

에틸렌/공기 역확산 화염에서의 초기 매연 입자의 성장 특성

오광철* · 이은도* · 신현동** · 이의주***

The evolution characteristics of incipient soot particles in ethylene/air inverse diffusion flame

Kwang Chul Oh*, Uen Do Lee*, Hyun Dong Shin** and Eui Ju Lee***

ABSTRACT

The evolution of incipient soot particles has been examined by high resolution electron microscopy (HRTEM) and elemental analyzer in ethylene-air inverse diffusion flames. Laser Induced Incandescence(LII) and laser scattering methods were introduced for examining the soot volume fraction and morphological properties in combustion generated soot qualitatively. Soot particles, collected by thermophoretic sampling, were analyzed by using HRTEM to examine the nano structure of precursor particles. HRTEM micrographs apparently reveal a transformation of condensed phase of semitransparent tar-like material into precursor particles with relatively distinct boundary and crystalline which looks like regular layer structures. During this evolution histories, C/H analysis was also performed to estimate the chemical evolution of precursor particles. The changes of C/H ratio of soot particles with respect to residence time can be divided into two parts: one is a very slowly increasing regime where tar-like materials are transformed into precursor particles (inception process) the other is an increasing region with constant rate where surface growth affects the increase of C/H ratio dominantly (surface growth process). These results provide a clear picture of a transition to mature soot from precursor materials.

Key Words : incipient particles, HRTEM, carbonization, crystalline, soot

1. 서 론

화염에서 생성되는 매연의 전개과정은 연료의 열분해, PAH의 생성, 초기 매연 입자의 생성, 성장, 탄소화 과정(carbonaceous process) 그리고 산화에 이르기까지 물리적 화학적으로 복잡한 과정들의 조합으로 이루어져 있다[1-3]. 따라서 매연의 생성과 전개 과정에 관해 많은 연구들이 수행되었고, 각 과정에 관한 여러 모델들이 제시되고 있다. 그 과정 가운데서도 초기 매연 입자의 생성에 관한 부분은 기체 연료의 경우, 가스상의

화학종으로부터 고체입자가 생성되는 부분으로 초기의 화학 조성이나 구조의 급격한 변화를 갖는 부분이다. 초기의 매연의 생성 이론을 보면 열분해 물질들(주로 PAH)의 갑작스런 응축에 의해 작은 액적을 만들고 이후에 열에 의해 고체 입자로 변화한다고 보고하였다[4]. 이런 액적 형태의 존재는 충격파관[5]이나 예혼합 화염[6] 그리고 확산화염[7]에서 광학적인 방법 혹은 미세한 프루브를 이용한 방법을 통해 확인되었다. 또한 그들의 보고에 의하면 이런 액적 형태의 입자의 성장 특성은 충돌에 의한 사슬 형성의 과정(chain-forming collision)이 아니라 하나의 입자 형태로 바뀌는 과정(coalescence)이 지배적임을 보고하고 있다.

Dobbins[8, 9]등은 위의 매연 생성과정과는 다르게 매연 입자가 생성되기 전에 하나하나의 구

* 한국과학기술원 기계공학과

** 한국과학기술원 기계공학과

*** 한국건설기술연구원 화재 및 설비연구부

† 연락저자, kwangchul@kaist.ac.kr

형의 미세한 입자(1-5nm)인 전구 입자(precursor particle or microparticle) 형태를 제시하였고 전자 현미경(TEM)을 이용한 관찰을 통해 전구 입자의 존재를 밝혔다. 그리고 전구 입자는 이후의 탄소화 과정을 통해 매연내의 수소의 분율이 감소하고 입자의 충돌에 의해 사슬형태의 입자군을 형성한다고 보고하였다[11].

그 외에도 초기 매연 입자에 관한 많은 연구들이 확산화염[8, 10-14]이나 예혼합화염[6, 15-17]에서 수행되었고, 이런 연구들을 통해 매연 생성 초기에는 일반적으로 알려진 매연 입자와는 광학적, 화학적, 형상학적으로 다른 성질을 갖는 미세 입자들이 있음이 알려지면서 초기 매연 입자들의 성장에 관한 부분은 매연의 전체적인 전개과정에서 중요한 과정으로 인식되고 있다. 그러나 확산화염에서의 초기 매연에 관한 연구는 대부분이 NDF(normal diffusion flame)화염에서 이루어졌기 때문에 Blevins[18]등의 지적인 바와 같이 초기 매연 입자의 물리적 그리고 화학적 특성을 분석하기 위한 충분한 양의 샘플을 얻을 수 없다. 이로 인해 대부분의 연구들은 광학적 방법을 통한 매연의 양적인 연구나 TEM에 의한 형상학적인 연구들로 제한되었다. 그리고 매연이 화염 면 안쪽에 존재하기 때문에 직접포집을 위해서는 화염 면에 의한 간섭을 피할 수 없는 단점이 있어서 성질의 변화가 심한 초기 생성 영역을 공간적 그리고 시간적 정밀도를 가지고 관찰하기에는 적합하지 못했다.

