. Экспериментальная установка. 1 – лазерный модуль; 2 – диафрагма Ø1 мм; 3 – наночастицы сажи, формирующиеся в пламени; 4 – стабилизатор; 5 – узкополосный фильтр; 6 – фотодетектор; 7 – стандартная горелка типа МакКенна

В качестве основной топливной смеси была выбрана смесь ацетилен/воздух с коэффициентом избытка топлива (ϕ) равным 1.8. Данная стехиометрия обеспечивала сажевый режим пламени со стабильной структурой без пульсаций. Кроме ацетилено-воздушной смеси были исследованы 2 режима пламени, где часть ацетилена замещалась эквивалентным объемом ДМЭ равным 5.77 % и 15.4 %. Составы смесей с расходами представлены в табл. 1. Газы подавались в камеру смешения, из которой попадали в горелку. Подача газов обеспечивалась регуляторами расходов газа РРГ-10 («Элточприбор») со стабильностью $\pm 5\%$. Воздух для топливной смеси нагнетался с помощью компрессора.

Таблица 1

Составы исследованных смесей. Скорость газа указана у поверхности горелки для стандартных условий (293 К)

№ пламени	Состав топливной смеси	Мольная доля веществ в смеси	Скорость газа, м/с
1	C_2H_2 /воздух	$C_2H_2 - 0.131$; воздух – 0.869	0.039
2	(94.2 % C_2H_2 + 5.8 % ДМЭ)/воздух	$C_2H_2 - 0.123$; ДМЭ – 0.008; воздух – 0.869	0.039
3	(84.6 % C_2H_2 + 15.4 % ДМЭ)/воздух	$C_2H_2 - 0.111$; ДМЭ – 0.02; воздух – 0.869	0.039

Измерения температуры пламени T вдоль центральной линии по высоте в диапазоне от 900 до 2000 К проводились с помощью термопары типа В (ТПР) с толщиной проволоки 45 мкм и с толщиной спая 70 мкм. Там, где температура была меньше 900 К, использовалась термопара типа К (ТХА) с толщиной проволоки 300 мкм и с толщиной спая 750 мкм. Измерения температуры пламени проводились с учетом радиационных и конвективных потерь на спае, а также с учетом отложения сажи на поверхности спая по методике, предложенной в работе [9]. Погрешность измерения температуры таким методом равна ± 50 К. Результаты измерений приведены на рис. 2.

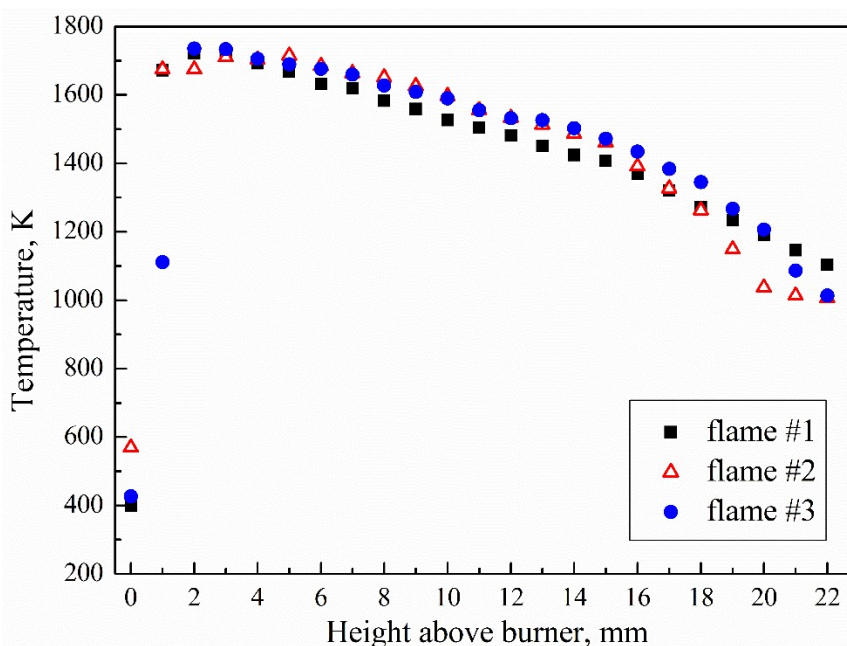


Рис. 2. Температурные профили в центре пламени в зависимости от высоты над срезом горелки

Метод лазерной экстинкции был привлечен для оптической диагностики наночастиц сажи. Использовались лазерные модули на 4 длинах волн (405, 633, 780, 850 нм). Фотодетектор, регистрирующий лазерное излучение, был оснащен узкополосными фильтрами для уменьшения влияния излучения пламени (см. рис. 1). Измерения проводились на различных высотах в центре пламени с использованием центральной части лазерного луча, вырезаемого с помощью диафрагмы ($\varnothing 1$ мм) для улучшения пространственной дискретизации измерений. Стоит отметить, что для частиц сажи в данных условиях, соответствующих рэлеевскому приближению, можно считать, что вклад рассеяния в экстинкцию незначителен и не превышает 5 %, поэтому ослабление интенсивности лазерного луча полностью приписывалось поглощению света сажевыми частицами [10].

