

氨对苯同轴扩散火焰中碳烟生成特性的影响

余荣浩, 徐义书, 成晓北, 张 凯
(华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074)

摘要: 芳香烃是汽油、柴油、航空燃料中的重要组成部分, 同时芳香烃存在成碳倾向大等问题。通过热泳采样结合透射电子显微镜 (TEM) 以及图像数据提取方法探究了氨/苯同轴扩散火焰中碳烟形态以及粒径变化规律, 同时使用化学动力学模拟对氨/苯火焰中多环芳烃 (PAH) 生成反应路径进行分析, 最后使用虚拟氨气对化学效应和热效应进行解耦。结果表明, 掺氨后火焰可视化高度增加, 火焰上游淡黄色区域延长。同时, 平均峰值粒径减小, 掺氨比例为 40% 时, 峰值平均颗粒粒径由 36.81 nm 降为 34.71 nm, 降幅为 5.70%。氨气的加入消耗了反应体系中更多 H 自由基, 固定部分有效 C 原子, H、C₂H₂、C₃H₃、PAH 等组分浓度降低。PAH 主要生成、生长路径 A1- + A1 = P2 + H 以及 HACA 反应受到抑制。与整体化学效应相比, 热效应主导了对火焰中各组分的抑制作用。化学效应可分为燃烧温度效应以及额外路径效应, 两者相互制约, 整体表现出对各组分浓度的促进作用。在火焰上游, 掺氨所引起热效应主导了碳烟成核、生长过程的延缓。火焰中下游, 燃烧逐渐剧烈, 燃烧温度效应与热效应竞争下, 额外路径效应导致了对碳烟生长的抑制作用, 最终使火焰中的峰值平均颗粒粒径减小。

关键词: 氨; 芳香烃; 同轴扩散火焰; 碳烟; 颗粒粒径; 化学效应; 热效应

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8740 (2025) 03-0311-11

Effect of Ammonia Addition on the Characteristics of Soot Formation in Benzene Co-flow Diffusion Flames

Yu Ronghao, Xu Yishu, Cheng Xiaobei, Zhang Kai

(School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Aromatic hydrocarbons are important components of gasoline, diesel fuel and aviation fuel, and they have a strong tendency of carbon formation. Through thermophoretic sampling combined with transmission electron microscopy (TEM) and image data extraction methods, the evolution of soot morphology and particle size in ammonia/benzene co-flow diffusion flame were investigated, the reaction path of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation in the ammonia/benzene flame was analyzed using chemical kinetic simulation, and finally the virtual ammonia was used to decouple the chemical effect from the thermal effect. The results show that the flame height increases after ammonia addition, and the yellowish region upstream of the flame is prolonged. Meanwhile, the average peak particle size decreases, and the peak average particle size decreases from 36.81 nm to 34.71 nm at 40% ammonia doping ratio, with a decrease of 5.70%. The addition of ammonia consumes more H radicals in the reaction system, immobilizes some of the C atoms, reduces the concentration of H, C₂H₂, C₃H₃, PAH and other components, and inhibits the A1-+A1 = P2+H as well as HACA reactions. Thermal effect

收稿日期: 2024-07-08.

基金项目: 工信部高技术船舶科研项目“奥托循环氨燃料发动机燃烧关键技术研究”; 国家自然科学基金面上项目 (52476116).

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.

dominates the inhibition of the components in the flame compared to the overall chemical effect. The chemical effect can be categorized into combustion thermal effect and additional path effect, which govern each other and show an overall promotion of the concentration of the components. In the upstream of the flame, the thermal effect induced by ammonia doping dominates the slowing down of the nucleation and growth process of soot. In the middle and lower reaches of the flame, the combustion grows gradually intense, the combustion thermal effect and the thermal effect constrain each other, and the additional path effect leads to the inhibition of soot growth, which ultimately causes the reduction of the peak average particle size in the flame.

Keywords: ammonia; aromatic hydrocarbons; co-flow diffusion flames; soot; particle size; chemical effect; thermal effect

随着减少碳排放成为全球共识,寻求清洁替代燃料成为研究热点.氨凭借其零碳、富氢、基础设施完备等特性,受到研究者广泛关注^[1-3].然而,氨具有较高的点火能量和较慢火焰传播速率,这为纯氨的燃烧利用带来了挑战.同时纯氨燃烧过程中 NO_x 排放倾向大也是亟待解决的问题^[4-6].氨与碳氢燃料掺混可有效改善燃烧和排放特性,是目前氨燃料利用的可行方案之一^[7-9].但在氨与碳氢燃料混合燃烧过程中,不可避免地会产生碳烟这类污染物.因此,研究氨对碳氢燃料燃烧中碳烟生成的影响值得进行.

目前,氨对层流预混、扩散火焰中碳氢燃料碳烟生成的影响已经在实验和模拟中得到了较为广泛的研究^[10-12].Montgomery等^[13]在同轴扩散火焰中使用比色高温测量法、质谱分析对乙烯/氨的碳烟生成进行了研究.结果表明,掺氨有效抑制了火焰中 C_2H_2 和 C_6H_6 的生成.当掺氨比达到20%时,碳烟浓度大幅降低.Li等^[14]在预混火焰中研究了掺氨对乙烯火焰中PAH生成的影响.实验结果表明,随着氨的添加,碳烟前驱体PAH受到强烈抑制.通过化学动力学模拟发现,掺氨提高了火焰中的H自由基浓度,抑制了火焰中 C_4H_4 和 $\text{C}_3\text{H}_4\text{-P}$ 的形成,从而抑制了PAH生成.后续又有众多学者通过不同研究方法进一步探究了掺氨对于乙烯^[15-16]、正庚烷^[17-18]、正癸烷^[19]等碳氢燃料燃烧过程中碳烟生成的影响,结果均表明掺氨能够有效抑制碳烟的生成.

