

氨/甲苯层流扩散火焰中碳烟形态及 纳观结构演变的实验研究

余荣浩¹, 徐义书¹, 张凯¹, 成晓北¹, 权燕红²

(1. 华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074;

2. 太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 太原 030024)

摘要: 芳香烃是汽、柴油的重要组成部分, 也是碳烟生成的重要前驱体。选取甲苯表征芳香烃类组分, 通过热泳取样、透射电子显微镜(TEM)观察及图像数据提取方法探究了氨/甲苯层流扩散火焰中碳烟形态、纳观结构的演变规律。结果表明, 掺氨降低了火焰上游温度, 延长了甲苯燃料裂解所需时间, 延缓了碳烟的成核、生长过程, 初级颗粒平均粒径减小。但同时, 掺氨提高了火焰峰值温度, 形成团聚颗粒所需的过程被缩短。掺氨比例达40%时, 峰值平均颗粒粒径减小9.87%。此外, 掺氨缩短了碳烟的微晶长度、增大了微晶曲率以及层间距, 纳观结构变得更加无序, 碳烟氧化的可能性增加。对比脂肪烃燃料, 甲苯火焰中的峰值平均颗粒粒径最大, 掺氨后降幅最低。每掺混1%氨气, 甲苯火焰中峰值颗粒粒径的降幅仅为0.2%~0.3%, 远低于正癸烷和正庚烷的0.6%和0.9%。芳香烃燃料形成多环芳烃(PAH)的路径更短, 碳烟生成倾向更大, 掺氨对于芳香烃火焰中碳烟生成的抑制作用小于脂肪烃燃料。

关键词: 甲苯; 氨; 层流扩散火焰; 碳烟; 结构演变

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8740(2025)02-0221-13

Soot Morphology and Nanostructure Evolution in Ammonia/Toluene Laminar Diffusion Flames

Yu Ronghao¹, Xu Yishu¹, Zhang Kai¹, Cheng Xiaobei¹, Quan Yanhong²

(1. School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Aromatic hydrocarbons are important components of gasoline and diesel fuel, as well as important precursors for soot formation. Toluene was selected to characterize the aromatic hydrocarbons, and the evolution of soot morphology and nanostructure in ammonia/toluene laminar diffusion flame was investigated by thermophoretic sampling, transmission electron microscope(TEM) observation and image data extraction methods. Results show that ammonia addition reduces upstream flame temperature, prolongs toluene cracking time, slows down soot nucleation and growth process, and reduces the average particle size. However, ammonia addition increases the peak flame temperature, and aggregate formation process is shortened. When the ammonia doping ratio

收稿日期: 2024-05-21.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52476116); 高技术船舶科研资助项目“奥托循环氨燃料发动机燃烧关键技术研究”; 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室开放课题资助项目(MINYSKL202303).

作者简介: 余荣浩(2000—), 男, 硕士研究生, 1127147224@qq.com.

通信作者: 徐义书, 男, 博士, 副教授, xuyishu@hust.edu.cn.

reaches 40%, peak average particle size decreases by only 9.87%. In addition, ammonia addition shortens fringe length, increases tortuosity and inter fringe spacing, indicates that nanostructure becomes more disordered and the possibility of soot oxidation increases. Compared with aliphatic hydrocarbons, peak average particle size in the flame of toluene is the largest, and the decrease is the lowest after ammonia addition. For every 1% of ammonia blended, peak particle size in the toluene flame decreases by only about 0.2% to 0.3%, which is lower than that of n-decane and n-heptane (0.6% and 0.9%). Aromatic fuels have a shorter path to form polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and a greater tendency to generate soot, and ammonia addition has a lesser inhibitory effect on soot formation in aromatic flames than in aliphatic fuels.

Keywords: toluene; ammonia; laminar diffusion flames; soot; structural evolution

碳氢燃料不完全燃烧时会产生碳烟这类固体颗粒物。在发动机中,碳烟的产生不仅会造成额外的热损失,降低热效率,同时也会在活塞等部位造成积碳,影响发动机运行。同时碳烟的排放对人体健康、大气环境均是有害的^[1-2]。有研究表明,大气中的碳烟颗粒是仅次于 CO₂ 的第二大促使全球变暖的物质^[3]。在降低碳排放、减小温室效应的全球背景下,氨燃料(NH₃)凭借其零碳、可再生的特性,受到研究者广泛关注^[4-9]。然而,由于氨燃料自身存在燃烧极限窄、点火能量高、火焰速度慢等特性,限制了它作为单一燃料的应用。目前研究中通常将氨与高活性碳氢燃料混合以提高其燃烧性能,同时兼顾碳减排的目标。在零碳富氢氨燃料的掺混研究中,氨对碳氢燃料燃烧转化、碳烟生成的影响也受到国内外学者的关注及研究。

近年来,氨对碳氢燃料燃烧转化中碳烟生成的影响研究正逐渐深入,初步探究了氨对甲烷、乙烯、正庚烷等脂肪烃组分不同火焰中的碳烟生成行为的影响。Montgomery 等^[10]对 CH₄/NH₃ 同轴扩散火焰进行了实验及模拟研究,分别使用色比高温测量法(color-ratio pyrometry)、质谱分析对碳烟体积分数(soot volume fraction, SVF)以及 C₂H₂、C₆H₆ 等气相组分进行测定。结果表明,掺氨能够有效抑制火焰中 C₂H₂ 和 C₆H₆ 的生成。当 NH₃ 掺混体积比达到或超过 20% 时,碳烟浓度会降低 90% 以上。Bennett 等^[11]研究了掺氨(掺氨比 0~25%)对乙烯对冲扩散火焰中碳烟生成行为的影响。通过平面激光诱导导光法(planar laser-induced incandescence, PLII)测量 SVF 发现,与参考火焰(25% N₂)相比,每添加 1% 的氨,SVF 就会降低 4%~6%。同时该研究中还发现,2~3 环多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH)浓度在该研究条件下几乎不变,更大 PAH 才表现出与 SVF 相同的趋势。而 Li 等^[12]同样研究了掺氨对乙烯火焰中 PAH 生成的影响,不同的是该研究在滞止-预混火焰

中进行。实验结果表明,随着 NH₃ 的添加,PAH 会受到强烈抑制。化学动力学分析表明,掺氨提高了火焰中的 H 自由基浓度,抑制了火焰中 C₄H₄ 和 C₃H₄-P 的形成,从而抑制了 PAH 生成。此外,掺氨也降低了火焰中的 C₂H₂ 浓度,抑制了脱氢加乙炔(H-abstraction-C₂H₂-addition, HACA)反应。Zaher 等^[13]研究了掺氨对乙烯同轴扩散火焰中碳烟生成的影响。结果表明,掺氨后乙烯火焰中形成的碳烟量以及初级颗粒的直径和数量显著减少。结合模拟结果,氨气通过抑制 CH、CH₂、CH₃ 自由基的浓度来减少 PAH 的形成,从而抑制碳烟的生成。Liu 等^[14]则进一步对 C₂H₄/NH₃ 同轴扩散火焰中的碳烟演变行为进行了研究。结果表明,碳烟生成的减少主要是由于 PAH 的形成和碳烟表面生长受到抑制,而并非促进了碳烟的氧化。而对于大分子碳氢燃料,Cheng 等^[15]研究了正庚烷/氨气同轴扩散火焰中碳烟及 PAH 的演变,同时使用了 OH-LIF 对火焰中 OH 自由基浓度进行测量。结果表明,NH₃ 掺混同样会对大分子碳氢燃料正庚烷火焰中的碳烟生成产生抑制,并且其抑制作用主要是由于对碳烟的成核以及表面生长产生了抑制作用,而不是增强了氧化反应。

除影响碳烟的体积分数外,掺氨还会影响生成碳烟的形态尺寸以及纳观结构,现有研究重点关注了掺氨对小分子碳氢燃料燃烧中碳烟形态及纳观结构影响。Li 等^[16]研究了 NH₃/H₂/N₂ 的添加对乙烯同轴扩散火焰中碳烟形态和纳观结构的影响。结果表明,3 种掺混氛围中,掺氨后生成的初级颗粒粒径最小,积聚颗粒数目也最少。对纳观结构的分析表明,掺氨火焰中的碳烟颗粒微晶长度更短、更弯曲,层间距也更大,表明纳观结构更无序,颗粒更容易被氧化。Liu 等^[17]同样研究了掺氨对于乙烯同轴扩散火焰中碳烟形态和纳观结构的影响,将氨气掺混比进一步提升至 50%。同时该研究中使用 Ar 作为平衡气,以避免稀释效应的影响。结果表明,随着 NH₃ 的加入,火焰高