Отбор проб сажевых частиц для ПЭМ проводился на медные решетки, покрытые микродырчатым углеродным слоем. Взятие пробы из пламени происходило с помощью механизма, обеспечивающего постоянство времени экспозиции решетки в пламени (100 мс) [11]. Из изображений ПЭМ извлекались размеры первичных частиц сажи. По полученным данным строилась гистограмма распределения частиц по размерам, которая описывалась логнормальной функцией. Размеры агрегатов сажевых частиц не анализировались из-за недостаточного количества изображений, которые бы полностью захватывали именно агрегатные структуры. Отбор проб проводился на высоте пламени 19 мм для всех режимов. Для пламени № 1 (чистый ацетилен) был произведен дополнительный отбор пробы на высоте 11 мм.

3. Численное моделирование

Кинетическое моделирование проводилось с использованием свободно распространяемого программного обеспечения с открытым исходным кодом Cantera [12]. В числе прочих задач химической кинетики пользователю предоставляется возможность рассмотрения различных типов осесимметричных потоков, для которых можно показать, что если граничные условия параметров потока не зависят от радиуса, то в приближении малых скоростей потока ($M \ll 1$) существует автомодельное квазиодномерное решение, в котором соответствующие параметры также не зависят от радиуса. Одним из таких типов является задача о сталкивающейся с поверхностью струе (Impinging Jet), в рамках которой и проводилось моделирование пламени горелки МакКенна, ограниченного сверху стабилизирующим телом. Граничными условиями задачи являлись исходный состав газовой смеси, её массовый расход на единицу входного сечения (поверхности горелки), условие равенства нулю скорости потока в выходном сечении (на поверхности стабилизирующего тела), а также температуры на срезе горелки и на поверхности стабилизирующего тела, которые на основании температурных измерений были приняты равными 400 и 600 К соответственно. Пламя в рамках задачи о сталкивающейся струе может стабилизироваться либо в зоне торможения потока, либо, если начальная скорость потока не превосходит нормальной скорости пламени, на входной поверхности, как и было принято в моделировании в данной работе.

Дополнительные точки вводились в расчетную сетку автоматически при превышении максимального наклона s_{\max} или кривизны c_{\max} для профиля концентрации хотя бы одного из компонентов смеси. Наклон s определялся как разница концентраций в соседних точках, нормированная на максимальную разницу в пределах расчетной области ($0 < s < 1$), кривизна – разница наклонов на соседних интервалах, нормированная на максимальную разницу в пределах расчетной области ($0 < c < 1$). Также дополнительные точки вводились в расчетную сетку, если отношение длин соседних интервалов r превышало величину r_{\max} . В настоящей работе были приняты значения $r_{\max} = 3$, $s_{\max} = 0.06$, $c_{\max} = 0.12$.

Результатами расчета являлись пространственные профили температуры и мольных и массовых долей компонентов смеси по вертикальной оси пламени.

В моделировании использовались современные версии детального кинетического механизма окисления и пиролиза углеводородных топлив, развитого группой CRECK Милан-

ского технического университета [13]. Данный механизм выгодно отличается тем, что включает секционную модель роста крупных ПАУ и сажи, позволяющую проводить моделирование сажеобразования в рамках задачи газофазной химической кинетики без привлечения дополнительных методов расчета (таких как, например, метод моментов) [14]. Для описания кинетики ДМЭ был привлечен блок реакций [15], включенный в схему [14].

Согласно предложенной авторами работы [14] интерпретации, условные соединения BIN_n при $n \leq 4$ рассматриваются как крупные ПАУ, при $5 \leq n \leq 12$ – как сферические сажевые частицы размером от 2.04 до 10.14 нм, включающие от 320 до 4×10^4 атомов углерода, при $n > 12$ – как агрегаты сферических частиц с фрактальной размерностью 1.8. Следует отметить, что данные электронной микроскопии [6] противоречат такой модели, указывая, что сферическую форму сохраняют и частицы размером ~ 30 нм. В соответствии с этим в настоящей работе в качестве параметра, характеризующего выход сажи и коррелирующего с его объемной долей, принималась величина Y_5 , представляющая собой сумму массовых долей всех BIN_n , $n \geq 5$.

4. Интерпретация результатов лазерной экстинкции

Используя закон Ламберта – Бэра, можно выразить ослабление лазерного сигнала вследствие экстинкции как

$$-\ln\left(\frac{I_\lambda}{I_{0,\lambda}}\right) = k_{abs,\lambda} L \quad (1)$$

Здесь I_λ и $I_{0,\lambda}$ – прошедший и падающий сигналы лазерного излучения на длине волны λ ; соответственно; $k_{abs,\lambda}$ – спектральный коэффициент поглощения наночастиц сажи; L – длина оптического пути. Погрешность измерения отношения сигналов лазерного излучения $I_\lambda/I_{0,\lambda}$ в эксперименте составила $\pm 4\%$. Из этого следует, что погрешность величины $k_{abs,\lambda}$ согласно уравнению (1), будет равна $\pm 18\%$.