그에 반해 역 확산화염(IDF, inverse diffusion

flame)은 매연 생성 영역이 화염 면 밖에 있어서 화염면의 간섭 없이 매연을 포집할 수 있다. Kaplan[20]등은 메탄 IDF의 수치 계산을 통하여 IDF에서 생성된 매연의 표면 성장이 NDF의 매연 성장에 비해 크게 작음을 보고하였다. 이는 초기 매연의 변화를 보다 더 공간적인 정밀도를 가지고 관찰할 수 있다는 단서를 제공한다. 그리고 Blevins[18]등은 IDF에서 생성된 매연을 다양한 방법을 통해 조사하고 이전의 NDF에서의 매연의 결과와 비교함으로써 IDF에서 생성된 매연은 탄소화 과정 중인 초기 매연 입자의 성질을 갖고 있음을 보고 하였다.

본 연구는 초기 매연 입자의 생성과 성장과정을 면밀히 관찰하기 위하여 IDF를 이용하였다. 정성적인 매연 입자의 성장특성은 광학적 방법을 이용하여 관찰하고, IDF의 위치에 따른 열영동 포집을 수행하여 고배율의 TEM을 이용하여 초기 입자의 구조의 변화를 살펴보았다. 그리고 화염 후단에서 많은 양의 매연을 포집하여 고온 영역의 체재 시간에 따른 매연 입자의 화학적 그리고 형상학적인 변화를 관찰함으로써 초기 매연 입자의 전개 과정을 명확히 설명할 수 있었다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 버너

본 연구에서 매연의 생성과 성장의 과정을 자세히 관찰하기 위하여 역 확산화염 (inverse

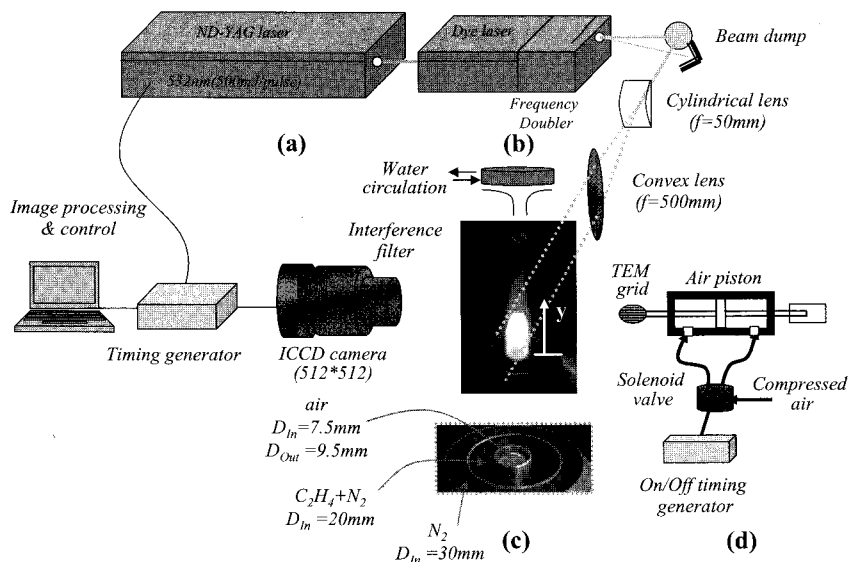


Fig. 1 Experimental setup:

(a) Optical setup for OH-LIF, PAH-LIF, soot particle scattering and LII methods, (b) soot sampling device for C/H analysis (c) IDF burner, (d) soot sampling device for TEM photography

diffusion flame)을 구성하였다. 일반적인 확산화염은 가운데 연료 노즐이 존재하고 주위에 산화제 노즐이 있어 화염 면이 매연 생성영역을 둘러싸고 있는 화염을 생성시키지만 본 실험에 사용된 역 확산화염 (IDF)은 연료 노즐이 산화제 노즐 바깥쪽에 위치하고 있는 화염으로 화염 면이 매연 생성영역의 안쪽에 존재하기 때문에 화염 면의 간섭 없이 매연의 초기의 생성과 성장의 과정을 살펴보기에 용이하다.