度增加. 并且火焰温度在低于 3 cm 时降低, 而在高于 3 cm 时升高. 添加 NH_3 后, 初级颗粒的大小以及积聚颗粒中所含的初级颗粒的数量明显减少. 对碳烟颗粒纳米结构的研究表明, 掺氨导致了更长的微晶长度、更大的曲率以及更大的层间距. 而 Hua 等^[18]在未使用平衡气情况下, 研究了掺氨比为 0 ~ 40% 时, NH_3 对乙烯同轴扩散火焰中碳烟形态和纳观结构演变的影响. 结果表明, 在相同的碳流量条件下, NH_3 的加入对乙烯火焰高度的影响很小. 关于掺氨后碳烟形态以及纳观结构的变化与 Li 等^[16]结果一致. 此外, 在该研究中发现掺氨比为 40% 时火焰中出现了许多具有多个核-壳结构的颗粒. 目前, 关于掺氨对大分子碳氢燃料燃烧中碳烟形态及纳观结构影响的研究仍较少. Zhang 等^[19]研究了掺氨对于正庚烷同轴扩散火焰中碳烟形态及纳观结构影响, 发现与小分子碳氢燃料相似, 掺氨减小了平均初级颗粒粒径, 碳烟颗粒的微晶长度更短, 曲率以及层间距变得更大. Yan 等^[20]对正癸烷- H_2 - NH_3 同轴扩散火焰中碳烟形成特性进行了研究. 结果表明, 氨气和氢气的加入都会增加火焰高度并抑制碳烟的形成, 并且氨的抑制作用更为明显. 氨气的加入降低了火焰上游的温度, 延缓了碳烟成核. 纳观结构所表现的特性也与某些研究^[16,18-19]保持一致. 综上可知, 氨具有抑制碳氢燃料火焰中碳烟生成的潜力, 且其影响规律因碳氢组分分子结构的不同而有所差异, 但目前研究主要集中于小分子脂肪烃类碳氢燃料掺氨或少量大分子脂肪烃类碳氢燃料掺氨研究^[2,21-22]. 芳香烃是汽、柴油重要组成成分^[23-24], 其既是燃料燃烧反应机理的重要组成

部分, 也是碳烟生成的重要前驱体, 因此关于氨与芳香烃燃料燃烧过程中的碳烟生成演变行为及其与直链脂肪烃分子的异同的研究值得深入开展.

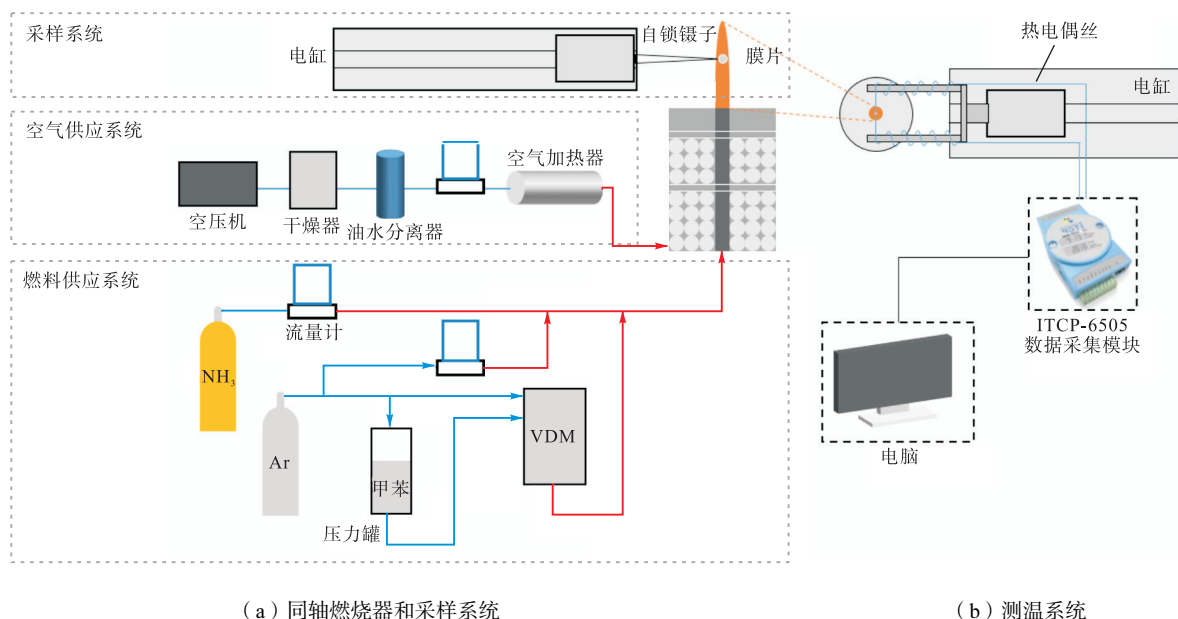
本文以甲苯作为典型的芳香烃燃料, 使用热泳采样结合 TEM 方法对氨/甲苯同轴扩散火焰中碳烟颗粒进行采样分析, 同时使用了热电偶快速插入法对火焰中轴线温度变化进行捕捉, 探究了掺氨对于甲苯燃烧过程中碳烟形态以及纳观结构的影响.

1 研究方法

1.1 燃烧器系统

本研究中所使用的实验系统包括同轴燃烧器、空气供应系统、燃料供应系统以及采样系统, 具体组成如图 1(a) 所示. 燃烧器由同轴的燃料管和空气管组成, 其中空气管中填充有金属泡沫和直径 5.0 mm 的玻璃珠以使空气流速均匀. 燃料管内径为 10.9 mm, 外径为 12.7 mm. 外围的空气环层直径为 90 mm. 燃料出口位置比空气高 2.0 mm. 空气供应系统由空压机、干燥器、油水分离器、空气流量计以及空气加热器组成. 本文研究中空气流量固定为 180 L/min, 充当氧化剂的同时也可屏蔽周围空气对火焰的干扰. 环境中空气经空压机压缩, 由干燥器、油水分离器净化后, 进入空气加热器中进行加热. 加热温度设定为 120 °C.

对于燃料供应系统, 主要目的是生成甲苯、氨和 Ar 的混合气体. 由于甲苯常温下为液态, 因此本文使用一台蒸汽发生器(vapor delivery module, VDM)对甲苯进行加热气化, 设置温度为 120 °C. 实验前甲苯



(a) 同轴燃烧器和采样系统

(b) 测温系统

图 1 同轴燃烧器、采样系统及测温系统

Fig.1 The burner and thermophoretic sampling system and temperature measurement system

储存在一个压力容器中, 实验中使用 Ar 加压使之进入 VDM 中进行气化. 实验中氩气也作为携带气, 与甲苯一同进入 VDM, 将气化后的的甲苯带出. 同时携带气 Ar 还可以一定程度上减小甲苯分压, 使甲苯更容易气化. 最后 Ar 还将作为混合燃料组成的平衡气, 在不同掺氨比例时通过调节平衡气流量维持燃料总流量一定, 以消除稀释效应的影响. 氨气以及平衡

气 Ar 流量通过 Bronkhorst 质量流量计进行控制, 精度为 0.5%. 需要提及的是, 为防止甲苯在进入燃烧器燃烧前发生冷凝, 所有燃料管路均缠绕有加热带, 维持温度在 120 °C 左右. 实验中不同工况对应燃料流设置如表 1 所示. 实验中, 保持了碳流量一定. 设置 A00 ~ A40 共 5 个工况, 分别代表燃料流中氨气的摩尔占比为 0 ~ 40%, 即本文研究中掺氨比为 0 ~ 40%.

表 1 实验工况设置

Tab.1 Experimental conditions

工况	摩尔分数/%				甲苯流量 (273 K, 0.1 MPa) / (g · min ⁻¹)	流量 (273 K, 0.1 MPa) / (mL · min ⁻¹)		
	甲苯	NH ₃	携带气 (Ar)	平衡气 (Ar)		NH ₃	携带气 (Ar)	平衡气 (Ar)
A00	15	0	37.5	47.5	0.132	0	80	101.4
A10	15	10	37.5	37.5	0.132	21.4	80	80.0
A20	15	20	37.5	27.5	0.132	42.7	80	58.7
A30	15	30	37.5	17.5	0.132	64.0	80	37.4
A40	15	40	37.5	7.5	0.132	85.4	80	16.0

1.2 热电偶测温

采用热电偶快速插入法对火焰轴向温度进行测量, 测温系统如图 1(b) 所示. 热电偶丝选用无涂层的焊接 R 型热电偶 (Pt/13% Rh-Pt, Omega 公司 P13R-003). 该热电偶丝中间布置有一个测温节点, 通过将节点放置于火焰轴线不同高度进行测温. 热电偶线节点和线的直径分别为 180 μm 和 75 μm.