Способ измерения оптической ширины запрещенной зоны для полупроводников был представлен в работе Таука [16] 1960-х годов. Согласно данному исследованию, ширина запрещенной зоны полупроводника может быть получена из спектральных данных коэффициента поглощения материала. Для исследования частиц сажи [17] данное соотношение будет иметь вид

$$(hv \times k_{abs,\lambda})^{1/2} \sim (hv - E_g), \quad (2)$$

где hv – энергия падающего фотона; E_g – оптическая ширина запрещенной зоны.

Построив графическую зависимость $(hv \times k_{abs,\lambda})^{1/2}$ как функции hv , можно получить значение E_g путем экстраполяции полученной прямой линии к нулевому поглощению. На рис. 3 представлен пример использования этой методики. В связи с тем, что присутствует неопределенность при измерении $k_{abs,\lambda}$, погрешность $(hv \times k_{abs,\lambda})^{1/2}$ равна $\pm 12\%$. Погрешность экстраполяции прямой линии, полученной на базе экспериментальных данных, к оси абсцисс оценивалась как ± 0.1 эВ.

Спектральный коэффициент поглощения $k_{abs,\lambda}$ для сферических частиц в пределе Рэлея может быть представлен как

$$k_{abs,\lambda} = \frac{6\pi \times E(m)_\lambda \times f(v)}{\lambda}, \quad (3)$$

где $E(m)_\lambda$ – функция комплексного коэффициента преломления материала частицы m , $f(v)$ – объемная доля конденсированной фазы.

Для того, чтобы определить $f(v)$ из результатов лазерной экстинкции, необходимо иметь точные данные о $E(m)_\lambda$ для всех исследуемых высот пламени. Поскольку получение данных о $E(m)_\lambda$ является трудоемкой задачей, выходящей за рамки этого исследования, то было решено использовать литературные данные. В работе [6] были получены зависимости $E(m)$ на длине волны 1064 нм и отношение $E(m)_{1064}/E(m)_{532}$ от среднего размера частиц сажи, синтезированных в пламени различных топлив. Для ацетиленовой сажи $E(m)_{1064}$ варьируется в диапазоне от 0.2 до 0.5, а $E(m)_{1064}/E(m)_{532}$ – от 1.35 до 1.45. В этом исследовании было решено ориентироваться на среднее значение $E(m)_{1064} = 0.35$ и $E(m)_{1064}/E(m)_{532} = 1.4$. Исходя из этих двух величин и предположения о линейной зависимости $E(m)_\lambda$ от длины волны λ , были получены данные о $E(m)_\lambda$ на длинах волн 633, 780 и 850 нм ($E(m)_{633} = 0.269$; $E(m)_{780} = 0.297$, $E(m)_{850} = 0.31$), которые подставлялись в формулу (3) для извлечения $f(v)$.

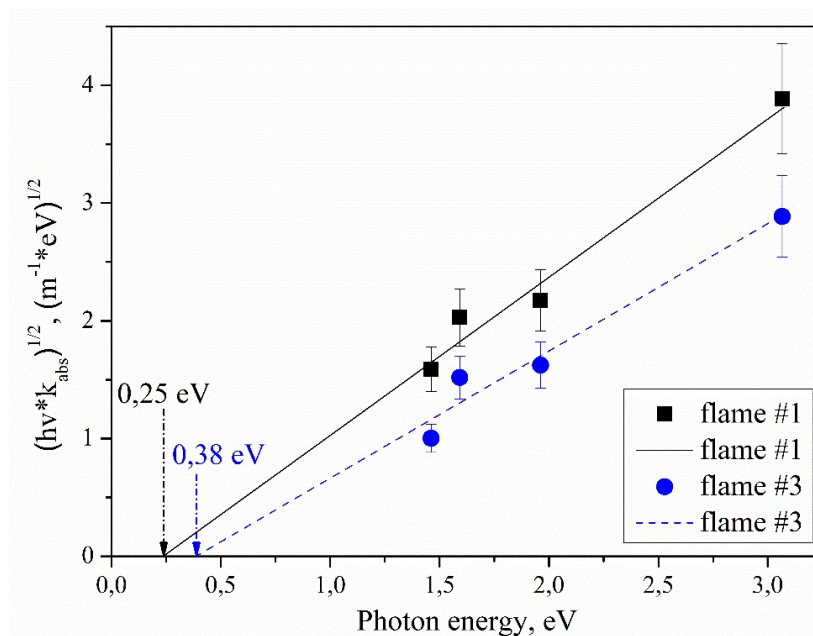


Рис. 3. Пример использования метода Таука [16] для измерения оптической ширины запрещенной зоны частиц сажи на высоте 13 мм для пламени № 1 (чистого ацетилена) и № 3 (15.4 % ДМЭ)

5. Результаты и обсуждение

На рис. 4, А представлены экспериментальные результаты исследования объемной доли сажевых частиц $f(v)$, полученные из данных лазерной экстинкции на длине волны 780 нм. Данные о $f(v)$ представлены в зависимости от высоты над срезом горелки для всех режимов пламени ДМЭ/ацетилен/воздух. Из рисунка видно, что для всех режимов характерен рост $f(v)$ с увеличением высоты пламени. Наблюдается следующее распределение по режимам пламени: пламя чистого ацетилена № 1 обладает наибольшим выходом сажи (0.58 ppm), а наименьший показатель демонстрирует пламя № 3 с добавкой 15 % ДМЭ (0.41 ppm). Пламя № 2 обладает промежуточным значением $f(v) = 0.53$ ppm.

