

УДК 621.45.022.5

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТОПЛИВА НА ОБРАЗОВАНИЕ САЖИ В ДВИГАТЕЛЯХ И ЭНЕРГОУСТАНОВКАХ

К. Д. Цапенков, Ю. Г. Кураева, Е. И. Сидорова, А. Е. Штырлов,
И. А. Зубрилин

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева, 443086 Самара,
tsapenkov@inbox.ru

Представлен обзор литературы по теме образования сажи при сжигании топлив из биокomпонентов. В обзоре содержатся краткие сведения о механизмах образования сажи, этапах ее образования и факторах, влияющих на этот процесс. Проведен анализ представителей различных групп окисгенированных биотоплив с точки зрения их влияния на уровень сажеобразования. Приведены общепринятые характеристики уровня выбросов сажи для углеводородных топлив, представлены их преимущества и недостатки.

Ключевые слова: выбросы сажи, образование сажи, биотопливо, окисгенаты, индекс сажеобразования.

DOI 10.15372/FGV2023.9430
EDN UQFFEZ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время биотопливо становится всё более востребованным из-за стремления сократить выбросы CO_2 и частиц сажи. По данным Международной организации гражданской авиации (ICAO), Международной ассоциации воздушного транспорта (IATA) и Группы действий по воздушному транспорту (ATAG) на авиацию приходится 13 % выбросов CO_2 во всех транспортных секторах, что составляет $2 \div 3$ % от общего объема выбросов парниковых газов [2]. Авиационные двигатели, помимо CO_2 , вырабатывают и другие опасные загрязнители, такие как несгоревшие углеводороды, CO , NO_x , SO_x , сажа. Сажа, являющаяся неизбежным побочным продуктом процесса сгорания углеводородного топлива в двигателях и разнообразных печах, оказывает негативное влияние на здоровье человека и окружающую среду. Микро- и ультрадисперсные размеры частиц сажи позволяют ей проникать в дыхательную систему и накапливаться в организме человека. Химическими предшественниками (прекурсорами) сажи являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые обладают доказанным, ярко выраженным канцерогенным эффектом [1].

Проведенные исследования показывают, что применение альтернативных видов топлива для реактивных двигателей может существенно снизить вредные выбросы.

1. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ САЖИ

Элементный анализ сажи показывает, что в основном она состоит из углерода, в небольших количествах присутствуют сера, кислород, водород и металлы. Основными формами углерода являются элементарный углерод (ЭУ) и органический углерод (ОУ), который входит в состав органических соединений топлива. Первичные углеродистые частицы состоят из упорядоченного и аморфного углерода. Что касается внутренней структуры первичных частиц сажи, то основными компонентами являются упорядоченные пластины графена. Кроме того, ЭУ имеет графитоподобную микрокристаллическую структуру [3].

Образование сажи двигателями включает в себя ряд сложных физических и химических процессов. Анализ структуры частиц сажи с помощью микроскопических методов позволил выделить следующие стадии сажеобразования [1, 4–8]: пиролиз топлива; нуклеация; поверхностный рост сажи; агрегация частиц сажи; окисление сажи.

Схематически процесс сажеобразования показан на рис. 1. Рассмотрим подробнее эти стадии.

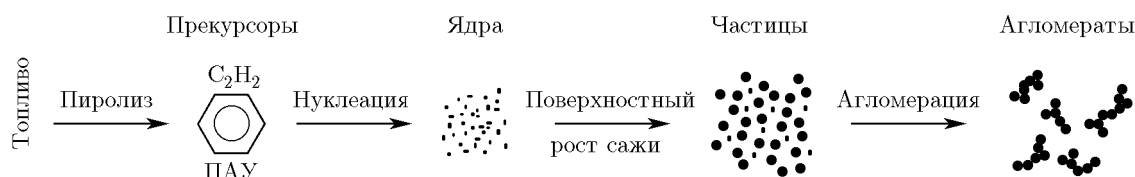


Рис. 1. Схематическое изображение стадий сажеобразования [5]

1.1. Пиролиз топлива

Первый этап процесса образования сажи включает в себя разложение исходного топлива с образованием более мелких молекул углеводородов и радикалов, с последующим образованием предшественников сажи в газовой фазе [9]. Молекулярные предшественники сажи являются строительными блоками частиц сажи, они играют решающую роль в зарождении и росте сажи. Стоит отметить, что в ряде исследований в качестве предшественников сажи предлагаются другие структуры, например полиацетилены и ионные частицы, однако ПАУ в наибольшей степени признаны предшественниками сажи [8, 9].

Общепринятая картина образования сажи в углеводородном пламени состоит в том, что небольшие ароматические соединения, такие как бензол (C_6H_6) и толуол (C_7H_8), вплоть до ПАУ с высокой молекулярной массой, флуорен ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}$) и фенантрен ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), образуются из более мелких частиц ненасыщенных углеводородов — ацетилена, этена, пропена, аллена, пропина и циклопентадиена. В процессе формирования ароматической кольцевой структуры также участвуют резонансно-стабилизированные углеводородные радикалы, такие как пропаргил и аллил. На рис. 2 показаны возможные пути образования первого ароматического кольца из различных структур при горении топлива, содержащего алифатические углеводороды [9]. Кроме того, ароматические соединения, уже содержащиеся в топливе, действуют непосредственно как предшественники сажи [7]. Дальнейшее образование ароматических циклов происходит путем повторяющейся последовательности реакций активации (отрыва атома Н от стабильных молекул) и присоединения молекулы ацетилена [10].

1.2. Нуклеация

Нуклеация сажи относится к процессу перехода от предшественников газовой фазы к за-

рождающимся частицам конденсированной фазы. В настоящее время обычно предполагаются два концептуальных пути образования сажи из ПАУ. Первый — это химический путь, который заключается в химическом взаимодействии между ПАУ и алифатическими структурами с образованием перекрестно-связанных трехмерных структур [11]; второй путь — физический, предполагающий физическую агрегацию молекул ПАУ в стопку кластеров, связанных силами Ван-дер-Ваальса [7, 8]. На данной стадии образуются ядра сажи диаметром $1.5 \div 3$ нм [5].

1.3. Поверхностный рост сажи

После нуклеации вновь образовавшиеся частицы сажи увеличиваются в массу/размере за счет реакций поверхностного роста в результате взаимодействия между частицами газовой фазы и частицами сажи [1, 8]. Четкого различия между окончанием зародышеобразования и началом поверхностного роста нет, и эти два процесса протекают одновременно. В условиях горения горячая реакционноспособная поверхность частиц сажи взаимодействует с углеводородами из газовой фазы. Это приводит к увеличению массы частиц сажи, без изменения их количества [5].