实验时将热电偶丝缠绕在 U 型支架上, 并安装于齿形带轴上, 使用电缸驱动 U 型支架, 使热电偶丝在火焰测温点停留 2 s. 使用数据采集模块 ITCP-6505 将热电偶丝采集的电信号转化为数字信号, 通过网线将数据传输到终端, 进行数据记录, 温度采集频率为 100 Hz. 每个位置重复测量至少 5 次以减少误差. 需要提出的是, 由于碳烟沉积以及辐射热损失, 实验测量所得温度通常低于实际温度^[25]. 但测温误差不影响掺氨对甲苯火焰轴线温度变化的相对规律.

1.3 热泳采样

使用热泳采样法对火焰不同高度处的碳烟颗粒进行采样, 并用 TEM 对采集到的碳烟样品进行观测. 实验中通过直径为 3 mm 的 230 目超薄碳支持膜 (中镜科仪) 对火焰中碳烟颗粒进行采集. 碳支持膜由高精度自锁镊子夹持, 并安装在一个齿形带轴 (Festo 公司生产) 上, 由电缸 (EMMS-AS-...-xM) 驱动. 实验中, 电缸放置于一个高度可调的不锈钢支架上, 通过调节支架高度以及齿形带轴的位置使膜片位于火焰不同高度处的中心轴向位置, 设置停留时间为 10 ms.

使用加速电压为 200 kV 透射电子显微镜 (TEM, 日本电子株式会社 JEM2100) 对样品进行观测. 为得

到碳烟微观以及纳观结构, 使用放大倍率为 20 000 倍和 200 000 倍分别对碳烟进行拍摄, 分别得到尺度为 200 nm 和 20 nm 碳烟颗粒图片. 同时, 为保证后续统计样本的充足性, 低倍率下至少拍摄 30 张图片, 高倍率至少拍摄 10 张图片.

1.4 图像数据提取

后续图像数据提取工作通过 Image pro 专业软件和本课题组开发的 soot fringe 代码进行, 分别完成对低倍 TEM 和高倍 TEM 图片处理, 得到碳烟的初级颗粒粒径 d_p 、每个积聚颗粒包含初级颗粒数 N_p 和积聚颗粒投影面积 A_a 等微观参数, 以及微晶长度 L_f 、微晶曲率 T_f 和层间距 d 等纳观参数. 微晶长度、微晶曲率以及层间距同样是表征碳烟纳观结构的重要参数, 微晶长度越大, 说明微晶连续性越高, 一定程度上代表颗粒结构越有序, 石墨化程度越高; 微晶曲率越小, 说明微晶形状越趋于直线, 排列越有序, 石墨化程度越高; 而层间距越小, 表示碳层排列愈加紧密, 结构越有序.

对于初级颗粒粒径 d_p 以及积聚颗粒的投影面积 A_a , 可直接通过 Image pro 专业软件测量得到. 其他微观参数需要通过公式进行计算得到.

根据 Megaridis 等人研究, 每个积聚颗粒包含初级颗粒数 N_p 可通过公式 (1) 计算得到^[26]:

$$N_{p,j} = \left(\frac{A_{a,j}}{A_{p,j}} \right)^{1.09} \quad (1)$$

式中: $N_{p,j}$ 代表第 j 个积聚颗粒包含的初级颗粒数; $A_{a,j}$ 代表第 j 个积聚颗粒投影面积; $A_{p,j}$ 代表第 j 个积聚颗粒中初级颗粒的平均投影面积.

$A_{p,j}$ 可通过公式 (2) 计算得到:

$$A_{p,j} = \frac{\pi}{4} (d_{p,j})^2 \quad (2)$$

其中 $d_{p,j}$ 代表第 j 个积聚颗粒中初级颗粒的平均粒径。

对于高倍下 TEM 图片处理,使用本课题组开发的 soot fringe 完成,该方法已在众多研究中得到验证^[15,17],能够得到微晶长度、微晶曲率以及层间距等纳观层面数据。微晶长度定义为单独一条微晶条纹的几何长度,其表征的通常是碳烟颗粒中分子结合连续性程度。微晶曲率定义为微晶长度与微晶条纹两端点距离之比。微晶层间距定义为两个相邻微晶的垂直距离,其大小与碳烟颗粒内部的紧密或疏松程度有关。在数据处理过程中各参数表现形式如图 2 所示。

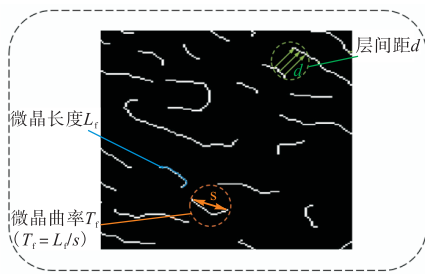


图 2 微晶长度、曲率以及层间距定义

Fig.2 Definition of fringe length, tortuosity, and inter fringe spacing

2 结果与讨论

2.1 掺氨对火焰形态和温度的影响

研究过程中同时使用了相机对火焰形态进行拍摄,并对火焰高度进行了测量,并取 3 次测量结果的平均值作为该工况下的火焰高度。不同工况下,火焰可见光图像如图 3 所示。各个工况下的可视化火焰高度分别为 5.683 ± 0.220 cm (A00), 6.079 ± 0.114 cm (A10), 6.203 ± 0.155 (A20), 6.403 ± 0.143 cm (A30), 7.010 ± 0.141 cm (A40)。显然,掺氨后火焰高度增加,并且随着掺氨比例增加呈单调递增趋势。由于甲苯流量保持不变,掺氨后将会导致当量比增加,从而需要更多的氧气参与反应,这可能是导致火焰高度增大的原因^[14-15,27]。另外值得一提的是,甲苯火焰将会发生浮起现象,即火焰起始位置远离燃烧器出口,掺氨后该现象加剧。这可能与甲苯、氨的燃烧特性较差有关,在 Liu 等^[17]研究中也报道了该现象的产生。

同时,由于甲苯为芳香烃燃料,成烟倾向大,A00 ~ A40 火焰均呈现冒烟现象。进一步增大掺氨比

例将会导致火焰浮起现象加剧,火焰不稳定,乃至熄灭。因此本文的掺氨比最大设置为 40%。从火焰的发光现象可知,从上游至下游各工况下火焰均可以分为蓝色区域、淡黄色区域、明黄色区域、淡黄色区域以及最后的红色区域。蓝色区域通常被认为是燃料热解区域^[28]。燃料裂解形成小分子碳烟前驱体,通过化学反应生成 PAH,进一步生长形成更大的 PAH。淡黄色区域认为是碳烟成核、生长区域。往火焰下游进一步移动,碳烟完全成熟,大量聚集,辐射出强烈的明黄色光。再往下游移动,碳烟氧化开始占据主导地位。碳烟逐渐减少,火焰又呈现淡黄色。在靠近火焰尖端位置,火焰锋面缩小,由于碳烟生成过多无法被完全氧化,大量碳烟颗粒溢出火焰,导致火焰呈现红色。在甲苯火焰中,蓝色区域与淡黄色区域基本重叠,且所占区域极小,这是甲苯成烟倾向大、成烟迅速的表现。由于成核迅速,导致代表燃料裂解区域的蓝色发光区域迅速被代表碳烟的淡黄色光掩盖,并且代表碳烟聚集的明黄色区域占据了火焰的主要部分。

掺氨后,蓝色、淡黄色发光区域逐渐分离,两者所占区域高度均逐渐增大。其中,淡黄色区域掺氨后所占区域增大更为明显,同时发生部位出现滞后。这表明,氨气有效地延长了燃料裂解所需时间,推迟了碳烟的成核、生长过程。但与整体火焰相比,掺氨后蓝色、淡黄色区域所占高度仍然较小,不到十分之一。这在一定程度上表明,掺氨对于甲苯碳烟生成的抑制作用有限。

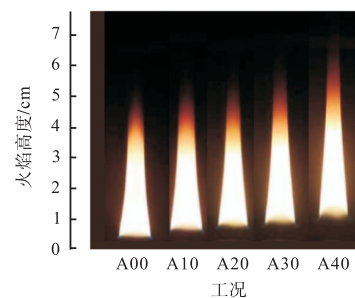


图 3 不同工况火焰图像比较

Fig.3 Comparison of flame images for different conditions

温度对于化学反应速率有着重要影响,因此本文使用热电偶快速插入法对 A00、A20、A40 火焰轴向温度进行了测量,结果如图 4 所示。3 种工况火焰中轴线温度均呈现相同的变化趋势,即随高度增加温度先快速增加,然后趋于稳定,最终逐渐减小。火焰温度随高度快速增大,这是燃料燃烧放热导致。经过一段快速升温历程,升温逐渐变缓趋于稳定,这是由于碳烟生成逐渐增多导致燃烧放热与碳烟辐射热损失

两者相竞争. 在距燃烧器高度 H_{AB} (height above burner) 大于 40 mm 时, 碳烟聚集直至溢出导致辐射进一步增强, 最终使火焰下游温度逐渐降低.