На рис. 4, В представлены результаты моделирования выхода сажи Y_5 в пламени ацетилен/воздух с различными добавками ДМЭ. Для всех трех режимов наблюдается рост значения Y_5 с увеличением высоты над срезом горелки. В пламени № 1 результаты расчетов

указывают на наибольший выход сажи, а для пламени с 30% ДМЭ – наименьшее значение Y_5 . Обнаружено хорошее качественное согласие результатов расчета и эксперимента, однако снижение выхода сажи при добавке ДМЭ в расчете оказывается несколько ниже, чем в эксперименте. Также результаты Y_5 от высоты пламени демонстрируют степенную зависимость, тогда как $f(v)$ от высоты пламени близки к линейному виду. Предполагается, что причина этого заключается в том, что для интерпретации сигналов ЛЭ было взято постоянное значение $E(m)_{780} = 0.297$, тогда как в действительности это значение может монотонно увеличиваться с высотой пламени, что будет приводить к замедлению роста $f(v)$ с высотой пламени, определяемого по формуле (3).

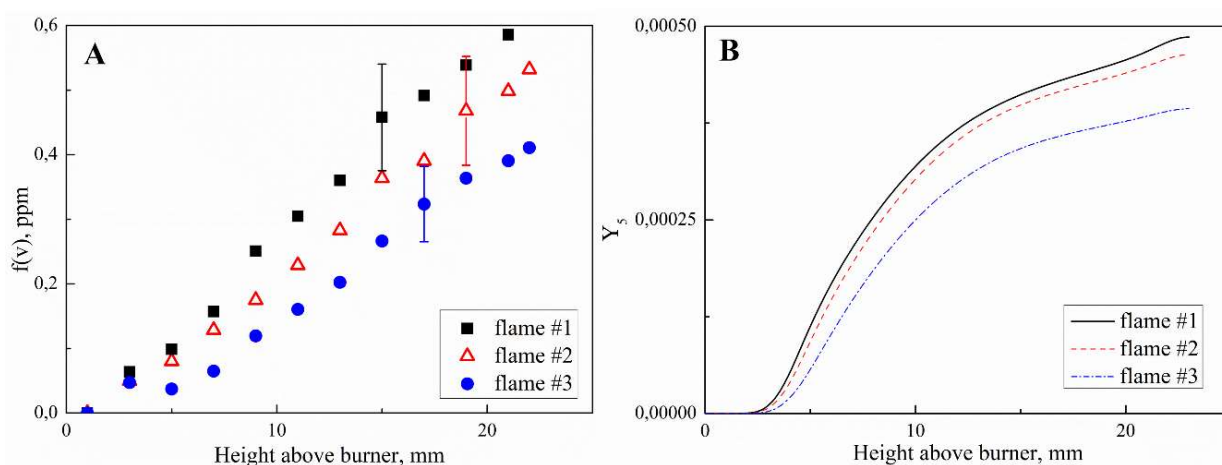


Рис. 4. Экспериментально измеренная объемная доля сажевых частиц $f(v)$ (A) и расчётный выход сажи Y_5 (B) в зависимости от высоты над срезом горелки

На рис. 5 представлены данные из фотографий ПЭМ о среднем размере сажевых частиц, отобранных на высоте пламени 19 мм, в зависимости от содержания ДМЭ в режиме пламени. Высота над срезом горелки 19 мм соответствует т.н. «взрослым» частицам сажи, т.е. частицам, достигшим конечного этапа роста.

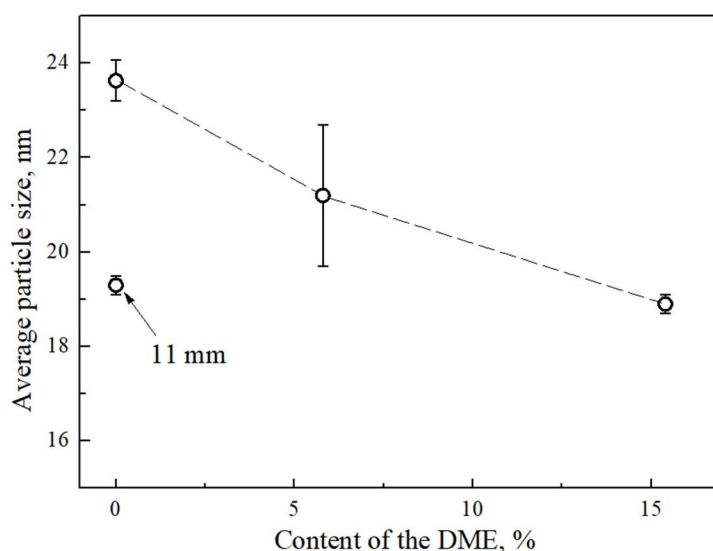


Рис. 5. Средний размер частиц сажи, измеренных из фотографий ПЭМ, на высоте пламени 19 мм в зависимости от содержания ДМЭ в топливной смеси. Для пламени № 1 получен дополнительный образец на высоте 11 мм