1.4. Агломерация сажи

На данной стадии продолжается рост частиц сажи в результате процессов коагуляции и коалесценции. Коалесценция заключается в столкновении частиц и слиянии их в одну новую, большего размера частицу [5]. Агломерация происходит, когда отдельные или первичные частицы слипаются и образуют большие агрегаты. Первичные частицы сохраняют свою форму, между ними остаются тонкие прослойки газовой фазы. Данная стадия не только определяет размер и морфологию сажи, но сильно влияет на скорость роста поверхности и, наконец, на количество выделяемой при горении сажи [8].

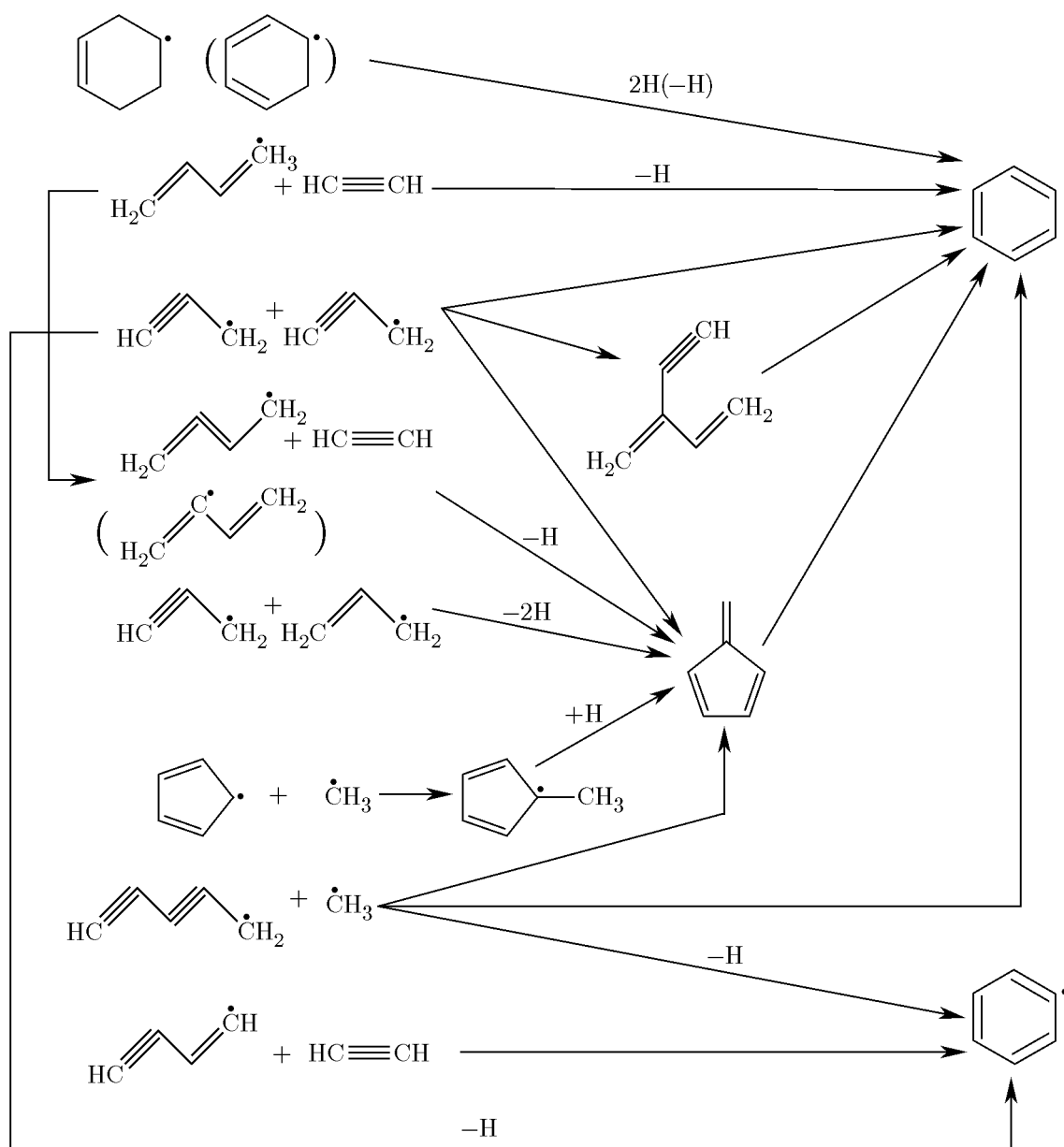


Рис. 2. Основные пути образования первого ароматического кольца [9]

1.5. Окисление сажи

Как только углерод частично окисляется до CO , он больше не превращается в частицы сажи, даже если попадает в зону, богатую топливом. Окисление может происходить в любой момент процесса образования сажи, от пиролиза до агломерации [5], и протекать как внутри, так и на поверхности первичных частиц сажи. На начальной стадии частицы сажи сгорают с высокой скоростью, потребляя почти 20 % углерода в частицах, а на второй стадии горение протекает внутри этих сферических частиц, что приводит к образованию пористых

сфер. Внутреннее горение и окисление внешней поверхности частиц могут вызвать фрагментацию агрегатов сажи и тем самым увеличить общую ее концентрацию. Мелкие частицы, образующиеся в результате фрагментации, вызванной окислением, при понижении температуры окисляются полностью, а при повышении температуры не только процесс окисления становится более полным, но и снижается возможность внутреннего сгорания, что сокращает количество частиц. На поздней стадии сгорания процесс окисления доминирует из-за низкой температуры горения и недостаточного ко-

личества кислорода. Уменьшение скорости образования сажи уменьшает количество частиц и увеличивает их средний диаметр, что приводит к уменьшению поверхности сажи, доступной для окисления при той же массе сажи, из-за чего снижается скорость окисления [1].

Различные стадии образования сажи происходят на разных участках пламени. В зависимости от места и рассматриваемого процесса вклад одних и тех же реакций будет различным, как, например, в случае реакции окисления, которая существует на каждой стадии процесса образования сажи — образование ПАУ, нуклеация и поверхностный рост.

2. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ САЖИ

Следует отметить, что стадии образования сажи схожи для различных топлив в автомобильных двигателях [1, 4, 7], в газотурбинных двигателях [12, 13], а также в котельных установках и при газификации биомассы [14]. На процессы образования и окисления сажи влияют многие факторы. Помимо особенностей конструкции камеры сгорания и параметров рабочего процесса в ней, к внешним воздействиям относятся температура, давление и концентрация кислорода, а также свойства и состав топлива. Морфологические характеристики, массовая концентрация и численная концентрация частиц сажи являются результатом конкуренции механизмов окисления.

2.1. Физико-химические свойства топлива

Вязкость топлива влияет на характеристики его распыления. Топлива с высокой вязкостью распыляются хуже, что приводит к большим размерам капель топлива и неравномерному смешиванию с воздухом и, как следствие, к увеличению содержания частиц сажи. Для улучшения качества смеси часто требуется увеличивать давление впрыска, чтобы избежать ухудшения распыления, вызванного высокой вязкостью [1].