Fig. 1-(c)에서 보이는 것처럼 3개의 노즐이 같은 축을 갖고 배열되어 있다. 가운데 노즐은 산화제 노즐로 내경이 7.5mm이고 노즐 림의 영향을 줄이기 위해 테이퍼 가공을 하였다. 가운데 노즐은 연료 노즐로 내경이 20mm이다. 그리고 바깥부분은 외각의 공기의 유입을 차단하기 위해 질소를 흘려주었다. 본 실험에서는 산화제로 공기를 사용하였고 연료는 에틸렌($X_{C_2H_4}=1.0$)과 질소로 희석된 에틸렌($X_{C_2H_4}=0.4$)을 사용하였다.

2-2. 광학적 측정 방법

화염의 매연 분포특성을 살펴보기 위해 3가지 레이저 계측을 수행하였다. OH LIF를 통하여 화염의 길이의 변화와 반응대의 위치를 관찰하고 PAH LIF를 통해 PAH들의 분포를 파악하였다. 그리고 scattering 방법을 사용하여 매연 입자의 위치를 구하였다. Fig. 1-(a)에서 알 수 있듯이 펄프광으로 532nm의 second harmonic ND-YAG 레이저(500mJ/pulse)를 사용하고 다이 레이저와 주파수 증배기에 의해 OH 라디칼의 Q₁₆ 라인($A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi^+$, $\lambda=283.01\text{nm}$)으로 입사 레이저의 파장을 조정하였다. 이렇게 조정된 레이저는 실린더리퀴 렌즈($f=50\text{mm}$)와 볼록렌즈($f=500\text{mm}$)를 사용하여 시험부에 40mm의 평행인 레이저 면을 만들고, LIF 신호는 각 신호에 맞는 간섭 필터를 거친 후 512x512 ICCD 카메라(gate width=100ns)를 이용하여 50회 평균한 값을 얻었다.

PAH LIF신호는 자외선영역의 넓은 부분에서 여기가 가능하기 때문에 OH 여기 파장근처에서 OH LIF신호의 세기가 약해진 부분의 파장($\lambda=283.05\text{nm}$)을 여기 파장으로 사용하였다. 그리고 이렇게 여기된 PAH LIF신호는 비교적 넓은 파장범위를 가지는데 본 실험에서는 UG-11과 WG-305 필터를 이용하여 300-350nm의 범위에서 신호를 얻었다. 이 파장 대역에서는 나프탈렌($C_{10}H_8$), 1,2-메틸-나프탈렌($C_{11}H_{10}$), Phenanthrene($C_{14}H_{10}$)등 2-3의 방향 고리(aromatic ring)를 갖는 PAH의 LIF신호를 얻을 수 있다고 알려져 있다[20]. 그리고 매연 입자의 산란 신호를 PAH 여기 파장에서 필터 없이 얻

었다. 따라서 매연의 입자의 산란 신호와 PAH-LIF신호를 동시에 얻을 수 있다.

매연의 부피 분율의 정성적인 변화는 LII방법을 이용하여 계측하였다. 레이저 광은 532nm의 second harmonic ND-YAG 레이저(500mJ, max)를 사용하였다. 사용한 레이저의 에너지 밀도는 $0.65\text{J}/\text{cm}^2$ 로 LII 신호의 포화영역의 레이저 세기를 사용하였다. 수광부는 450nm (FWHM=10nm)의 간섭 필터를 설치한 ICCD 카메라(gate width=25ns)를 이용하여 50회 평균한 신호를 얻었다.

2-3. TEM photography 와 원소분석

화염에서 생성되는 매연의 형상학적 특징(morphological property)이나 내부의 구조를 관찰하기 위해 TEM 그리드를 이용하여 화염의 축방향 위치에 따라서 매연을 포집하였다. Fig. 1-(d)에서 보는 것처럼 TEM 그리드에 의한 포집은 공압 피스톤과 타이머를 이용하여 일정시간($\sim 100\text{msec}$)동안 포집을 할 수 있는 시스템을 만들고, 피스톤 후단에 위치 센서와 위치 조절기를 설치하여 반경방향의 포집 위치를 정할 수 있게 구성하였다. 이렇게 얻어진 샘플은 TEM(Philips Tecnal F20)을 이용하여 매연의 결정 특성과 형상학적 성질을 분석하였다.