Проведение отбора проб на высотах пламени $20 \div 23$ мм менее целесообразно, поскольку на этом промежутке пограничный слой у стабилизирующего тела может оказать воздействие на отбираемые образцы. Дополнительно был проведен отбор проб в пламени № 1 чистого ацетилена на высоте 11 мм, что соответствует промежуточному этапу роста сажевых частиц. Из рисунка видно, что с увеличением содержания ДМЭ в топливной смеси средний размер сажевых частиц на высоте 19 мм уменьшается от 23.6 нм в пламени № 1 (чистого ацетилена) до 18.9 нм в пламени № 3 (15 % ДМЭ). Это примерно равно среднему размеру частиц сажи в пламени № 1 на высоте 11 мм (19.3 нм). Согласно работам [6, 18], средний размер частиц является маркером процессов трансформации их внутренней структуры и, как следствие, может являться индикатором их свойств, таких как коэффициент поглощения или температура сублимации. Используя данные работ [6, 19], например, можно рассчитать, что уменьшение размера частиц сажи от 23.6 нм до 18.9, приведет к уменьшению их поглощательной способности и температуры сублимации примерно на 5 %. Это может быть важно как для производства технического углерода из ацетилена, так и для смягчения климатического воздействия сажевого аэрозоля.

На рис. 6 приведены результаты моделирования концентрации молярных долей условных соединений BIN_n , отражающие распределение сажевых частиц по размерам на высотах пламени 10 и 20 мм.

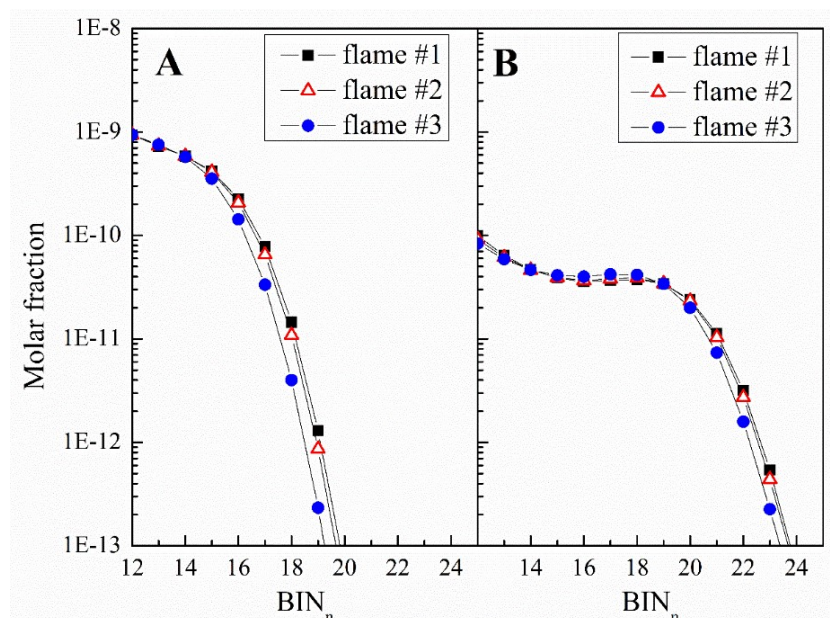


Рис. 6. Расчётные молярные доли условных соединений BIN_n , отражающие распределение сажевых частиц по размерам на высотах 10 (А) и 20 мм (В) над поверхностью горелки

Важно отметить, что предсказываемое расчетами распределение частиц по размерам оказывается весьма далеким от логнормального на фотографиях ПЭМ, что может быть обусловлено несовершенством секционного механизма, крайне упрощенно описывающего сложный процесс роста сажи, и ограничением метода ПЭМ, не позволяющим регистрировать частицы сажи размером менее 8 нм. Из рис. 6, А видно, что на высоте пламени 10 мм концентрация крупных частиц (BIN_{16} и выше) в пламени № 1 (чистого ацетилена) имеет максимальные показатели в сравнении с пламенами с добавками ДМЭ. При этом в пламени № 2 (5.8 % ДМЭ) молярные доли близки к значениям в пламени № 1. Результаты в пламени № 3 (15.4 % ДМЭ) демонстрируют наименьшие значения молярных долей при больших значениях BIN_n . При этом разница между концентрациями в пламени № 3 и другими режимами растет с увеличением номера BIN_n . Для высоты 20 мм (рис. 6, В) характерны похожие тенденции распре-

делений BIN_n как и для высоты 10 мм, за исключением того, что различия между концентрациями начинаются с BIN_{21} . Если сравнить распределения BIN_n на разных высотах, заметно, что для высоты 10 мм молярные доли BIN_{12} – BIN_{18} выше, чем на высоте 20 мм. Однако, для высоты 20 мм характерна более высокая концентрация BIN_{19} – BIN_{25} . Эти результаты наглядно отражают процесс роста сажи с увеличением высоты пламени.