Цетановое число отражает тенденцию самовоспламенения топлива. Установлено, что при одинаковом содержании кислорода в топливных смесях существует корреляция между цетановым числом топлива и концентрацией выбросов ЭУ, а также соотношением ЭУ/ОУ в частицах сажи [15]. При одинаковом содержании кислорода в смесях окисленаты с более

низким цетановым числом снижают содержание ЭУ и, соответственно, повышают содержание ОУ в частицах сажи. С одной стороны, при более низком цетановом числе топлива увеличивается задержка его воспламенения, что сокращает время окисления сажи при сохранении суммарного времени нахождения смеси в камере сгорания. При этом возрастают время смешения топлива с окислителем и количество топлива, сгорающего в предварительно подготовленной смеси, что снижает количество образующейся сажи. С другой стороны, при увеличении цетанового числа повышаются скорость воспламенения и, следовательно, полнота сгорания, а также снижается сажеобразование. Таким образом, изменение цетанового числа влияет на особенности рабочего процесса конкретной камеры сгорания.

Теплотворная способность и теплота парообразования топлива являются важными факторами, влияющими на температуру горения. Топливо с более низкой теплотворной способностью (например, ацетон) выделяет меньше тепла при сгорании, что приводит к более низкой температуре горения. Аналогичным образом увеличение теплоты парообразования может вызвать охлаждающий эффект, который способствует образованию сажи из-за снижения температуры. Однако такие соединения, как этанол, которые имеют низкую теплоту парообразования, испаряются легче, поэтому часто сгорают в режиме предварительно подготовленной смеси, что уменьшает количество частиц сажи [1].

2.2. Состав топлива

В настоящее время большое развитие получило применение альтернативных топлив, полученных из возобновляемого сырья или являющихся смесью классических топлив с биоконпонентами. Подобные топлива по сравнению с ископаемыми топливами (нефть, газ, сланец, уголь) содержат кислородсодержащие соединения различных классов. В работе [12] выполнено сопоставление сажеобразования для авиационного керосина Jet-A и биотоплива (рис. 3). Основное различие в составе биотоплива и топлива Jet-A заключается в отсутствии/дефиците ароматических соединений вследствие каталитической гидроочистки. В составах обычных реактивных топлив их содержится около 20 % (массовая доля), из-за чего при горении выделяется больше сажи [16].

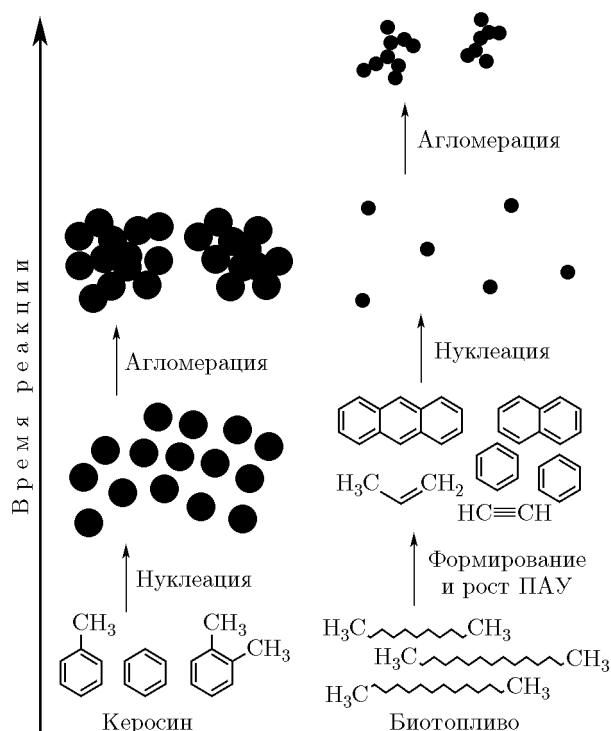


Рис. 3. Сопоставление процессов образования сажи в керосине и биотопливе [12]

Исследования показали, что в целом кислородсодержащие топлива менее склонны к сажеобразованию по сравнению с аналогичными им по структуре углеводородами. Данные результаты объясняются тем, что кислородные группы в топливе имеют тенденцию к образованию CO_2 и CO , что уменьшает число атомов углерода для синтеза ПАУ [13]. Однако увеличение доли некоторых кислородсодержащих веществ ухудшает характеристики сгорания. Поэтому необходимо подбирать оптимальное соотношение компонентов в топливных смесях для достижения наилучших характеристик двигателя, которые зависят от системы впрыска топлива, системы сгорания, а также физических и химических свойств топлива.

Влияние кислородсодержащих топлив с одинаковым содержанием кислорода на выбросы сажи также различно. Молекулярная структура кислородсодержащих добавок оказывает существенное влияние на образование ПАУ и сажи. Различным кислородсодержащим топливам соответствуют разные размеры частиц сажи, фрактальные размеры и наноструктура, что указывает на решающую роль функциональных групп, содержащих кислород, в образовании и окислении сажи. Склонность к сажеобразованию кислородсодержащих функцио-

нальных групп снижается в следующем порядке: спирт > кетон > альдегид > сложный эфир. Двойная связь >C=O карбонильной группы достаточно стабильна, чтобы выдерживать высокую температуру и генерировать CO , тогда как связь C—O в сложноэфирной группе легко разрывается с образованием CO_2 . Наличие гидроксильных групп (—OH) в структуре компонента топлива существенно снижает образование сажи. При этом функциональная группа —OH обладает более сильной способностью к окислительно-восстановительному воздействию на ПАУ по сравнению со сложноэфирной группой O—C=O в биодизельном топливе [1].

2.2.1. Топливо, содержащее спирты

Одним из способов сокращения выбросов твердых частиц является использование альтернативного топлива (биодизель, пиролизное топливо из биомассы, спиртовое топливо и т. д.). Такие виды топлива содержат значительные количества кислородсодержащих соединений, что приводит к снижению выбросов сажи по сравнению с традиционными углеводородными топливами. Добавление спиртов в топливо существенно влияет на микро- и наноструктуру, летучесть и окислительную активность частиц. Как правило, чем больше кислорода в топливе, тем меньше выбросы сажи. Так как частицы сажи образуются из-за бескислородного неполного сгорания, то увеличение доли кислорода в топливных смесях обеспечивает дополнительный кислород. Строение кислородсодержащих функциональных групп компонентов топлива также играет немаловажную роль. Однако нельзя пренебрегать тем, что охлаждающий эффект топливной смеси с добавлением спирта обусловлен более высокой скрытой теплотой испарения, что облегчает окисление сажи и приводит к увеличению ее выбросов [1].