对比 3 种火焰不同高度下温度, 发现掺氨后火焰上游温度降低. 这是由于氨热解将会吸热, 导致温度降低. 同时氨的比热容大约是氮气的 4 倍, 产生热效应将会进一步降低火焰温度^[15,18]. 火焰上游温度降低有利于抑制碳烟的成核以及生成, 这与上文发现的火焰淡黄色发光区域变长是一致的. 尽管上游位置温度降低, 但氮气的加入整体上增大了燃料总热值, 所以火焰峰值温度随氨气增加是增大的. 3 种火焰峰值温度分别为 1 222.5 K、1 275.5 K 和 1 307.6 K.

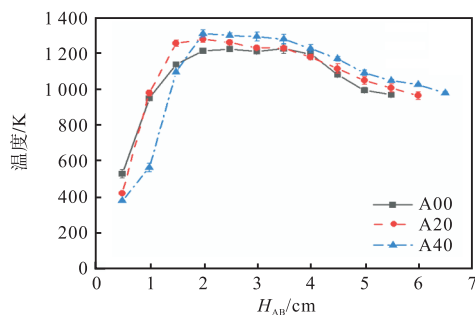


图 4 不同掺氨比例时火焰轴线温度变化

Fig.4 Flame axis temperature changes at different ammonia doping ratios

2.2 碳烟形态演变及初级颗粒粒径分析

由于液体燃料燃烧形成的火焰的稳定性较差, 在火焰尖端波动现象更为明显, 对尖端采样较为困难. 同时尖端部位存在碳烟溢出出现象, 取样所得样品过浓, 碳烟极易掉落, 保存不宜, TEM 拍摄结果也不理想. 因此对于趋近尖端的部位不予取样. 本文仅对 A00 的 1~4 cm、A20 的 1~5 cm 和 A40 的 1~5 cm 高度进行了热泳取样, 其中 A40 火焰 1 cm 处未采集到碳烟.

3 种工况火焰不同高度的 TEM 拍摄图像 (20 000 倍) 结果如图 5 所示. 从火焰上游至下游碳烟表现出成核、生长、凝结、团聚、氧化等演变过程. 甲苯火焰由于成核迅速, 碳烟在 1 cm 处就处于接近成熟的状态, 无法较为清楚地表现出碳烟各阶段的结构特点, 因此以 A20 火焰为例进行碳烟形态演变分析. 在火焰高度为 1 cm 时, 碳烟仍处于初级阶段, 碳烟颗粒较小, 且形状不规则, 边界也不够清晰. 2 cm 高度时, 碳烟颗粒逐渐生长变大, 形状也逐渐变得规则. 同时发生了碰撞凝结, 碳烟颗粒整体表现为直链状. 进一步增大火焰高度至 3 cm, 此时碳烟颗粒表现出明显的团聚现象. 碳烟间的碰撞加剧, 碳烟支链增多. 同时此阶段火焰温度升高, 碳烟氧化得到增强, 颗粒粒

径开始减小. 4 cm 时, 碳烟颗粒粒径进一步减小. 碳烟团聚现象更加明显, 整体结构表现为网络状. 在靠近火焰尖端位置 (5 cm), 由于较小碳烟颗粒逐渐被氧化, 而大碳烟颗粒氧化较为困难, 所以此时颗粒粒径表现出两个极端分布.

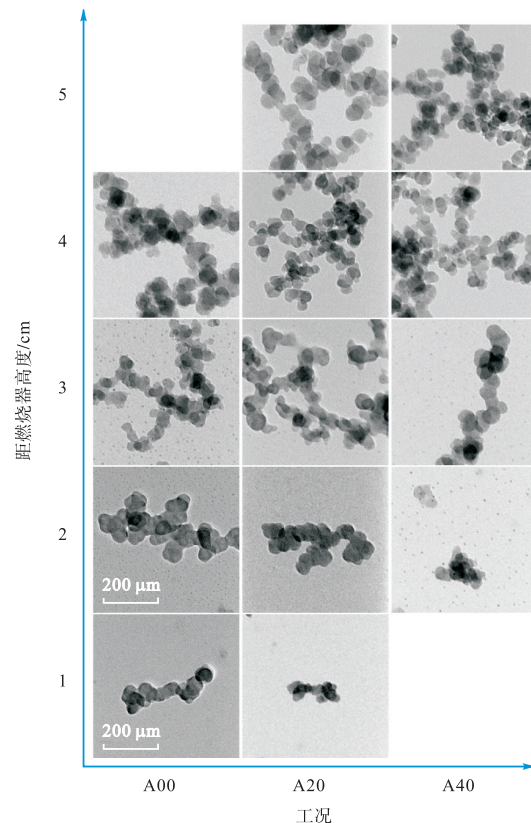
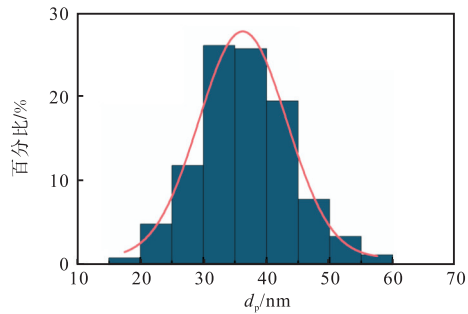


图 5 3 种工况火焰不同高度的 TEM 拍摄图像 (20 000 倍)
Fig.5 TEM images of three flames at different heights (20 000 倍)

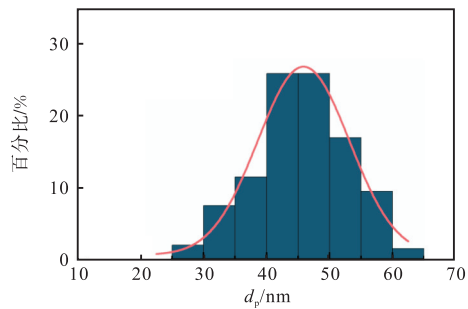
对比掺氨前后碳烟形态变化, 在较低火焰高度 (1~3 cm), 掺氨后碳烟颗粒减少尤为明显. 同时, 对比甲苯火焰, 掺氨后成核过程明显发生滞后, 这可能与掺氨带来的热效应所导致火焰上游温度降低有关. 甲苯火焰在 1 cm 高度处已经出现了直链状的小聚集碳烟颗粒, 而掺 20% 氨后, 同高度下碳烟仍处于初级阶段, 碳烟颗粒较小, 且形状不规则, 边缘不够清晰. 表明掺氨有效延缓了碳烟成核. 进一步增大掺氨比例至 40%, 在火焰 1 cm 高度处已经无法观察到碳烟颗粒. 直到 2 cm 高度处, 才开始形成初级碳烟颗粒. 3 cm 高度时碳烟颗粒才能表现出与甲苯火焰 1 cm 处碳烟颗粒相同的结构. 但对比团聚颗粒的出现, 掺氨后成熟团聚颗粒产生在 3~4 cm 火焰高度处, 而在甲苯火焰中却需要经过 1~3 cm 的演变过程. 尽管掺氨导致团聚颗粒在更高的火焰高度出现, 但形成团聚颗粒所需的过程却被缩短了. 这可能是

由于掺氨在不同区域会表现出不同效应, 这与火焰温度的变化是吻合的。

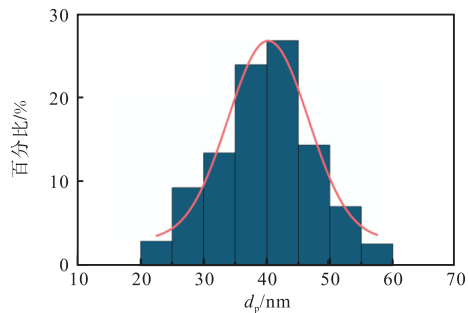
图 6 所示为甲苯火焰在各高度下的粒径分布直方图, 可以更直观地看出碳烟颗粒沿火焰高度的变化。可以看出, 粒径大小近似呈正态分布。随着高度增加, 初级颗粒粒径呈现先增加后减小的趋势。这符



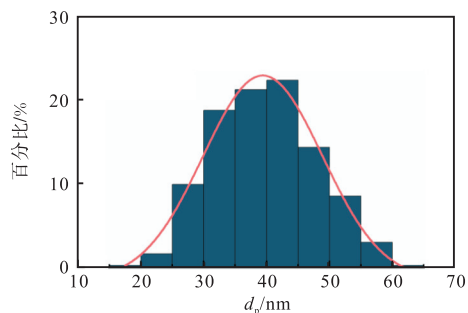
(a) $H_{AB} = 1 \text{ cm}$, $d_{p,\text{mean}} = 36.70 \text{ nm}$, 标准差为 7.37 nm



(b) $H_{AB} = 2 \text{ cm}$, $d_{p,\text{mean}} = 45.38 \text{ nm}$, 标准差为 7.30 nm