На рис. 7 продемонстрированы результаты определения оптической ширины запрещенной зоны сажевых частиц в зависимости от высоты над срезом горелки. Поскольку представленные выше результаты расчетов не показали значительных различий между пламенем № 1 и пламенем № 2 (см. рис. 4, В и рис. 6), а различия в экспериментальных данных между ними лежат в пределах погрешностей (см. рис. 4, А и рис. 5), имело смысл сравнить значения оптической ширины запрещенной зоны E_g только между пламенем № 1 (чистый ацетилен) и пламенем № 3 (15.4 % ДМЭ). Из рисунка видно, что для обоих режимов пламени характерна немонотонная зависимость E_g от высоты пламени. Однако, с учетом относительно высокой погрешности метода (± 0.1 эВ), можно предположить, что значение оптической ширины запрещенной зоны имеет постоянное значение и не зависит от высоты пламени. Особенно четко это видно для серии в пламени № 1. Среднее значение E_g для режима пламени № 1 (чистый ацетилен) в таком случае равно 0.27 ± 0.1 эВ, а для режима пламени № 3 (15.4 % ДМЭ) – 0.38 ± 0.1 эВ.

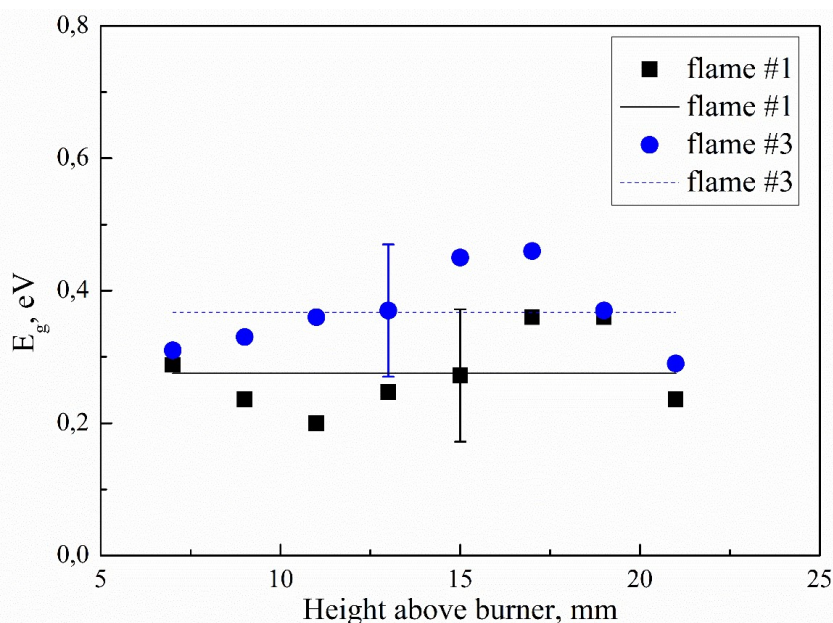


Рис. 7. Оптическая ширина запрещенной зоны в зависимости от высоты над поверхностью горелки

Согласно рис. 2 температурные профили режимов пламени ацетилен/воздух с различными добавками ДМЭ существенно не отличаются, особенно учитывая погрешность измерения ± 50 К. Таким образом, основной причиной влияния ДМЭ на горение ацетилена для исследованных условий предполагается изменения кинетики сажеобразования, а не температурный профиль.

Подводя итог, можно сформулировать следующие выводы:

- 1) Добавка 5.8 % ДМЭ не оказывает существенного влияния на процесс сажеобразования в пламени ацетилен/воздух. Результаты Y_5 и распределения BIN_n существенно не отличаются, тогда как различия в $f(v)$ и среднем размере частиц находятся в пределах погрешности.
- 2) Добавка 15.4 % ДМЭ оказывает заметное влияние на процесс сажеобразования в пламени ацетилен/воздух. Это выражается как в уменьшении концентрации частиц сажи

($f(v)$, Y_5 и распределение BIN_n), так и в уменьшении размеров первичных частиц сажи согласно фотографиям ПЭМ. Уменьшение среднего размера сопровождается снижением поглощательной способности сажевых частиц, что косвенно подтверждается более высокой оптической шириной запрещенной зоны для пламени № 3 в сравнении с пламенем № 1. Таким образом добавка 15.4 % ДМЭ не только снижает общий выход сажи, но и смягчает негативный климатический эффект от частиц, благодаря уменьшению их поглощательной способности. Поскольку оптическая ширина запрещенной зоны связана с электрической шириной через энергию экситона, можно также констатировать, что с добавкой ДМЭ происходит деградация электропроводных свойств сажевых частиц.

6. Заключение

Получены экспериментальные и расчетные данные о влиянии добавки ДМЭ (0 ÷ 15.4 %) на процессы образования и роста сажевых частиц в пламени ацетилен/воздух. Показано, что добавка 5.8 % ДМЭ не оказывает существенного влияния на процесс сажеобразования в пламени ацетилен/воздух в то время, как добавка 15.4 % ДМЭ приводит к снижению концентрации частиц сажи и уменьшению размеров первичных частиц. При этом уменьшение среднего размера частиц сопровождается снижением поглощательной способности сажевых частиц и увеличением оптической ширины запрещенной зоны.

Полученные результаты могут быть использованы в климатических моделях, а также при производстве технического углерода из ацетилена.