Спирты, имеющие общую формулу R—OH , долгое время использовались в качестве альтернативного биотоплива. Во всем мире наиболее популярным выбором являются метанол, этанол и бутанол. Метанол можно производить как из возобновляемых, так и из невозобновляемых ископаемых видов топлива, таких как уголь, природный газ и биомасса [8]. Метанол имеет низкое цетановое число ($\text{DCN} = 5$) [17] и высокую теплоту парообразования. По сравнению с другими

первичными спиртами (этанолом и бутанолом) смесь метанола и дизельного топлива характеризуется большей теплотой парообразования, меньшей теплотворной способностью, более низкой температурой горения и более высокой степенью использования кислорода в процессе сгорания, что приводит к наименьшему количеству частиц сажи. Более того, метанол из-за отсутствия связей $C-C$ больше способствует образованию CO , а не сажи и ее предшественников [1]. В целом использование метанола имеет преимущества, заключающиеся в повышении топливной эффективности и сокращении выбросов, но также можно столкнуться с определенными проблемами, такими как холодный запуск из-за низкого давления пара.

Более распространенным кислородсодержащим биотопливом для транспорта является этанол. Его можно производить путем ферментации сахарной свеклы, крахмалистых материалов и целлюлозной биомассы. Подобно метанолу, этанол имеет низкое цетановое число ($DCN = 6.5$) [18]. С увеличением содержания этанола в топливе уменьшаются соотношения C/H и C/O , что замедляет скорость роста сажи, и ее масса значительно уменьшается. Однако применение этанола имеет и свои недостатки. Хотя этанол способствует образованию CO и CH_4 , а не $ПАУ$, при горении он может образовывать ацетилен, который в некоторой степени ускоряет образование предшественника сажи. Исследования показали, что добавление 20 % (об.) этанола к изооктану приводит к увеличению образования сажи.

Еще одно популярное спиртовое топливо — бутанол, который можно производить посредством ацетон-бутилового брожения (из возобновляемого сырья) и по многим другим технологиям. Бутанол (или спирты с большим количеством атомов углерода), по сравнению с легкими спиртами — метанолом и этанолом, обладает рядом особых свойств. Например, он имеет более высокое цетановое число ($DCN = 17$) [19], чем метанол и этанол, что ускоряет воспламенение. Кроме того, теплотворная способность бутанола выше, а теплота парообразования меньше, что облегчает испарение и, таким образом, смягчает проблему холодного запуска [8].

В последние годы достигнут большой прогресс в исследовании биобутанола и его применении в двигателях [20]. По сравнению

с другими короткоцепочечными спиртами теплота сгорания бутанола выше, и он может смешиваться с дизельным топливом в любых пропорциях. Топливо, содержащее бутанол, имеет более низкое цетановое число, чем классическое топливо, и более длительный период задержки воспламенения, что улучшает качество смешивания воздуха и топлива. Высокое содержание кислорода в нем не только повышает скорость окисления сажи при высоких температурах, но и ингибирует скорость образования сажи. В целом это приводит к снижению выбросов сажи. Среди четырех изомеров бутанола количество образующейся сажи убывает в следующей последовательности: трет-бутанол (2-метилпропан-2-ол); н-бутанол; вторичный бутанол (бутан-2-ол); изобутанол (2-метилпропанол-1). Такая закономерность обусловлена различиями в свойствах изомеров, таких как цетановое число и летучесть. В качестве альтернативного топлива не рекомендуется трет-бутанол.

2.2.2. Топливо, содержащее сложные эфиры

Среди сложных эфиров, имеющих общую формулу $R-C(=O)-O-R$, можно выделить группы эфиров короткоцепочечных карбоновых кислот и высших карбоновых кислот, последние являются компонентами биодизеля, получаемого из растительных масел. Также к этой группе топлив относят эфиры угольной кислоты (карбонаты).

Среди топлив на основе сложных эфиров угольной кислоты длительное снижение сажеобразования показал диметилкарбонат $OC(OCH_3)_2$ (ДМК). ДМК отличается нетоксичностью, хорошей смешиваемостью с дизельным топливом и высоким содержанием кислорода (53 % по массе) [21], что делает его менее склонным к образованию сажи по сравнению с традиционным ископаемым топливом и другими кислородсодержащими соединениями. При разложении ДМК почти напрямую образуются CO и CO_2 , поскольку в молекулярной структуре ДМК нет связи $C-C$ и молярное соотношение O/C равно 1 [1]. Многие исследования показали, что добавление ДМК к дизельному топливу значительно снижает массовую и количественную концентрацию твердых частиц, а также размер частиц.

Сопоставление склонности к сажеобразованию метиловых и этиловых эфиров короткоцепочечных кислот проведено в работе

[22]. Установлено, что при одинаковом числе атомов углерода склонность к сажеобразованию этилацетата ($C_4H_8O_2$) и этилпропионата ($C_5H_{10}O_2$) выше, чем у метилпропионата ($C_4H_8O_2$) и метилбутаноата ($C_5H_{10}O_2$) соответственно. Проведенные исследования показали, что по сравнению с метиловыми эфирами этиловые эфиры могут разлагаться непосредственно на соответствующую кислоту и этилен C_2H_4 . Более высокое образование C_2H_4 в процессе расхода этилового эфира может объяснить его более высокую склонность к сажеобразованию.

В настоящее время в качестве топлива всё чаще предлагается использовать биотоплива, получаемые из различных растительных масел (соевое, рапсовое и др.) и содержащие метиловые и этиловые эфиры высших карбоновых кислот с различной длиной углеродной цепи ($C_{14} \div C_{24}$) и разной степенью ненасыщенности [23, 24]. Биодизельное топливо имеет много схожих свойств с нефтяным дизельным топливом и поэтому может использоваться либо в качестве альтернативного топлива, либо в качестве добавки к обычным дизельным двигателям. Так, исследования показали, что метиловый эфир рапсового масла снижает выброс твердых частиц по сравнению с дизельным топливом. Однако при этом образуется большое количество жидких частиц, что увеличивает концентрацию растворимых органических соединений в общих выбросах [1]. Метиловые эфиры жирных кислот в ненасыщенном биодизельном топливе имеют высокое содержание двойных связей $C=C$, что способствует образованию ацетилена и тем самым ускоряет процессы нуклеации и поверхностного роста [16, 22, 25, 26].

Ввиду распространенности практического применения биодизельного топлива было проведено множество исследований по изучению сажеобразования смесей биодизель/дизельное топливо с использованием конфигураций пламени без предварительного смешивания [27–29].

2.2.3. Топливо, содержащее простые эфиры

Эфиры имеют общую формулу $R-O-R$, первый представитель данного класса — диметиловый эфир CH_3-O-CH_3 (ДМЭ). ДМЭ может быть получен путем межмолекулярной дегидратации метанола или из множества других видов сырья, таких как природный газ, уголь

и биомасса. С середины 1990-х годов ДМЭ использовался в качестве альтернативного дизельного топлива из-за его высокого цетанового числа ($DCN > 50$) [30]. Высокое содержание кислорода ($\approx 35\%$) и отсутствие связи $C-C$ позволяют одновременно достигать высокой производительности и низкого уровня выбросов сажи [31]. Однако в стандартных условиях газообразный ДМЭ обладает низкой теплотой сгорания (30 МДж/кг) и другими нежелательными свойствами, что ограничивает его применение. Использование чистого ДМЭ в качестве топлива не приводит к образованию сажи независимо от условий работы двигателя. Однако из-за высокого цетанового числа ($DCN = 55$) [32] и лучших свойств самовоспламенения ДМЭ склонен к преждевременному сгоранию и взрыву в автомобильных двигателях. Чтобы избежать этой проблемы, к ДМЭ в качестве ингибиторов воспламенения обычно добавляют сжиженный нефтяной газ [1].