(c) $H_{AB} = 3 \text{ cm}$, $d_{p,\text{mean}} = 39.93 \text{ nm}$, 标准差为 7.91 nm



(d) $H_{AB} = 4 \text{ cm}$, $d_{p,\text{mean}} = 39.68 \text{ nm}$, 标准差为 8.07 nm

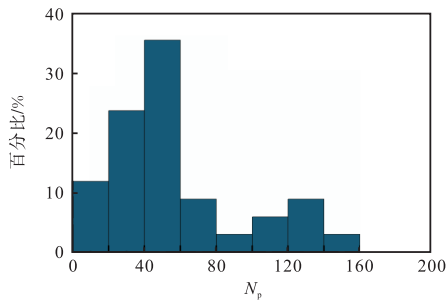
图 6 甲苯火焰各高度下的粒径分布直方图

Fig.6 Histogram of particle size distribution at each height of toluene flame

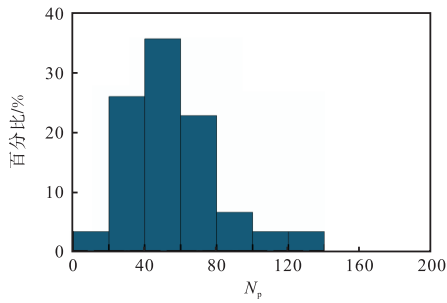
合碳烟成核、生长、氧化的演变趋势。在火焰 1 cm 到 2 cm 高度, 初级颗粒平均粒径增大, 这表明碳烟颗粒正处于生长阶段。3 cm 高度处颗粒平均粒径较 2 cm 处发生大幅降低, 这是由于碳烟氧化、破碎的结果。在更高高度, 由于小颗粒基本被氧化完全, 此时整体的平均粒径变化幅度不大。

结合聚集颗粒包含的初级颗粒数目进一步阐明碳烟形态演变规律, 如图 7 所示。在火焰上游 (1 cm), 积聚颗粒包含的初级颗粒数目基本分布在 20 ~ 60, 数目较少。这是由于碳烟仍处于成核阶段, 碳烟数目较少, 颗粒间的碰撞凝结不剧烈。继续往火焰下游移动, 碳烟生成逐渐增多, 碰撞加剧, N_p 分布逐渐往右移动。这表明, 积聚颗粒包含的初级颗粒数目逐渐增多。进一步增大火焰高度, N_p 分布逐渐变得均匀, 这是由于碳烟氧化、破碎开始发生作用, 使较大的积聚颗粒无法维持。由 $A_{a,\text{mean}}$ 值也可以看出这一点, 火焰高度由 1 cm 变化到 2 cm, $A_{a,\text{mean}}$ 由 $43\,049.14 \text{ nm}^2$ 大幅提高至 $64\,202.38 \text{ nm}^2$, 增幅达 49.14%。需要注意的是, 此阶段 N_p 变化不大。这表明, 该阶段中碳烟质量增长主要通过碳烟的表面生长进行, 这与图 7 所表现出的初级颗粒粒径增大现象一致。而在更高火焰位置 (2 ~ 3 cm), 积聚颗粒投影面积增幅逐渐变缓, 由 $64\,202.38 \text{ nm}^2$ 变为 $67\,339.81 \text{ nm}^2$, 增幅仅为 4.89%。但可以发现 $N_{p,\text{mean}}$ 反而大幅增加, 由 55.69 增加为 77.84。这是由于此阶段中碳烟聚集, 颗粒碰撞加剧, 导致碳烟颗粒凝结、团聚现象增强, 使 $N_{p,\text{mean}}$ 增大。但此阶段由于氧化作用的增强, 初级颗粒粒径减小, 导致积聚颗粒投影面积变化不大。而在火焰下游位置 (4 cm 高度处), 相比 3 cm 处, 积聚颗粒投影面积基本保持不变, 仅由 $67\,339.81 \text{ nm}^2$ 变为 $67\,611.64 \text{ nm}^2$, 变化幅度仅为 0.40%。且 N_p 也基本保持不变。这是碳烟氧化、破碎与碳烟生长、凝结相竞争的结果。

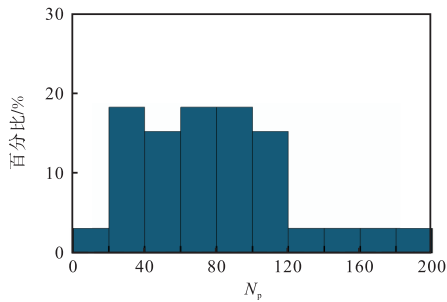
图 8 给出了掺氨后火焰在不同高度处颗粒平均粒径对比, 进一步探究掺氨对碳烟生成演变的影响。与纯甲苯火焰相似, 掺氨后火焰中颗粒粒径也均呈现先增大后减小的趋势。上文已经分析, 这是由于在火焰上游火焰碳烟处于成核和表面生长阶段, 碳烟颗粒增大。随着燃烧的进行, 颗粒开始进入以氧化为主的阶段, 粒径逐渐减小。不同于纯甲苯火焰的是, 掺氨达到 40% 时, 颗粒粒径峰值出现位置发生滞后, 由 2 cm 高度变为 3 cm。这表明掺氨有效地推迟了碳烟的成核、生长过程, 这与上文火焰形态的分析结果一致。进一步对比 3 种火焰中颗粒粒径变化, 最大平均粒径分别为 45.38 nm (A00)、43.45 nm (A20)、



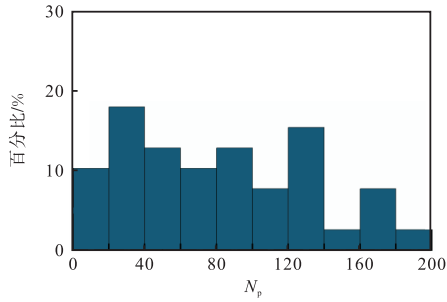
(a) $H_{AB} = 1 \text{ cm}, N_{p,\text{mean}} = 57.72, A_{a,\text{mean}} = 43\ 049.14 \text{ nm}^2$



(b) $H_{AB} = 2 \text{ cm}, N_{p,\text{mean}} = 55.69, A_{a,\text{mean}} = 64\ 202.38 \text{ nm}^2$



(c) $H_{AB} = 3 \text{ cm}, N_{p,\text{mean}} = 77.84, A_{a,\text{mean}} = 67\ 339.81 \text{ nm}^2$



(d) $H_{AB} = 4 \text{ cm}, N_{p,\text{mean}} = 79.78, A_{a,\text{mean}} = 67\ 611.64 \text{ nm}^2$

图 7 甲苯火焰各高度下积聚颗粒中包含基本颗粒数分布直方图

Fig.7 Histogram of the number of primary particles contained in the aggregate at each height of toluene flame

40.90 nm (A40). 掺氨后整体颗粒粒径减小, 掺氨比例为 40% 时, 峰值平均粒径减小幅度达 9.87%. 颗粒粒径的变化一定程度上代表碳烟的成核、表面生长速率的变化^[15-17,29]. 如引言部分所述, 通过 C-N 交互反应, 掺氨能够有效抑制碳氢燃料火焰中 C_2H_2 的生成, 从而抑制 HACA 反应, 而这对 PAH 的生成、生长

以及碳烟的表面生长均会产生抑制作用. 同时, 氨气的加入也会对扩散火焰中 H 自由基产生抑制^[12-13], 进一步抑制了碳烟的生长, 最终使颗粒峰值粒径减小. 需要提及的是, 碳烟的氧化反应也会影响颗粒粒径大小. 在以往研究中通常认为掺氨将会抑制碳烟氧化^[12-13,30], 而这不利于颗粒粒径的减小. 但掺氨对于芳香烃燃料火焰中碳烟生成的影响, 目前还没有研究进行报道, 因此仅通过颗粒粒径的变化无法准确确定掺氨对于碳烟氧化反应的影响. 掺氨对于芳香烃燃料火焰中碳烟颗粒各演变过程的影响仍需要进一步研究. 需要提及的是, 在 A20 火焰的 5 cm 处, 颗粒粒径出现异常上升. 这可能是由于在靠近尖端位置由于较小碳烟颗粒逐渐被氧化, 而大碳烟颗粒氧化较为困难, 所以导致平均颗粒粒径增大. 其他火焰未出现该现象的原因可能是采样高度不够导致.