Благодарности и ссылки на гранты

Авторы благодарят Е. Ю. Михееву за полезные обсуждения по ходу работы. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 23-19-00407.

Литература

1. Bond T.C., Doherty S.J., Fahey D.W., Forster P.M., Berntsen T., DeAngelo B.J., и др. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2013. Vol. 118. N. 11. P. 5380. DOI: 10.1002/jgrd.50171
2. Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Колотушкин Р.Н. К вопросу о выборе оптических свойств частиц сажи для описания поглощения солнечного излучения в атмосфере и на поверхности Земли // *Оптика атмосферы и океана*. 2022. Т.35. № 8. С. 626-631. DOI: 10.15372/AOO20220805
3. De Falco G., Colarusso C., Terlizzi M., Popolo A., Pecoraro M., Commodo M., Minutolo P., Sirignano M., D'Anna A., Aquino R.P., Pinto A., Molino A., Sorrentino R. 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 // *Frontiers in Immunology*. 2017. Vol. 8. P. 1415. DOI: 10.3389/fimmu.2017.01415
4. Mendiara T., Alzueta M.U., Millera A., Bilbao R. A Comparison of Acetylene Soot and Two Different Carbon Blacks: Reactivity to Oxygen and NO // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2007. Vol. 5. N. 1. DOI: 10.2202/1542-6580.1510
5. Singh M., Vander Wal R.L. Nanostructure Quantification of Carbon Blacks // *C*. 2018. Vol. 5. N. 1. P. 2. DOI: 10.3390/c5010002
6. Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Еремин А.В., Колотушкин Р.Н., Михеева Е.Ю. Влияние размеров и структуры сажевых частиц, синтезированных при пиролизе и горении углеводородов, на их оптические свойства // *Теплофизика высоких температур*. 2022. Т. 60. № 3. С. 374–384. DOI: 10.31857/S0040364422020053
7. Sorenson S.C. Dimethyl Ether in Diesel Engines: Progress and Perspectives // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 2001. Vol. 123. N. 3. P. 652. DOI: 10.1115/1.1370373

8. Xu L., Wang Y., Liu D. Effects of oxygenated biofuel additives on soot formation: A comprehensive review of laboratory-scale studies // *Fuel*. 2022. Vol. 313. N. 122635. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122635
9. McEnally C.S., Köylü Ü.Ö., Pfefferle L.D., Rosner D.E. Soot volume fraction and temperature measurements in laminar nonpremixed flames using thermocouples // *Combustion and Flame*. 1997. Vol. 109. No. 4. P. 701. DOI: 10.1016/S0010-2180(97)00054-0
10. De Iuliis S., Maffi S., Cignoli F., Zizak G. Three-angle scattering/extinction versus TEM measurements on soot in premixed ethylene/air flame // *Applied Physics B*. 2011. Vol. 102. No. 4. P. 891. DOI: 10.1007/s00340-010-4344-8
11. Eremin A.V., Gurentsov E.V., Kolotushkin R.N., Mikheyeva E.Yu. Dependence of Soot Primary Particle Size on the Height above a Burner in Target Ethylene/air Premixed Flame // *Combustion Science and Technology*. 2022. Vol. 194. No. 14. P. 2847. DOI: 10.1080/00102202.2021.1894138
12. Goodwin D.G., Moffat H.K., Schoegl I., Speth R.L., Weber B.W. Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes // *Zenodo*. 2023. DOI: 10.5281/ZENODO.8137090
13. Ranzi E., Cavallotti C., Cuoci A., Frassoldati A., Pelucchi M., Faravelli T. New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes // *Combustion and Flame*. 2015. Vol. 162. N. 5. P. 1679. DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.11.030
14. Saggese C., Ferrario S., Camacho J., Cuoci A., Frassoldati A., Ranzi E., Wang H., Faravelli T. Kinetic modeling of particle size distribution of soot in a premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame // *Combustion and Flame*. 2015. Vol. 162. No. 9. P. 3356. DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.06.002
15. Burke U., Somers K.P., O'Toole P., Zinner C.M., Marquet N., Bourque G., Petersen E.L., Metcalfe W.K., Serinyel Z., Curran H.J. An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures // *Combustion and Flame*. 2015. Vol. 162. No. 2. P. 315. DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.08.014
16. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Physica Status Solidi B*. 1966. Vol. 15. No. 2. P. 627. DOI: 10.1002/pssb.19660150224
17. Minutolo P., Gambi G., D'Alessio A. The optical band gap model in the interpretation of the UV-visible absorption spectra of rich premixed flames // *Symp Int Combust*. 1996. Vol. 26. No. 1. P. 951. DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80307-9
18. Corbin J.C., Johnson T.J., Liu F., Sipkens T.A., Johnson M.P., Lobo P., Smallwood G.J. Size-dependent mass absorption cross-section of soot particles from various sources // *Carbon*. 2022. Vol. 192. P. 438. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.02.037
19. Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Еремин А.В., Колотушкин Р.Н., Михеева Е.Ю. Зависимость температуры сублимации образующихся в пламенах сажевых частиц от их размеров и структуры // *Журнал технической физики*. 2022. Т. 92. № 1. С. 76-83. DOI: 10.21883/JTF.2022.01.51855.206-21