TEM분석을 위한 매연의 포집과는 달리 성분 분석을 위한 시료는 양(0.1mg-100mg)이 많아야 하기 때문에 각 위치에 따른 분석은 불가능하였다. 따라서 본 실험에서는 Fig. 1-(b)와 같이 화염의 후류, 즉 노즐로부터 거리가 110mm인 위치에 향온의 파이렉스면을 설치하여 고온 영역의 체제시간(화염 길이)에 따라 매연을 포집하였다. 물을 순환시켜 포집 면의 온도를 일정하게 유지하고 포집 시간은 10분으로 고정하였다. 이렇게 얻어진 샘플은 화염에서 생성된 수분과 기체 형태의 PAH가 매연 표면에 응축되기 때문에 매연의 고유한 조성을 조사하기 위하여 오븐(105°C)에서 3시간 유지함으로써 매연 표면에 단순히 응축된 물질들을 제거하고 원소분석기(EA1110-Fisons)를 이용하여 매연을 구성하는 C와 H의 성분의 양을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 역 확산 화염에서의 매연 생성

IDF의 화염의 구조는 Fig. 2와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 화염면(OH radical signal)이 가장안쪽에서 closed 된 형태로 존재한다. 화염면으로부터 열 확산에 의해 주위 연료의 열분해가 시작되고 PAH를 형성시킨다. Fig. 2-(c)에서

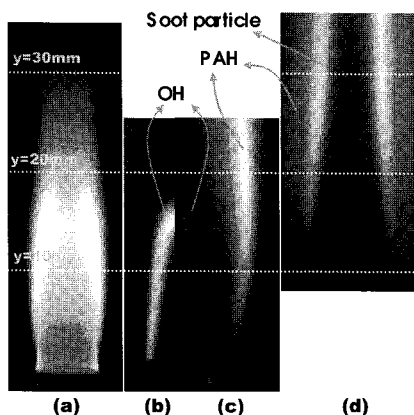


Fig. 2 OH, PAH, and soot particles distribution in ethylene IDF ($X_{C_{2H_4}}=1.0$, $v_{exit}=6.9\text{cm/sec}$, flame length:18.1mm); (a) direct photo, (b) OH signal, (c) OH signal (off line) + PAH signal, (d) scattering signal by soot particles

보는 것처럼 초기의 작은 PAH는 노즐 초기부터 형성되고 PAH가 성장하면서 초기 입자를 형성 시킨다. 초기의 입자 형성은 직접사진의 yellow flame의 존재로 확인 될 수 있다. 매연의 생성영역은 화염면에서 일정한 거리 즉 일정한 온도의 분포에 위치하며 PAH는 화염의 전 영역에서 풍부하게 존재함을 알 수 있다[17]. 따라서 Fig. 2-(d)에서 볼 수 있듯이 생성된 매연 입자는 화염면을 따라 산화 과정의 개입 없이 하류로 이동하면서 표면 성장에 의한 입경의 성장과 입자군(aggregate)의 크기의 변화 그리고 탄소화의 과정을 겪는다.

매연의 정성적인 전개 특성을 광학적 방법과 매연 입경의 변화를 통하여 관찰하였다. 매연 입경의 측정은 매연을 직접 포집하여 TEM 사진으로부터 구했다(Fig. 3-(a)). Fig. 3을 보면 알 수 있듯이 노즐로부터의 거리가 20mm까지는 매연의 직경이 증가하고 그 이후에는 일정한 모습을 보인다. 매연의 부피 분율 또한 20mm 부근에서 증가율이 급격히 둔화되는 모습을 보이고 있음을 볼 수 있다. 이는 표면 성장에 의한 매연 입경의 변화가 부피 분율의 변화를 일으키는 주요원인이라는 것을 알 수 있다. 초기에 형성된 작은 전구 입자(precursor particle)가 고온의 영역을 거치면서 표면에 growth species의 부착과 고온 영역에서의 탄소화 과정에 의해 입경이 성장하고 이로 인해 부피분율의 증가하는 모습을 보임을 알 수 있다. 그러나 전구 입자의 생성 초기($y < 5\text{mm}$)에는 비교적 일정한 직경을 유지하는 구간이 존재하고 이 영역에서 매연 입자에 의한 산란 신호를 보면 알 수 있듯이