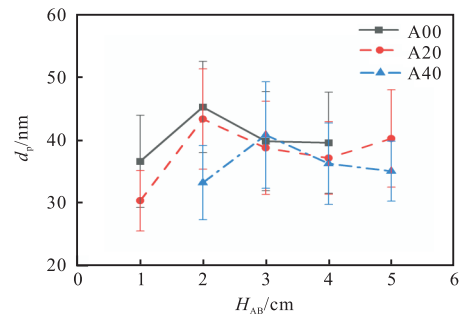


图 8 不同掺氨比火焰在不同高度处颗粒平均粒径对比
Fig.8 Comparison of average particle size at different heights for flames with different ammonia doping ratios

2.3 碳烟纳观结构分析

上文分析了掺氨对于碳烟颗粒整体形貌的影响, 而对于碳烟颗粒内部结构的作用也需要研究, 它与碳烟氧化特性息息相关^[31-33]. 使用 HRTEM 对火焰 A00 和 A20 碳烟内部结构进行拍摄, 放大倍数为 200 000 倍. 4 cm 高度为火焰近尖端位置, 碳烟已经成熟, 能够清楚表现出碳烟的纳观结构特性. 选取了 4 cm 高度处的 HRTEM 图片进行对比分析, 如图 9 所示. 可以看出, 两种火焰中碳烟颗粒均表现出典型的核-壳结构, 有研究表明, 颗粒内核是由大的多环芳烃聚集而成的, 而壳层则是通过加成乙炔等小分子化合物形成的有序石墨结构^[31]. 核-壳结构的出现意味着碳烟颗粒结构更加有序以及石墨化程度的增加, 这是碳烟颗粒成熟的体现. 另外, 笔者注意到掺氨后火焰碳烟颗粒的核-壳结构明显增多, 这代表碳烟颗粒结构更加松散, 更易被氧化, 这与以往研究结论一致^[14-16,18]. 上述现象表明, 掺氨能够促使成熟碳烟颗粒的核-壳结构增多, 石墨化程度降低, 从而增加颗粒内

部的反应位点,有利于碳烟颗粒的氧化.

图 10 所示为 A00 以及 A20 火焰的微晶长度、微晶曲率、层间距在不同高度下各自的统计数据分布曲线. 微晶长度主要分布在 0.2~2.0 nm 之间,同时呈现单峰分布,峰值主要位于 0.3~0.5 范围. 对于微晶曲率,数值主要集中在 1.0~1.6 之间,同样呈单峰分布. 并且 90% 以上微晶曲率位于 1.0~1.2 之间. 而层间距分布与微晶长度、微晶曲率有所不同,分布较为分散,主要集中于 0.2~0.6 之间.

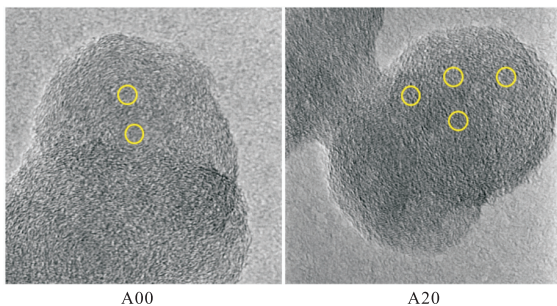


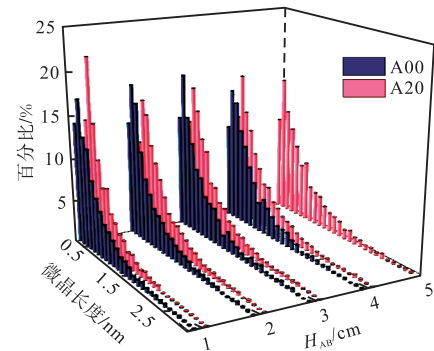
图 9 A00 和 A20 火焰在高度 4 cm 处的 HRTEM 图片

Fig.9 HRTEM images of A00 and A20 flames at height of 4 cm

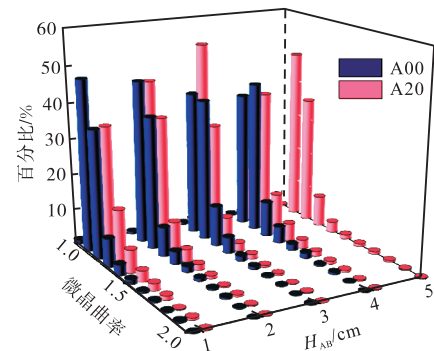
为更直观地体现各纳观参数随火焰高度的变化,给出了微晶长度、微晶曲率、层间距在各高度下的平均值对比,如图 11 所示. 随高度增加,微晶长度整体呈上升趋势. 这表明,随着燃烧进行,碳烟逐渐成熟,变得有序,石墨化程度逐渐增加,这符合碳烟演变规律. 但同时可以注意到,掺氨后,在火焰 2~4 cm 高度,微晶长度出现减小现象. 上文提到,碳烟的壳层是通过加成乙炔形成^[31]. 掺氨后微晶长度减小,一定程度上代表了掺氨对于碳烟 HACA 表面生长的抑制,从而使微晶增长受限. 而曲率的变化基本与微晶长度相反,这是由于曲率大小所代表的碳烟有序程度、石墨化程度与微晶长度基本相反. 而对于层间距,呈现先减小、再增大、再减小的变化趋势. 层间距开始减小是由于碳烟正处于生长阶段,碳烟石墨化程度逐渐增加. 经历一个增大过程可能是由于碳烟氧化发生作用导致. 最后在火焰下游,碳烟表面碳层逐渐被氧化完全,颗粒平均粒径减小,碳烟颗粒内部致密结构占比增加,导致层间距整体减小. 掺氨后,层间距整体增大,表明微晶结构更加松散,这与微晶长度、微晶曲率所表现出的结果是一致的.

进一步观察火焰在 4 cm 处的碳烟纳观参数变化,此处碳烟基本成熟,能够更加清楚表征掺氨后碳烟颗粒的变化. 同时,近尖端的碳烟颗粒特性与碳烟排放息息相关. 掺氨后,成熟碳烟颗粒的微晶长度更

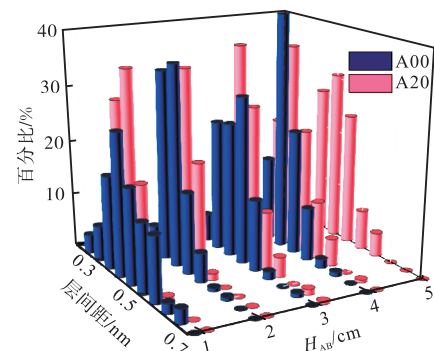
短、微晶曲率更大、层间距更大,这都是碳烟结构更加无序、松散,石墨化程度更低的表现,表明掺氨使碳烟颗粒客观上更易氧化,有利于减少碳烟排放,这与众多文献[14,16-18,29]结果一致.



(a) 微晶长度



(b) 微晶曲率



(c) 层间距

图 10 不同掺氨比火焰中不同高度微晶长度、微晶曲率、层间距分布情况

Fig.10 Distribution of fringe length, tortuosity, and inter fringe spacing at different heights in flames with different ammonia doping ratios

2.4 氨对芳香烃燃烧中碳烟生成的影响

根据 Du 等^[34]研究,火焰中添加剂所产生的效应主要分为 3 种:组分浓度及其碰撞频率降低导致的稀释效应;火焰温度变化而导致的热效应;添加剂参与化学反应而导致的直接化学效应. 并且, Liu 等^[35]研究表明,添加剂直接参与化学反应导致的火焰温度变

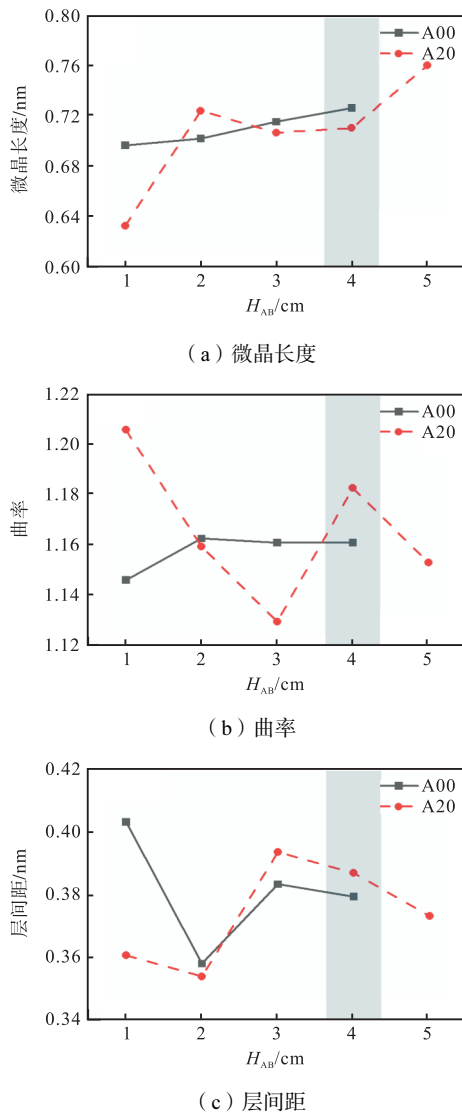


图 11 微晶长度、微晶曲率、层间距在不同掺氨比火焰中各高度下的平均值对比

Fig.11 Comparison of mean values of fringe length , tortuosity , and inter fringe spacing at various heights in flames with different ammonia doping ratios