References

1. Bond T.C., Doherty S.J., Fahey D.W., Forster P.M., Berntsen T., DeAngelo B.J., et al., Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, vol. 118, no. 11, p. 5380. DOI: 10.1002/jgrd.50171
2. Gurentsov E.V., Eremin A.V., Kolotushkin R.N., Choice of Optical Properties of Soot Particles for Description of Solar Radiation Absorption in the Atmosphere and on the Earth's Surface, *Atmospheric and Oceanic Optics*, 2022, vol. 35, no. 6, p. 645. DOI: 10.1134/S102485602206015X
3. De Falco G., Colarusso C., Terlizzi M., Popolo A., Pecoraro M., Commodo M. Minutolo P., Sirignano M., D'Anna A., Aquino R.P., Pinto A., Molino A., Sorrentino R., 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, *Frontiers in Immunology*, 2017, vol. 8, p. 1415. DOI: 10.3389/fimmu.2017.01415

4. Mendiara T., Alzueta M.U., Millera A., Bilbao R. A Comparison of Acetylene Soot and Two Different Carbon Blacks: Reactivity to Oxygen and NO, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2007, vol. 5, no. 1. DOI: 10.2202/1542-6580.1510
5. Singh M., Vander Wal R.L., Nanostructure Quantification of Carbon Blacks, *C*, 2018, vol. 5, no. 1, p. 2. DOI: 10.3390/c5010002
6. Gurentsov E.V., Drakon A.V., Eremin A.V., Kolotushkin R.N., Mikheyeva E.Yu., Effect of the Size and Structure of Soot Particles Synthesized During Pyrolysis and Combustion of Hydrocarbons on Their Optical Properties, *High Temperature*, 2022, vol. 60, no. 3, p. 335. DOI: 10.1134/S0018151X22020055
7. Sorenson S.C., Dimethyl Ether in Diesel Engines: Progress and Perspectives, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2001, vol. 123, no. 3, p. 652. DOI: 10.1115/1.1370373
8. Xu L., Wang Y., Liu D., Effects of oxygenated biofuel additives on soot formation: A comprehensive review of laboratory-scale studies, *Fuel*, 2022, vol. 313, no. 122635. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122635
9. McEnally C.S., Köylü Ü.Ö., Pfeifferle L.D., Rosner D.E., Soot volume fraction and temperature measurements in laminar nonpremixed flames using thermocouples, *Combustion and Flame*, 1997, vol. 109, no. 4, p. 701. DOI: 10.1016/S0010-2180(97)00054-0
10. De Iuliis S., Maffi S., Cignoli F., Zizak G., Three-angle scattering/extinction versus TEM measurements on soot in premixed ethylene/air flame, *Applied Physics B*, 2011, vol. 102, no. 4, p. 891. DOI: 10.1007/s00340-010-4344-8
11. Eremin A.V., Gurentsov E.V., Kolotushkin R.no., Mikheyeva E.Yu., Dependence of Soot Primary Particle Size on the Height above a Burner in Target Ethylene/air Premixed Flame, *Combustion Science and Technology*, 2022, vol. 194, no. 14, p. 2847. DOI: 10.1080/00102202.2021.1894138
12. Goodwin D.G., Moffat H.K., Schoegl I., Speth R.L., Weber B.W., Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes, *Zenodo*, 2023. DOI: 10.5281/ZENODO.8137090
13. Ranzi E., Cavallotti C., Cuoci A., Frassoldati A., Pelucchi M., Faravelli T., New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes, *Combustion and Flame*, 2015, vol. 162, no. 5, p. 1679. DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.11.030
14. Saggese C., Ferrario S., Camacho J., Cuoci A., Frassoldati A., Ranzi E., Wang H., Faravelli T., Kinetic modeling of particle size distribution of soot in a premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame, *Combustion and Flame*, 2015, vol. 162, no. 9, p. 3356. DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.06.002
15. Burke U., Somers K.P., O'Toole P., Zinner C.M., Marquet no., Bourque G., Petersen E.L., Metcalfe W.K., Serinyel Z., Curran H.J., An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures, *Combustion and Flame*, 2015, vol. 162, no. 2, p. 315. DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.08.014
16. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Physica Status Solidi B*, 1966, vol. 15, no. 2, p. 627. DOI: 10.1002/pssb.19660150224
17. Minutolo P., Gambi G., D'Alessio A., The optical band gap model in the interpretation of the UV-visible absorption spectra of rich premixed flames, *Symp Int Combust*, 1996, vol. 26, no. 1, p. 951. DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80307-9
18. Corbin J.C., Johnson T.J., Liu F., Sipkens T.A., Johnson M.P., Lobo P., Smallwood G.J., Size-dependent mass absorption cross-section of soot particles from various sources, *Carbon*, 2022, vol. 192, p. 438. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.02.037
19. Gurentsov E.V., Drakon A.V., Eremin A.V., Kolotushkin R.no., Mikheyeva E.Yu., The dependence of the sublimation temperature of the soot particles formed in the flames on their size and structure, *Technical Physics*, 2022, vol. 92, no. 1, p. 53. DOI: 10.21883/TP.2022.01.52533.206-21

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2024 г.