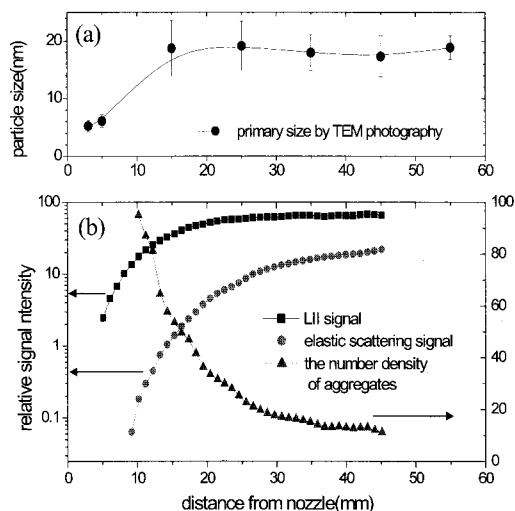


Fig. 3 The characteristics of soot evolution along the soot maximum line in ethylene IDF ($X_{C_{2H_4}}=1.0$, $v_{exit}=6.9\text{cm/sec}$); (a) mean particle diameter by TEM photography (b) relative LII signal, scattering and the number density of aggregates

산란 신호를 얻을 수가 없었고 8mm이후에서 신호가 증가하는 모습을 볼 수 있다. 이는 매연 입자의 성장이나 입자군의 크기의 변화가 8mm 이상에서 크게 변화한다고 생각할 수 있다. 그리고 매연의 부피 분율이 변화하지 않는 영역 ($y > 20\text{mm}$)에서도 서서히 산란 신호의 크기가 커짐을 알 수 있다. 이는 초기에는 작은 매연 입자의 생성이 많고 표면 성장이 일어나는 온도 조건($>1300\text{K}$)이 형성되어 있어서 입자의 성장과 작은 입자군의 형성이 활발히 일어나기 때문에 급격한 신호의 증가를 볼 수 있지만 그 이후에는 입자군 사이의 접합에 의한 입자군의 성장(cluster-cluster aggregation)만이 존재하기 때문에 산란 신호의 증가율이 감소함을 볼 수 있다. 이는 포집 위치에 따른 TEM사진을 보면 더 확실히 알 수 있다. Fig. 4의 TEM 사진은 매연 입자의 포집 위치에 따른 형상학적인 변화를 보여준다. Yellow flame이 처음 보이기 시작하는 $y=2.5\text{mm}$ 에서는 평균 입경이 3-5nm 정도의 singlet 형태의 전구입자(precursor particle)가 보이기 시작하고, 높이가 증가함에 따라 매연 입자의 성장과 입자군(aggregate)의 성장의 모습을 볼 수 있다. 그리고 25mm 지점 이상에서는 입자군의 크기나 형상학적인 변화가 작아진다는 것을 확인 할 수 있다.

광학적 측정과 TEM사진에서 알 수 있듯이 IDF에서의 매연의 전개 특성은 화염면에 의한 고온 영역의 길이와 밀접한 관계가 있음을 알

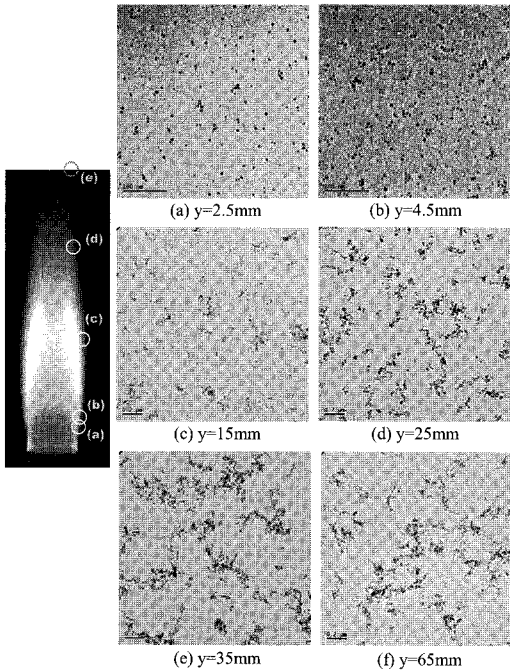


Fig. 4 TEM photographs of incipient particle and aggregates captured on carbon grid sampled from soot maximum line in ethene IDF ($X_{C_{2H_4}}=1.0$, $v_{exit}=6.9\text{cm/sec}$)

수 있다. 따라서 전구입자의 전개과정에서 나타난 물리적 특징은 화염길이에 의한 고온 영역에서의 체제시간에 따라 변화하고, 이런 고온 영역에서도 초기의 입경변화가 거의 없고 수밀도

가 증가하는 부분($2.5\text{mm} < y < 4.5\text{mm}$)과 표면성장에 의해 매연의 입경이 변화하는 두 부분으로 나눌 수 있음을 알 수 있다.