Полиоксиметилендиметиловые эфиры (ПОДЭ) являются еще одним перспективным эфирным топливом. Коммерческий ПОДЭ обычно содержит смесь эфиров $(CH_3O(CH_2O)_nCH_3)$ со степенью полимеризации $n = 3 \div 8$. В зависимости от степени полимеризации свойства ПОДЭ (такие, как цетановое число, содержание кислорода, плотность и вязкость) будут соответственно различаться [8]. По сравнению с газообразным ДМЭ жидкий ПОДЭ обладает такими преимуществами, как высокое содержание кислорода ($> 40\%$) и высокое цетановое число ($DCN > 60$). И эти соединения не содержат связей $C-C$, что помогает контролировать выбросы сажи. Для этих эфиров способность ингибировать сажу обратно пропорциональна длине их цепи. Снижение сажеобразования происходит даже при незначительном обогащении топлива [33].

Поскольку большинство молекул эфира содержат несколько звеньев CH_2O , содержание кислорода в них намного выше, чем в других биодизелях. Простые эфиры могут быть лучшим выбором, чем альтернативные виды топлива на основе спиртов и сложных эфиров.

2.2.4. Топливо, содержащее кетоны

К перспективным биотопливам относятся кетоны ($R-C(O)-R$), такие как циклопентанон. Циклопентанон устойчив к самовоспламенению и обладает относительно высокой тепло-

творной способностью, что позволяет рассматривать кетоны в качестве топлива. Их можно производить из растительных остатков, содержащих лигноцеллюлозу [8].

3. ИНДЕКСЫ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ

Для описания склонности топлива к образованию сажи в различных условиях горения используют различные «индексы сажи» [7, 34–39].

Например, индекс твердых частиц (particulate matter index — PMI), предложенный в [40], рассчитывается по уравнению

$$\text{PMI} = \sum_i \left(\frac{\text{IHD}_i + 1}{\text{VP}(443\text{ K})_i} \omega_i \right),$$

где ω — массовая доля, IHD — индекс дефицита водорода, VP(443 K) — давление насыщенных паров (VP) при 443 K. Кислород, связанный в молекуле топлива, и его влияние на образование сажи явно не учитываются в PMI.

Для определения склонности углеводородного топлива к сажеобразованию широко используется метод измерения максимальной высоты некоптящего пламени (SP), который предписан в качестве параметра спецификации для сертификации авиационного топлива (ГОСТ 10227-86 или ASTM D1655) [41, 42]. SP определяется как самая большая высота

(в миллиметрах) пламени, образующегося без формирования сажи, когда топливо сгорает в специальной контрольной лампе с фитильным питанием. Склонность топлива к сажеобразованию обратно пропорциональна SP (чем ниже максимальная высота некоптящего пламени, тем больше топливо образует сажи). Следует отметить, что при экспериментальном определении SP человеческий фактор вносит значительную погрешность из-за особенностей методики (ГОСТ 4338-91) [43].

Для сопоставления результатов, полученных в разных лабораториях на разных приборах Calcote и Manos, был введен пороговый индекс сажеобразования TSI [37, 39]:

$$\text{TSI} = a \frac{\text{MW}}{\text{SP}} + b,$$

где a и b — константы экспериментальной установки, используемые для масштабирования TSI от 0 до 100, MW — молярная масса.

На рис. 4 представлены корреляции между долей ароматических углеводородов и TSI, а также между отношением H/C и TSI модельных топлив — суррогатов авиационного керосина [44–55]. Получено, что при увеличении молярного отношения H/C индекс TSI снижается, что обусловлено уменьшением количества углерода. Также продемонстрировано влияние объемного содержания ароматических углеводородов на индекс TSI,

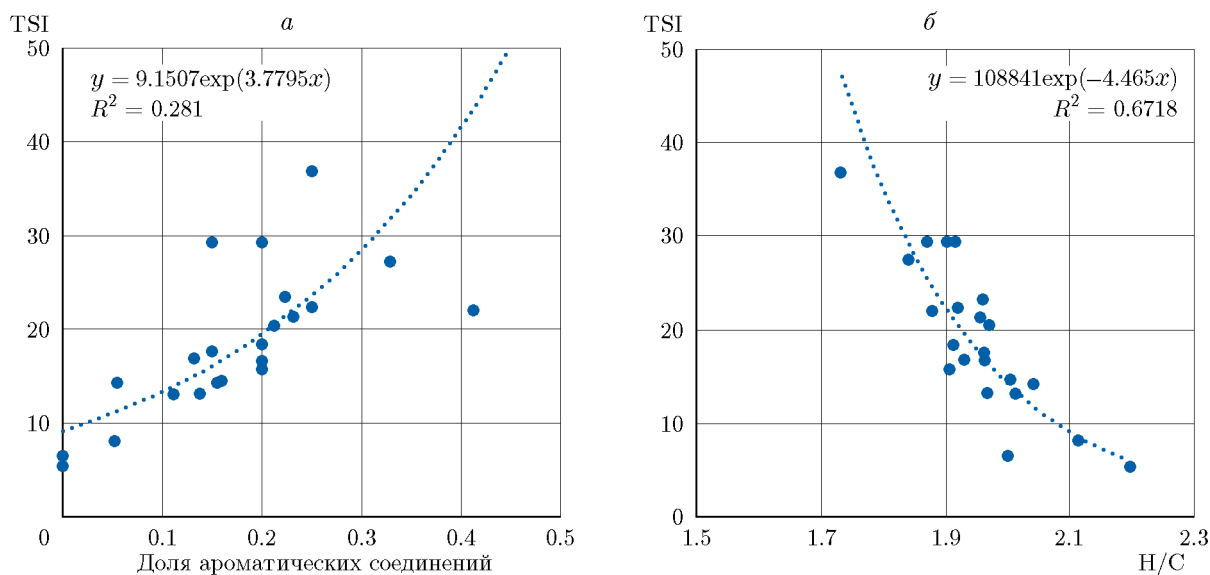


Рис. 4. Корреляция порогового индекса сажеобразования с другими свойствами топлив

приведенная зависимость соответствует выводам о влиянии содержания ароматических соединений на увеличение выбросов сажи [7, 9]. Помимо представленных, существуют корреляционные зависимости между индексом TSI и индексом дефицита водорода, теплотворной способностью и плотностью, но они все могут быть сведены к корреляции с Н/С.