化应被视为添加剂化学效应的一部分,而不是其热效应. 因此,火焰上游温度的降低,是由于掺氨所导致的热效应,而掺氨后火焰峰值温度的升高可以认为是氨气的化学作用导致. 掺氨通过热效应降低火焰上游温度,延长了燃料裂解所需时间,推迟了碳烟的成核、生长过程. 同时掺氨又将通过燃烧使火焰温度峰值升高,形成团聚颗粒所需的过程被缩短. 而这对于减少碳烟的生成是不利的. 但上文提到,掺氨所导致的化学效应远不止对温度的影响,它同样会对火焰中 H、OH 等自由基以及 C₂H₂、C₃H₃ 等含 C 中间产物造成影响,进而影响碳烟的演变. 根据实验结果可知,掺氨后碳烟颗粒粒径减小,同时纳观层面上微晶长度减小,一定程度上代表掺氨抑制了碳烟 HACA 表面

生长反应. 最终在热效应以及化学效应的综合影响下,成熟碳烟颗粒的氧化性增强. 需要指出的是,本文中尽管通过实验设计排除了稀释效应的影响,但在火焰中仍存在热效应以及化学效应的交互,可以通过实验设计进一步分离两种效应,或通过仿真分析对两者进行解耦.

以往研究中对于芳香烃燃料的研究较少. 同时作为燃料,芳香烃具有其结构的特殊性. 因此,为进一步阐明掺氨对芳香烃燃烧中碳烟生成的影响程度,对不同燃料掺氨后平均颗粒粒径峰值的变化情况进行对比,如图 12 所示. 由于不同研究中实验条件可能有所不同,因此首先对比了同种燃料乙烯在不同研究中的颗粒粒径情况,以尽可能排除燃料以外的影响. 由图 12(a)可知,对于纯乙烯火焰,Feng 等^[36]、Hua 等^[18]和 Liu 等^[17]得到的平均峰值粒径分别为 28.55 nm、30.25 nm 和 31.52 nm,数据波动率在 4% 左右. 因此,尽管实验条件可能有所不同,但可以认为纯燃料火焰中燃料是影响火焰中颗粒粒径的主要因素. 在此基础上,对比了不同纯燃料火焰中颗粒粒径的大小. 纯甲苯的平均峰值颗粒粒径最大,达到 45.38 nm. 而对于同碳数下的正庚烷,其平均最大颗

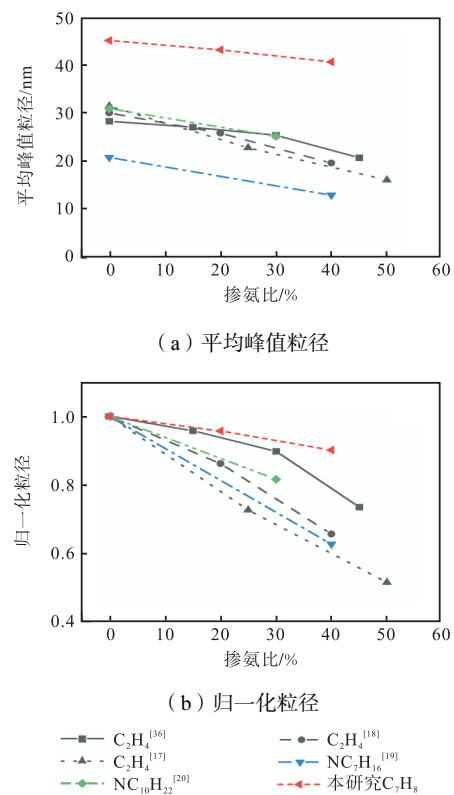


图 12 文献[17-20, 36]中不同燃料掺氨后平均峰值粒径大小及降幅对比

Fig.12 Comparison of mean peak partical size and decline of different fuels after ammonia addition in the literature^[17-20, 36]

粒粒径仅为 21.10 nm, 远低于纯甲苯火焰. 同时可以看到, 对于碳数更多的正癸烷, 它的峰值颗粒粒径达到 31.17 nm, 远大于含碳数更小的正庚烷, 却小于含碳数更小的甲苯燃料, 粒径大小与乙烯相似. 由上述讨论可知, 不同燃料火焰中碳烟粒径的大小与含碳数以及燃料结构息息相关. 对于不同燃料火焰中的颗粒粒径大小可归纳为芳香烃 > 烯烃 > 烷烃, 燃料不饱和度是影响火焰中颗粒粒径的关键, 且同种结构下含碳数越高, 颗粒粒径越大. 同时通过正癸烷与乙烯的比较, 可以认为燃料不饱和度的影响大于含碳数的影响. 进一步探究掺氨对于不同燃料的峰值颗粒粒径的影响幅度, 如图 12(b) 所示. 可以发现, 掺氨后甲苯火焰中颗粒粒径的降幅也是最小, 每掺混 1% 氨气降幅为 0.2% ~ 0.3%. 而正癸烷、正庚烷每掺混 1% 氨气降幅分别约为 0.6% 和 0.9%. 结果与不同纯燃料的峰值粒径大小对比是一致的, 可以认为掺氨的抑制作用会随着燃料本身的碳烟生成倾向增大而减弱.

针对上述发现的现象, 对其原因进行初步探讨. 首先对不同燃料碳烟粒径大小不同的原因进行分析. PAH 是碳烟生成过程中的重要前驱体, 它生成的快慢、多少将直接影响碳烟的生成. 由于甲苯为芳香烃类碳氢化合物, 它生成 PAH 所需时间较脂肪烃会大幅减小, 进一步碳烟生成也更为迅速, 这与实验中在较低火焰高度就观察到了碳烟团聚现象一致. PAH 沉积是碳烟生长的途径之一^[37-38], 而芳香烃燃料燃烧相比其他脂肪烃将会导致更高的 PAH 浓度, 从而可能使 PAH 沉积更剧烈, 导致更大的峰值颗粒粒径. 而对于含碳双键或三键的脂肪烃燃料, 由于它不饱和度更高, 也更容易生成 PAH. 含碳数的影响则更多体现在 PAH 的多少, 它具有更多的“有效 C 原子”. 最终导致不同结构、不同含碳数的碳氢燃料火焰中碳烟生成有所不同. 芳香烃兼具含碳数以及不饱和度, 因此它的碳烟生成倾向是最大的, 在本文中体现在它的峰值颗粒粒径最大.

进一步针对掺氨对于脂肪烃和芳香烃燃料抑制作用不同的原因进行了分析, 如图 13 所示. 掺氨对于芳香烃火焰中碳烟影响不如其他脂肪烃燃料, 可能是由于芳香烃可以直接通过裂解氧化生成 PAH, 从而避免了如直链脂肪烃类物质通常需要裂解为小分子、再通过加成形成 A1 这一过程, 减小了氨对小分子组分的影响. 但 PAH 的生长过程仍需要小分子碳氢化合物, 所以掺氨对于芳香烃火焰中碳烟生成影响仍是存在的, 只是减小了. 而对于脂肪烃燃料, 生成碳烟过程中它所需要经过的裂解更加复杂, 在这个过程中被影响的可能性增大. 因此掺氨对于芳香烃的

抑制作用不如一般的脂肪烃燃料. 而对于同种结构燃料, 在掺氨比例一定时, 燃料含碳数越大, 通往 PAH 的“有效 C 原子”数目越多, 而掺氨带来的 N 原子所能固定的 C 原子数有限, 最终导致掺氨所带来的抑制作用相对整体减弱. 相比脂肪烃燃料, 芳香烃缩短了形成 PAH 这一过程, 削弱了氨对 C_2H_2 、 C_3H_3 等小分子组分的影响, 直接导致氨的抑制作用减小. 同时芳香烃燃料由于自身较高的不饱和度以及含碳数所导致的碳烟生成倾向大也使氨的相对抑制作用减弱. 后续可以结合仿真对于掺氨对不同燃料碳烟生成的影响规律进行更深层次的分析.