3.2. 전구 입자의 생성과 탄소화 과정

연료에 희석을 한 경우($X_{C_{2H_4}}=0.4$)와 하지 않은 경우($X_{C_{2H_4}}=1.0$)에 대해 yellow 화염이 처음 보이기 시작하는 위치에서 열영동 포집하여 초기 매연입자의 구조를 살펴보았다. 연료의 열분해에 의해 형성된 가스상의 화학종의 성장에 의해 큰 PAH를 형성하고 이런 PAH는 액체(liquid-like) 형태의 물질을 형성한다[9, 21]. Liquid-like 물질은 불규칙적인 경계를 가지고 무결정 형태 입자를 일컫는 말[9, 10, 12]로써 Fig. 5에서 확연히 나타난다(e-3). 이런 무결정의 물질은 화염 근처에서 결정 구조를 가지게 되어 주위와 확연히 다른 경계를 형성하게 된다. Fig. 5-(e-1)에서의 전구 입자(precursor particle)를 보면 규칙적인 층상 구조 (1)를 볼 수가 있고 그 경계를 무결정의 구조(2)가 덮고 있음을 볼 수 있다. 그리고 결정 구조를 이루지 못한 입자(3)와 같이 존재함을 한 눈에 볼 수 있다. 이 지점에서는 입자의 충돌에 의한 coagulation 과정에 의해 여러 입자의 coalescence의 모습(d-4) 또한 볼 수 있다. 이 과정에서도 주변에 liquid-like형태의 growth material로 덮여있고 무결정의 growth material은 초기의 무결정의 입자(3)와 동일한 모습을 보인다. 이런 liquid-like형태의 growth material은

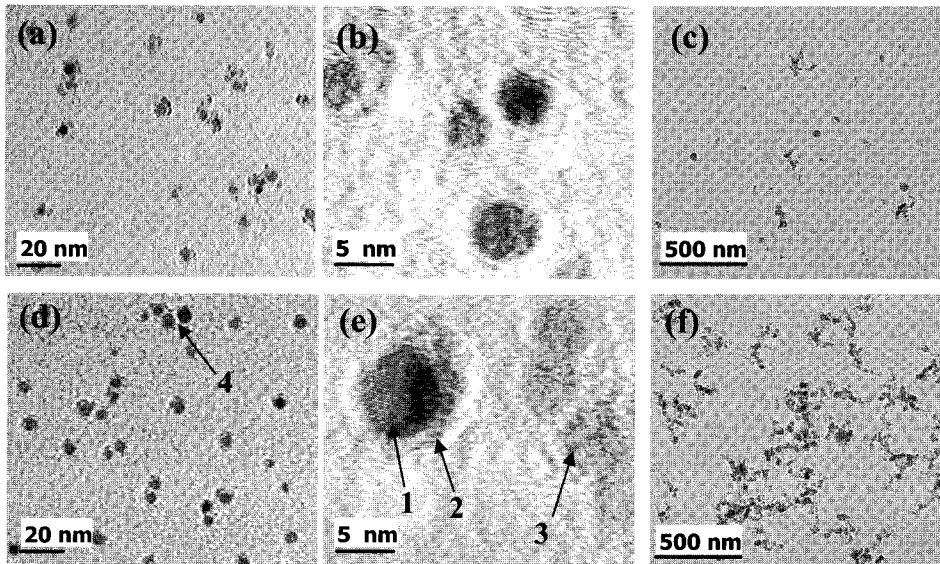


Fig. 5 TEM images of incipient and carbonaceous particles captured on carbon grid sampled from $X_{C_{2H_4}}=1.0, 0.4$ IDFs; Sampling conditions are (a, b) $y=4.0\text{mm}$, (c) down stream, $H_f=28\text{mm}$ in $X_{C_{2H_4}}=0.4$; and (d, e) $y=2.5\text{mm}$, (f) down stream, $H_f=18.1\text{mm}$ in $X_{C_{2H_4}}=1.0$