Величина TSI хорошо работает для углеводородных топлив, тогда как в случае топлив, содержащих оксигенаты, наблюдаются расхождения: TSI завышает или снижает их склонность к сажеобразованию в зависимости от химической структуры. Установлено, что TSI не учитывает стехиометрическую потребность топлива в воздухе, а также из-за различий в массе атомов кислорода и углерода неправильно учитывает молярную массу топлива [35]. Авторами [35] предложен новый индекс сажеобразования — расширенный кислородный индекс сажи (OESI), который учитывает влияние содержащегося в топливе кислорода путем нормализации по стехиометрической потребности горения в кислороде из воздуха. OESI рассчитывается следующим образом:

$$\text{OESI}_i = a' \left(\frac{z + m/4 - p/2}{\text{SP}} + b' \right),$$

где a' и b' — константы экспериментальной установки, z , m и p — число атомов соответственно углерода, водорода и кислорода в молекуле.

Для бескислородного топлива индексы OESI и TSI дают эквивалентные результаты по расчету тенденции к сажеобразованию. Для кислородсодержащих топлив необходимо использовать OESI. Результаты [35] показали, что на склонность к сажеобразованию влияет не только наличие кислорода в молекуле, но и природа функциональной группы, в которую входит кислород. Показано, что склонность к сажеобразованию в среднем снижается с увеличением содержания кислорода: монооксигенированные < диоксигенированные < триоксигенированные группы. В общем, эффекты как ненасыщенности, так и разветвления приводят к увеличению склонности к сажеобразованию.

В работе [36] разработан индекс выхода сажи (YSI), экспериментально определяемый по максимальной объемной концентрации сажи вдоль центральной линии диффузионного пламени:

$$\text{YSI} = cf_{v,\max} + d,$$

где c и d — константы, специфичные для оборудования, на котором происходит определение, $f_{v,\max}$ — максимальная объемная концентрация сажи. Данные константы позволяют обеспечить диапазон шкалы YSI от 0 до 100. YSI является характеристической мерой склонности чистого соединения или смеси к образованию сажи.

В работе [39] для применения метода структурных групп при оценке склонности к сажеобразованию результаты определения различных индексов сажеобразования SI (пороговый индекс сажеобразования TSI, расширенный кислородный индекс сажеобразования OESI, индекс выхода сажи YSI) из 15 исследований, в которых представлено более 700 экспериментальных точек, были унифицированы в одной числовой шкале. Это позволило охарактеризовать склонность к сажеобразованию 93 структурных групп, входящих в состав основных классов соединений, встречающихся в различных реальных топливах. Модель удовлетворительно воспроизводит значения SI из базы данных, но также хорошо отражает влияние количества атомов С, степени ненасыщенности, разветвленности цепи или присутствия кислородсодержащих групп на образование сажи. Установлено, что склонность к сажеобразованию неокислородных соединений возрастает в следующем порядке (для углеводородов): алканы < алкены < алкины < ароматические соединения. Расчет индекса сажеобразования проводится по формуле

$$\text{SI}_i = \sum_j N_{ji} C_j,$$

где N_{ji} — количество групп типа j , составляющих соединение i , C_j — удельный вклад группы j , значение которого можно оценить с помощью процедуры оптимизации, направленной на уменьшение среднеквадратической ошибки между измеренными и прогнозируемыми значениями SI.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен обзор исследований процесса формирования сажи при сгорании различных видов топлив. Показано, что стадии данного процесса не зависят от типа топлива и характеристик процесса сгорания и вида двигателя. Сажеобразование начинается со ста-

дии образования предшественников сажи (преимущественно ПАУ), затем происходят нуклеация сажи, ее поверхностный рост и агломерация, все эти стадии сопровождаются процессами окисления. Свойства и состав топлива оказывают влияние на морфологические характеристики частиц сажи и общее количество сажи, вырабатываемой при горении топлива. Отдельное внимание в работе уделено окисленным видам топлива, применение которых существенно снижает уровень сажи. Это обусловлено, в первую очередь, дополнительным кислородом, который способствует процессам окисления. Потенциал снижения уровня сажи зависит не только от количественного содержания кислорода в молекуле топлива, но также от строения функциональной кислородсодержащей группы. Так, установлено, что сложные эфиры менее эффективны, чем спирты или простые эфиры, в снижении выбросов сажи при сопоставимой массовой доле кислорода.

Из представленных индексов сажеобразования самые доступные с точки зрения экспериментального определения — это индексы TSI и OESI, так как не требуют применения дорогостоящего оборудования. Индекс YSI более точный, так как для определения тенденции к сажеобразованию применяются методы лазерно-индуцированной инкапенсации (или аналог).

Метод, описанный в [39], является одним из немногих методов, позволяющих определить любой из представленных индексов сажеобразования полностью расчетным путем. Его недостатком является база данных, с помощью которой проводилась оптимизация значений структурных групп, — использовались недостаточно литературных источников. Так как погрешность при определении SP высока, необходимо ссылаться на как можно большее количество справочных источников для минимизации погрешности для индексов TSI и OESI.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-29-00971, <https://rscf.ru/project/23-29-00971/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **E J. Q., Xu W. R., Ma Y. J., Tan D. L., Peng Q. G., Tan Y., Chen L. H.** Soot formation mechanism of modern automobile engines and methods of reducing soot emissions: A review // *Fuel Process. Technol.* — 2022. — V. 235. — 107373. — DOI: 10.1016/j.fuproc.2022.107373.
2. **ICAO.** Aviation and Climate Change. — ICAO Environmental Rep., 2016. — <https://www.icao.int/environmental-protection/Documents/ICAO%20Environmental%20Report%202016.pdf>.
3. **Li M., Bao F., Zhang Y., Song W., Chen C., Zhao J.** Role of elemental carbon in the photochemical aging of soot // *Proc. Nat. Academy Sci.* — 2018. — V. 115, N 30. — P. 7717–7722. — DOI: 10.1073/pnas.1804481115.
4. **Bogarra M., Herreros J. M., Tsolakis A., Rodríguez-Fernández J., York A. P. E., Millington P. J.** Gasoline direct injection engine soot oxidation: fundamentals and determination of kinetic parameters // *Combust. Flame.* — 2018. — V. 190. — P. 177–187. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.11.027.
5. **Tree D. R., Svensson K. I.** Soot processes in compression ignition engines // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2007. — V. 33, N 3. — P. 272–309. — DOI: doi.org/10.1016/j.pecs.2006.03.002.
6. **Chu H., Qi J., Feng S., Dong W., Hong R., Qiu B., Han W.** Soot formation in high-pressure combustion: Status and challenges // *Fuel.* — 2023. — V. 345. — 128236. — DOI: 10.1016/j.fuel.2023.128236.
7. **Zinsmeister J., Storch M., Melder J., Richter S., Gaiser N., Schlichting S., Naumann C., Schünemann E., Aigner M., Oßwald P., Köhler M.** Soot formation of renewable gasoline: From fuel chemistry to particulate emissions from engines // *Fuel.* — 2023. — V. 348. — 128109. — DOI: 10.1016/j.fuel.2023.128109.
8. **Xu L., Wang Yu., Liu D.** Effects of oxygenated biofuel additives on soot formation: A comprehensive review of laboratory-scale studies // *Fuel.* — 2022. — V. 313. — 122635. — DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122635.
9. **Wang Y., Chung S. H.** Soot formation in laminar counterflow flames // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2019. — V. 74. — P. 152–238. — DOI: 10.1016/j.pecs.2019.05.003.
10. **Frenklach M., Wang H.** Detailed modeling of soot particle nucleation and growth // *Symp. (Int.) Combust.* — 1991. — V. 23, N 1. — P. 1559–1566. — DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80426-1.
11. **Wang H.** Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33, N 1. — P. 41–67. — DOI: 10.1016/j.proci.2010.09.009.