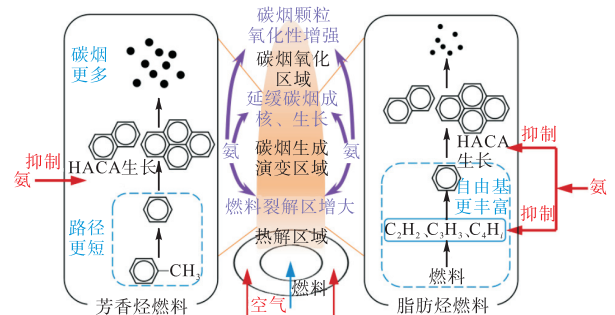


图 13 脂肪烃和芳香烃火焰中碳烟生成情况对比
Fig.13 Comparison of soot formation in aliphatic and aromatic hydrocarbon flames

3 结论

本文采用热泳取样-TEM 实验方法, 研究了掺氨对于甲苯同轴扩散火焰中碳烟形态和纳观结构的影响. 与纯甲苯火焰相比, 掺氨后火焰可视化高度增大, 火焰上游温度降低. 掺氨有效地延长了燃料裂解所需时间, 推迟了碳烟的成核、生长过程. 但同时, 掺氨提高了火焰峰值温度, 形成团聚颗粒所需的过程被缩短. 掺氨后, 甲苯火焰中初级颗粒粒径减小. 掺氨比例达 40% 时, 初级颗粒的峰值平均颗粒粒径减小 9.87%. 此外, 掺氨使甲苯火焰中碳烟颗粒的微晶长度更短、曲率更大、层间距更大, 这表明碳烟结构更加无序、松散, 石墨化程度更低, 碳烟颗粒的氧化性增强. 进一步对比脂肪烃燃料发现, 甲苯火焰中的峰值平均颗粒粒径最大, 掺氨后降幅最低. 每掺混 1% 氨气, 甲苯火焰中峰值颗粒粒径的降幅仅为 0.2% ~ 0.3%, 远低于正癸烷和正庚烷的 0.6% 和 0.9%. 相比脂肪烃燃料, 芳香烃缩短了形成 PAH 这一过程, 削弱了氨对 C_2H_2 、 C_3H_3 等小分子组分的影响. 同时, 芳香烃燃料自身碳烟生成倾向大也使氨的相对抑制作用减弱.

参考文献

- [1] Kennedy I M. The health effects of combustion-generated aerosols[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(2): 2757-2770.
- [2] Huang R-J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 2014, 514(7521): 218-222.
- [3] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols[J]. *Nature*, 2001, 409: 695-697.
- [4] Aziz M, Juangsa F B, Irhamna A R, et al. Ammonia utilization technology for thermal power generation: A review[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 111: 101365.
- [5] Cai T, Zhao D, Gutmark E. Overview of fundamental kinetic mechanisms and emission mitigation in ammonia combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458: 141391.
- [6] Li T, Duan Y, Wang Y, et al. Research progress of ammonia combustion toward low carbon energy[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 248: 107821.
- [7] Elbaz A M, Wang S, Guiberti T F, et al. Review on the recent advances on ammonia combustion from the fundamentals to the applications[J]. *Fuel Communications*, 2022, 10: 100053.
- [8] 周上坤, 杨文俊, 谭厚章, 等. 氨燃烧研究进展[J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(12): 4164-4181.
Zhou Shangkun, Yang Wenjun, Tan Houzhang, et al. Research progress of ammonia combustion[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(12): 4164-4181 (in Chinese).
- [9] 陈达南, 李军, 黄宏宇, 等. 氨燃烧及反应机理研究进展[J]. *化学通报*, 2020, 83(6): 508-515.
Chen Da'nan, Li Jun, Huang Hongyu, et al. Progress in ammonia combustion and reaction mechanism[J]. *Chemistry*, 2020, 83(6): 508-515 (in Chinese).
- [10] Montgomery M J, Kwon H, Dreyer J A H, et al. Effect of ammonia addition on suppressing soot formation in methane co-flow diffusion flames[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(2): 2497-2505.
- [11] Bennett A M, Liu P, Li Z, et al. Soot formation in laminar flames of ethylene/ammonia[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 220: 210-218.
- [12] Li Y, Zhang Y, Zhan R, et al. Effects of ammonia addition on PAH formation in laminar premixed ethylene flames based on laser-induced fluorescence measurement[J]. *Energy*, 2020, 213: 118868.
- [13] Zaher M H, Chu C, Dadsetan M, et al. Experimental and numerical investigation of soot growth and inception in an ammonia-ethylene flame[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2023, 39(1): 929-937.
- [14] Liu Y, Cheng X, Li Y, et al. Effects of ammonia addition on soot formation in ethylene laminar diffusion flames[J]. *Fuel*, 2021, 292: 120416.
- [15] Cheng X, Li Y, Xu Y, et al. Study of effects of ammonia addition on soot formation characteristics in n-heptane co-flow laminar diffusion flames[J]. *Combustion and Flame*, 2022, 235: 111683.
- [16] Li Q, Song C, Yan Z, et al. Effects of $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2$ addition on soot morphology and nanostructure in laminar co-flow ethylene diffusion flame[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(36): 16321-16334.
- [17] Liu Y, Xu Y, Zhang K, et al. Effects of ammonia addition on soot formation in ethylene laminar diffusion flames (Part 3): The morphology and nanostructure of soot particles[J]. *Fuel*, 2023, 332: 126082.
- [18] Hua Y, Xiang X, Qiu L, et al. Effect of ammonia addition on the morphology and nanostructure evolution of soot particles in ethylene co-flow diffusion flames[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 110: 101356.
- [19] Zhang K, Xu Y, Li Y, et al. Effects of ammonia on morphological characteristics and nanostructure of soot in the combustion of diesel surrogate fuels[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130645.
- [20] Yan Z, Zhu T, Xue X, et al. Effects of NH_3 and H_2 addition on morphology, nanostructure and oxidation of soot in n-decane diffusion flames[J]. *Fuel Processing Technology*, 2024, 253: 108003.
- [21] Chu H, Feng S, Hong R, et al. Effects of ammonia addition on soot formation in hydrocarbon fuels combustion: Challenges and prospects[J]. *Fuel*, 2024, 360: 130569.
- [22] Chen C, Liu D. Review of effects of zero-carbon fuel ammonia addition on soot formation in combustion[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 185: 113640.
- [23] Yuan W, Li Y, Dagaut P, et al. Investigation on the pyrolysis and oxidation of toluene over a wide range conditions (I): Flow reactor pyrolysis and jet stirred reactor oxidation[J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(1): 3-21.

- [24] Da Silva G, Chen C-C, Bozzelli J W. Toluene combustion: Reaction paths, thermochemical properties, and kinetic analysis for the methylphenyl radical + O₂ reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(35): 8663-8676.
- [25] Elias J, Faccinetto A, Batut S, et al. Thermocouple-based thermometry for laminar sooting flames: Implementation of a fast and simple methodology[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2023, 184: 107973.
- [26] Megaridis C M, Dobbins R A. Morphological description of flame-generated materials[J]. *Combustion Science and Technology*, 1990, 71(1-3): 95-109.
- [27] Yan Z, Yang Y, Li Q, et al. Study on effects of NH₃ and/or H₂ addition on the characteristics of soot formation and gas emissions in a laminar ethylene diffusion flame[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 242: 107633.
- [28] Michelsen H A. Probing soot formation, chemical and physical evolution, and oxidation: A review of in situ diagnostic techniques and needs[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(1): 717-735.
- [29] Wang L, Ren F, Cheng X, et al. Insight of soot nanostructure and oxidation behavior in ammonia / ethylene coaxial diffusion flame[J]. *Fuel*, 2023, 349: 128629.
- [30] Zhang K, Xu Y, Liu Y, et al. Effects of ammonia addition on soot formation in ethylene laminar diffusion flames(Part 2): Further insights into soot inception, growth and oxidation[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125623.
- [31] Vander Wal R L, Bryg V M, Huang C-H. Aircraft engine particulate matter: Macro- micro- and nanostructure by HRTEM and chemistry by XPS[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(2): 602-611.
- [32] Ying Y, Liu D. Effects of butanol isomers additions on soot nanostructure and reactivity in normal and inverse ethylene diffusion flames[J]. *Fuel*, 2017, 205: 109-129.
- [33] Ying Y, Liu D. Nanostructure evolution and reactivity of nascent soot from inverse diffusion flames in CO₂, N₂, and He atmospheres[J]. *Carbon*, 2018, 139: 172-180.
- [34] Du D X, Axelbaum R L, Law C K. The influence of carbon dioxide and oxygen as additives on soot formation in diffusion flames[J]. *Symposium(International) on Combustion*, 1991, 23(1): 1501-1507.
- [35] Liu F, Guo H, Smallwood G J, et al. The chemical effects of carbon dioxide as an additive in an ethylene diffusion flame: Implications for soot and NO_x formation[J]. *Combustion and Flame*, 2001, 125(1): 778-787.
- [36] Feng S, Hong R, Qi J, et al. Effect of NH₃ addition on soot morphology and nanostructure evolution in laminar ethylene diffusion flame[J]. *Fuel*, 2023, 350: 128845.
- [37] Eaves N A, Veshkini A, Riese C, et al. A numerical study of high pressure, laminar, sooting, ethane-air coflow diffusion flames[J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(10): 3179-3190.
- [38] Khosousi A, Liu F, Dworkin S B, et al. Experimental and numerical study of soot formation in laminar coflow diffusion flames of gasoline/ethanol blends[J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(10): 3925-3933.