이후의 고온영역을 거치면서 (c)와 (f)와 같은 모습으로 성장함을 볼 수 있다. 앞의 PAH LIF 결과에서 설명한 것처럼 매연의 주위에 growth species를 생성하는 PAH들이 화염의 후단까지 충분히 있기 때문에 매연의 부피 분율의 증가는 전구 입자(precursor particle)의 표면적과 carbonization rate에 따라 결정될 수 있음을 알 수가 있다. 화염의 길이를 증가시키기에 따라, 즉 고온 영역에서의 체제시간을 증가시키기에 따라 화염 후단에서 매연을 포집하여 원소 분석기를 이용하여 C/H ratio를 측정하였다. 본 연구에 사용된 화염은 부력에 의해 지배되는 영역의 화염이다 부력에 의해 지배되는 화염의 축 방향 속도는 일정한 가속도를 가진다고 잘 알려져 있기 때문에 화염 길이에 해당하는 체제시간을 다음과 같은 식을 통하여 계산될 수 있다.

$$t = \frac{1}{a} [(2aH_f + v_{exit}^2)^{1/2} - v_{exit}] \quad (1)$$

여기서 H_f 는 화염 길이, a 는 가속도로 32.1m/sec^2 [22]를 사용하였다. v_{exit} 는 버너의 출구에서의 평균속도이다.

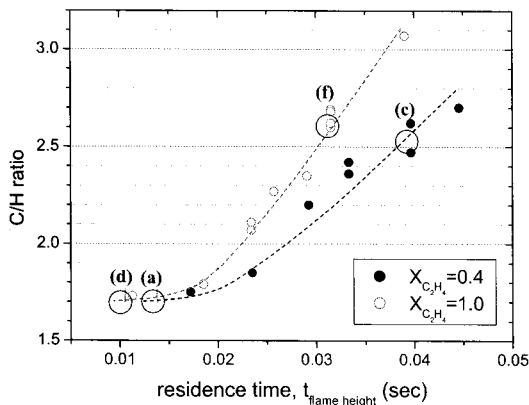


Fig. 6 The variation of C/H ratio according to residence time calculated from flame height. * the condition of (a), (c), (d) and (f) are coincident with TEM photographs from fig. 4

Fig. 6은 고온 영역에서의 체제시간에 따른 C/H ratio의 변화를 나타내었다. 고온 영역에서의 체제시간이 증가함에 따라 C/H ratio가 증가하는 모습을 보이고 있다. 이는 NDF에서의 LMMS(Laser Microprobe Mass Spectroscopy)을 이용한 결과[12]에서 또한 같은 경향을 보인다. 그러나 IDF에서는 NDF에서의 급격한 변화의 과정이 아니라 C/H ratio의 변화율이 작음을 알 수 있다. $X_{C_2H_4}=1.0$ 일 때, C/H의 변화를 보면 초기에는 비교적 변화가 크지 않다가 체제시간이 20ms 근처에서 일정한 증가율을 보이고 있다. 이는 앞의 TEM 사진과 광학적 측정에서 언급했듯이 생성 초기에는 표면성장에 의한 입경의 증

가 보다는 PAH의 갑작스런 응고에 의해 liquid-like 물질의 생성과 그로부터의 내부의 결정화가 주로 일어나는 과정이 지배적이므로 C/H비가 거의 변화하지 않는 부분이 존재한다. 이 부분에서의 C/H비($=1.73 \pm 0.05$)는 회석율에 따라 변하지 않고 매연의 생성 초기의 물질을 예측하는 중요한 단서가 될 수 있다. 그 이후 입자 표면에서의 growth material의 부착과 탄소화 과정(carbonization process)을 통한 표면성장이 지배하는 구간에서는 C/H비가 증가함을 확인할 수 있다. 이 부분에서는 회석율에 따라 기울기의 차이를 보이고 이는 매연이 전개하는 구간에서의 온도에 따른 탄소화의 차이에 기인한다고 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 초기 매연 입자의 생성과 성장 과정을 면밀히 관찰하기 위하여 광학적 측정과 고배율의 TEM 그리고 매연 입자의 성분분석을 수행하였다. 그 결과 생성 초기에는 결정화된 입자와 무결정의 liquid-like물질들이 혼재해 있으며 이 과정에서는 매연의 성분(C/H비)이 크게 변화하지 않았다. 이 부분에서 초기 매연 입자의 C/H비는 1.73으로 많은 수소를 포함하고 있으며 이 값은 초기 매연 입자의 생성을 유발하는 PAH를 유추하는데 단서를 제공한다. 그리고 결정화 입자의 구조는 층상 형태를 가지고 있어서 일반적인 매연의 흑연화 구조와는 다른 모습을 관찰하였다. 그리고 표면성장에 의한 매연 입자의 입경의 증가가 일어나는 부분에서는 지속적인 성장 물질의 부착과 수소의 탈착에 의해 C/H비가 비교적 일정한 율로 증가하고, 연료의 회석에 의해 증가율이 감소하며, 이는 매연이 이동하는 경로에서의 온도의 저하에 의한 것으로 설명할 수 있다.