12. Undavalli V., Olatunde O. B. G., Boylu R., Wei C., Haeker J., Hamilton J., Khandelwal B. Recent advancements in sustainable aviation fuels // *Prog. Aerospace Sci.* — 2023. — V. 136. — 100876. — DOI: 10.1016/j.paerosci.2022.100876.
13. Vishwanath R. B., Carniglia P. A., Weber J. K., Gülder Ö. L. Effects of *n*-pentanol blending on soot formation in swirl-stabilized turbulent spray flames of Jet A-1 in a laboratory gas turbine combustor // *Fuel.* — 2024. — V. 357, Pt C. — 129971. — DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129971.
14. He Q., Guo Q., Umeki K., Ding L., Wang F., Yu G. Soot formation during biomass gasification: A critical review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* — 2021. — V. 139. — 110710. — DOI: 10.1016/j.rser.2021.110710.
15. Zhang Z. H., Balasubramanian R. Effects of oxygenated fuel blends on carbonaceous particulate composition and particle size distributions from a stationary diesel engine // *Fuel.* — 2015. — V. 141. — P. 1–8. — DOI: 10.1016/j.fuel.2014.10.023.
16. Das D. D., McEnally C. S., Kwan T. A., Zimmerman J. B., Cannella W. J., Mueller C. J., Pfefferle L. D. Sooting tendencies of diesel fuels, jet fuels, and their surrogates in diffusion flames // *Fuel.* — 2017. — V. 197. — P. 445–458. — DOI: 10.1016/j.fuel.2017.01.099.
17. Li R., Wang Z., Ni P., Zhao Y., Li M., Li L. Effects of cetane number improvers on the performance of diesel engine fuelled with methanol/biodiesel blend // *Fuel.* — 2014. — V. 128. — P. 180–187. — DOI: 10.1016/j.fuel.2014.03.011.
18. Lü X.-C., Yang J.-G., Zhang W.-G., Huang Z. Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high speed diesel engine fueled with ethanol–diesel blend fuel // *Fuel.* — 2004. — V. 83, N 14-15. — P. 2013–2020. — DOI: 10.1016/j.fuel.2004.05.003.
19. Zhu Q., Zong Y., Tan Y. R., Lyu J., Yu W., Yang W., Kraft M. Evaluating the effect of *n*-butanol additive on particulate matter emission in diesel engine // *Fuel.* — 2023. — V. 332, Pt 1. — 126003. — DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126003.
20. Zhen X., Wang Y., Liu D. Bio-butanol as a new generation of clean alternative fuel for SI (spark ignition) and CI (compression ignition) engines // *Renew. Energy.* — 2020. — V. 147, Pt 1. — P. 2494–2521. — DOI: 10.1016/j.renene.2019.10.119.
21. Abdalla A. O. G., Liu D. Dimethyl carbonate as a promising oxygenated fuel for combustion: A review // *Energies.* — 2018. — V. 11, N 6. — 1552. — DOI: 10.3390/en11061552.
22. Feng Q., Jalali A., Fincham A. M., Wang Y. L., Tsotsis T. T., Egolfopoulos F. N. Soot formation in flames of model biodiesel fuels // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 5. — P. 1876–1893. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.01.003.
23. Hoekman S. K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications // *Renew. Sustain. Energy Rev.* — 2012. — V. 16, N 1. — P. 143–169. — DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.143.
24. Knothe G., Razon L. F. Biodiesel fuels // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2017. — V. 58. — P. 36–59. — DOI: 10.1016/j.peccs.2016.08.001.
25. Zhao F., Yang W., Yu W., Li H., Sim Y. Y., Liu T., Tay K. L. Numerical study of soot particles from low temperature combustion of engine fueled with diesel fuel and unsaturation biodiesel fuels // *Appl. Energy.* — 2018. — V. 211. — P. 187–193. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.11.056.
26. Sarathy S. M., Gail S., Syed S. A., Thomson M. J., Dagaut P. A comparison of saturated and unsaturated C₄ fatty acid methyl esters in an opposed flow diffusion flame and a jet stirred reactor // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 1. — P. 1015–1022. — DOI: 10.1016/j.proci.2006.07.019.
27. Merchan-Merchan W., Sanmiguel S. G., McCollam S. Analysis of soot particles derived from biodiesels and diesel fuel air-flames // *Fuel.* — 2012. — V. 102. — P. 525–535. — DOI: 10.1016/j.fuel.2012.04.029.
28. Merchan-Merchan W., McCollam S., Pugliese J. F. C. Soot formation in diffusion oxygen-enhanced biodiesel flames // *Fuel.* — 2015. — V. 156. — P. 129–141. — DOI: 10.1016/j.fuel.2015.04.011.
29. Tian B., Liu A. X., Chong C. T., Fan L., Ni S., Ng J. H., Rigopoulos S., Luo K. H., Hochgreb S. Experimental and numerical study on soot formation in laminar diffusion flames of biodiesels and methyl esters // *Proc. Combust. Inst.* — 2021. — V. 38, N 1. — P. 1335–1344. — DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.074.
30. Arcoumanis C., Bae C., Crookes R., Kinoshita E. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review // *Fuel.* — 2008. — V. 87, N 7. — P. 1014–1030. — DOI: 10.1016/j.fuel.2007.06.007.
31. Park W., Park S., Reitz R. D., Kurtz E. The effect of oxygenated fuel properties on diesel spray combustion and soot formation // *Combust. Flame.* — 2017. — V. 180. — P. 276–283. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.02.026.
32. Yanowitz J., Ratcliff M. A., McCormick R. L., Taylor J. D., Murphy M. J. Compendium of Experimental Cetane Numbers [Электронный ресурс]. — <https://www.nrel.gov/docs/fy17osti/67585.pdf> (дата обращения: 25.10.2023).
33. Awad O. I., Ma X., Kamil M., Ali O. M., Ma Y., Shuai S. Overview of polyoxymethylene dimethyl ether additive as an eco-friendly fuel for