후 기

본 연구는 한국과학기술원의 연소기술 연구센터(CERC)사업에 의해 지원되었고 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] I. M. Kennedy, 'Models of soot formation and oxidation', Prog. Energy Combust. Sci. 23, 1997, 95-132
- [2] B. S. Haynes and H. Gg. Wagner, Prog. Energy Combust. Sci. 7, 1981, 229-273

- [3] A. V. Krestinin, 'Detail modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis', *Combust. Flame* 121, 2000, 513-524
- [4] J. Lahaye and G. Prado, 'Nucleation and growth of carbon black particles during thermal decomposition of benzene', *Carbon* 12: 27-35
- [5] S. C. Graham, 'The collisional growth of soot particles at high temperatures', *Proc. Comb. Inst.* 16, 1990, 663-669
- [6] A. D'alessio, G. Gambi, P. Minutolo and S. Russo, 'Optical characterization of rich pre-mixed CH₄/O₂ flames across the soot formation threshold', *Proc. Comb. Inst.* 25, 1994, 645-651
- [7] S. H. Shim and H. D. Shin, 'Transient Morphology of deposits on SIC fibers in Propane/Air laminar diffusion flames', *Combust. Flame* 131, 2002, 210-218
- [8] R. A. Dobbins, R. A. Fletcher and W. Lu, 'Laser microprobe analysis of soot precursor particles and carbonaceous soot', *Combust. Flame* 100, 1995, 301-309
- [9] R. A. Dobbins and H. Subramaniasivam, 'Soot precursor particles in flames', *Soot formation in combustion*, H. Bockhorn, Springer-Verlag, 1994, 290-301
- [10] R. L. Vander Wal, 'Soot precursor material: visualization via simultaneous LIF-LII and characterization via TEM', *Proc. Comb. Inst.* 26, 1996, 2269-2275
- [11] R. A. Dobbins, G. J. Govatzidakis, W. Lu, A. F. Schwartzman and R. A. Fletcher, 'Carbonization rate of soot precursor particles', *Combust. Sci. and Tech.* 121, 1996, 103-121
- [12] R. A. Dobbins, R. A. Fletcher and H. C. Chang, 'The evolution of soot precursor in diffusion flames', *Combust. Flame* 115, 1998, 285-298
- [13] R. A. Dobbins, 'Soot inception temperature and carbonization rate of precursor particles', *Combust. Flame* 130, 2002, 204-214
- [14] C. M. Megaridis and R. A. Dobbins, *Combust. Sci. and Tech.* 71, 1990, 95-109
- [15] R. H. Munoz and T. T. Charalampopoulos, 'Evolution of compositional and structural properties of soot in premixed alkane flames', *Proc. Comb. Inst.* 27, 1998, 1471-1479
- [16] A. D'alessio, A. Di Lorenzo, F. Beretta and C. Venitozzi, 'Optical and chemical investigations on fuel-rich methane-oxygen premixed flames at atmospheric pressure', *Proc. Comb. Inst.* 14, 1973, 941-953
- [17] S. J. Harris and A. M. Weiner, 'Surface growth of particles in premixed ethylene/air flames', *Combust. Sci. and Tech.* 31, 1983, 155-167
- [18] L. G. Blevins, R. A. Fletcher, B. A. Benner, E. B. Steel, G.W. Mulholland, 'The existence of young soot in the exhaust of inverse diffusion flames', *Proc. Comb. Inst.* 29, 2002, 2325-2333
- [19] C. R. Kaplan and K. Kailasanath, 'Flow-field effects on soot formation in normal and inverse methane-air diffusion flames', *Combust. Flame* 124, 2001, 275-294
- [20] S. J. Hart, G. J. Hall, J. E. Kenny, 'A laser-induced fluorescence dual-fiber optic array detector applied to the rapid HPLC separation of polycyclic aromatic hydrocarbon', *Anal. Bioanal. Chem.* 372, 2002, 205-215
- [21] A. D'alessio, A. A'anna, P. Minutolo, L. A. Sgro and A. Violi, 'On the relevance of surface growth in soot formation in premixed flames', *Proc. Comb. Inst.* 28, 2000, 2547-2554
- [22] R. J. Santoro, T. T. Yen, J. J. Horvath, and H. G. Semerjian, 'The transport and growth of soot particles in laminar diffusion flames', *Combust. Sci. and Tech.* 53, 1987, 89-115