- an internal combustion engine: Current application and environmental impacts // *Sci. Total Environ.* — 2020. — V. 715. — P. 136849. — DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136849.
34. **Barrientos E. J., Anderson J. E., Maricq M. M., Boehman A. L.** Particulate matter indices using fuel smoke point for vehicle emissions with gasoline, ethanol blends, and butanol blends // *Combust. Flame.* — 2016. — V. 167. — P. 308–319. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.01.034.
 35. **Barrientos E. J., Lapuerta M., Boehman A. L.** Group additivity in soot formation for the example of C-5 oxygenated hydrocarbon fuels // *Combust. Flame.* — 2013. — V. 160, N 8. — P. 1484–1498. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.02.024.
 36. **McEnally C. S., Xuan Y., St. John P. C., Das D. D., Jain A., Kim S., Kwan T. A., Tan L. K., Zhu J., Pfefferle L. D.** Sooting tendencies of co-optima test gasolines and their surrogates // *Proc. Combust. Inst.* — 2019. — V. 37, N 1. — P. 961–968. — DOI: 10.1016/j.proci.2018.05.071.
 37. **Jiao Q., Anderson J. E., Wallington T. J., Kurtz E. M.** Smoke point measurements of diesel-range hydrocarbon-oxygenate blends using a novel approach for fuel blend selection // *Energy Fuels.* — 2015. — V. 29, N 11. — P. 7641–7649. — DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01624.
 38. **Lemaire R., Lapalme D., Seers P.** Analysis of the sooting propensity of C-4 and C-5 oxygenates: Comparison of sooting indexes issued from laser-based experiments and group additivity approaches // *Combust. Flame.* — 2015. — V. 162, N 9. — P. 3140–3155. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.03.018.
 39. **Lemaire R., Le Corre G., Nakouri M.** Predicting the propensity to soot of hydrocarbons and oxygenated molecules by means of structural group contribution factors derived from the processing of unified sooting indexes // *Fuel.* — 2021. — V. 302. — P. 121104. — DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121104.
 40. **Aikawa K., Sakurai T., Jetter J. J.** Development of a predictive model for gasoline vehicle particulate matter emissions // *SAE Int. J. Fuels Lubr.* — 2010. — V. 3, N 2. — P. 610–622. — DOI: 10.4271/2010-01-2115.
 41. **ГОСТ 10227-2013.** Топлива для реактивных двигателей. Технические условия. — Введ. 01.10.2014. — М.: Стандартинформ, 2014.
 42. **ASTM D1655.** Standard Specification for Aviation Turbine Fuels [Электронный ресурс]. — <https://www.astm.org/d1655-22a.html> (дата обращения: 25.11.2023).
 43. **ГОСТ 4338-91.** Топливо для авиационных газотурбинных двигателей. Определение максимальной высоты некоптящего пламени. — Введ. 1993-01-01. — М.: Изд-во стандартов, 1992.
 44. **Dagaut P., Reuillon M., Boettner J.-C., Cathonnet M.** Kerosene combustion at pressures up to 40 atm: Experimental study and detailed chemical kinetic modeling // *Symp. (Int.) Combust.* — 1994. — V. 25, N 1. — P. 919–926. — DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80727-7.
 45. **Dagaut P., Reuillon M., Cathonnet M., Voisin D.** High pressure oxidation of normal decane and kerosene in dilute conditions from low to high temperature // *J. Chim. Phys.* — 1995. — V. 92. — P. 47–76. — DOI: 10.1051/jcp/1995920047.
 46. **Humer S., Frassoldati A., Granata S., Faravelli T., Ranzi E., Seiser R., Seshadri K.** Experimental and kinetic modeling study of combustion of JP-8, its surrogates and reference components in laminar nonpremixed flows // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 1. — P. 393–400. — DOI: 10.1016/j.proci.2006.08.008.
 47. **Colket M. B., Edwards T., Williams S., Cernansky N. P., Miller D. L., Egolfopoulos F. N., Lindstedt P., Seshadri K., Dryer F. L., Law C. K., Friend D., Lenhert D. B., Pitsch H., Sarofim A., Smooke M., Tsang W.** Development of an experimental database and kinetic models for surrogate jet fuels // 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, 8–11 Jan, 2007. — AIAA 2007-770. — DOI: 10.2514/6.2007-770.
 48. **Vasu S. S., Davidson D. F., Hanson R. K.** Jet fuel ignition delay times: Shock tube experiments over wide conditions and surrogate model predictions // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 152, N 1-2. — P. 125–143. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.06.019.
 49. **Slavinskaya N. A., Zizin A., Aigner M.** On model design of a surrogate fuel formulation // *J. Eng. Gas Turbines Power.* — 2010. — V. 132, N 11. — P. 111501. — DOI: 10.1115/1.4000593.
 50. **Huber M. L., Lemmon E. W., Bruno T. J.** Surrogate mixture models for the thermophysical properties of aviation fuel Jet-A // *Energy Fuels.* — 2010. — V. 24, N 6. — P. 3565–3571. — DOI: 10.1021/ef100208c.
 51. **Jameel A. G. A., Naser N., Emwas A.-H., Sarathy S. M.** Surrogate formulation for diesel and jet fuels using the minimalist functional group (MFG) approach // *Proc. Combust. Inst.* — 2019. — V. 37, N 4. — P. 4663–4671. — DOI: 10.1016/j.proci.2018.09.035.
 52. **Dooley S., Won S. H., Chaos M., Heyne J., Ju Y., Dryer F. L., Kumar K., Sung C.-J., Wang H., Oehlschlaeger M. A., Santoro R. J., Litzinger T. A.** A jet fuel surrogate formulated by real fuel properties // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157, N 12. — P. 2333–2339. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.07.001.
 53. **Dooley S., Won S. H., Heyne J., Farouk T. I., Ju Y., Dryer F. L., Kumar K., Hui X.,**

- Sung C.-J., Wang H., Oehlschlaeger M. A., Iyer V., Iyer S., Litzinger T. A., Santoro R. J., Malewicki T., Brezinsky K.** The experimental evaluation of a methodology for surrogate fuel formulation to emulate gas phase combustion kinetic phenomena // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 4. — P. 1444–1466. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.11.002.
54. **Yu J., Ju Y., Gou X.** Surrogate fuel formulation for oxygenated and hydrocarbon fuels by using the molecular structures and functional groups // *Fuel.* — 2016. — V. 166. — P. 211–218. — DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.085.
55. **Won S. H., Haas F. M., Dooley S., Edwards T., Dryer F. L.** Reconstruction of chemical structure of real fuel by surrogate formulation based upon combustion property targets // *Combust. Flame.* — 2017. — V. 183. — P. 39–49. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.04.032.

*Поступила в редакцию 06.12.2023.
Принята к публикации 20.12.2023.*