然而,掺氨对于不同碳氢燃料碳烟生成的抑制作用不是一成不变的.Chu等^[10]通过综述不同燃料掺氨后碳烟体积分数(soot volume fraction, SVF)变化发现,氨对正庚烷火焰中碳烟生成的抑制作用小于小分子碳氢化合物.正庚烷火焰中,掺氨比每增加1%,火焰中SVF约降低0.9%.而在乙烯火焰中,每添加1%的氨,其SVF将降低4%~6%.由此可见,在氨掺混碳氢化合物的火焰中,不同的分子数、不同结构下,氨对碳烟形成的抑制效果也不同.

同时,根据Du等^[20]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以及添加剂参与化学反应而导致的直接化学效应.氨作为一种添加剂,对于碳烟生成的影响同样如此.目前研究中,重点关注的是化学效应对于碳氢燃料火焰碳烟生成的影响,对于其他效应的研究较少.Li等^[21]使用数值模拟方法研究了 H_2/NH_3 添加对乙烯反扩散火焰中碳烟生成的影响.通过虚构组分对氨、氨的热效应、化学效应和综合效应进行评估.结果表明,添加剂的热效应是降低碳烟体积分数、平均颗粒粒径和颗粒数密度的主要原因,同时加氨的效果优于加氨.

由此可见,在研究氨对碳氢燃料燃烧过程中碳烟生成的影响时,除了化学效应,稀释效应以及热效应的影响也是值得研究的.

在目前研究中,已有较多对于碳氢燃料掺氨燃烧过程中碳烟生成的研究,但对于大分子特别是芳香烃燃料研究极少.芳香烃作为汽油、柴油等中的重要组成部分^[22],在发动机碳减排过程中,研究掺氨对于芳香烃碳烟生成的影响是至关重要的.同时在碳烟生成过程中,芳香烃也是极为关键的碳烟前驱体,特别是对于包含单个苯环的苯^[23].因此,需要对氨与芳香烃燃料燃烧过程中的碳烟生成演变行为进行研究.

本文使用热泳采样结合TEM对氨/苯同轴扩散火焰中碳烟形态以及粒径变化进行分析,同时使用化学动力学模拟分析了氨/苯火焰中PAH生成反应路径,最后引入虚拟氨气对化学效应和热效应进行解耦,深入探究了掺氨对于苯同轴扩散火焰碳烟生成特性的影响.

1 实验材料和方法

1.1 实验系统

实验系统如图1所示.燃烧器主体由燃料管和

空气管组成,其中燃料管内径为 10.9 mm,外径为 12.7 mm,外围空气环层直径为 90 mm. 燃料管出口位置比空气管高 2.0 mm. 在空气环层中使用 5.0 mm 的玻璃珠进行填充,同时空气出口填充有金属泡沫,提高管路中空气流速均匀性,保证火焰的稳定性. 燃烧过程中,燃料通过蒸汽发生器(vapor delivery module, VDM)进行加热气化,经 Ar 携带进入燃烧器. 温度设置为 393 K. 空气经压缩机、干燥器、油水分离器,进入空气加热器进行加热,加热温度同样为 393 K. 空气流量固定为 180 L/min. 通过 Bronkhorst 质量流量计对管路中的流量进行控制,精度为 0.5%. 需要提出的是,在 VDM 以及空气加热器出口到燃烧器,所有管路均需进行保温,维持温度在 393 K. 实验具体工况设置如表 1 所示. 表中掺氨比代表氨气在燃料流中的体积分数,掺氨比范围为 0~40%. 实验过程中使用了平衡气,以维持燃料流总流量一定,排除稀释效应的影响.

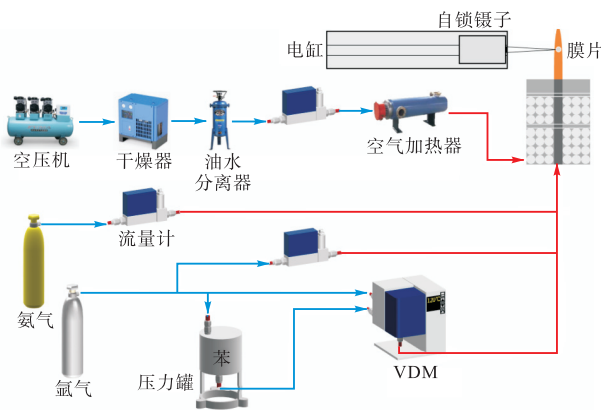


图 1 实验系统

Fig. 1 Experimental system

表 1 实验工况

Tab.1 Experimental condition

工况	C ₆ H ₆ / (g · min ⁻¹)	NH ₃ / (L · min ⁻¹)	平衡气 Ar/ (L · min ⁻¹)	携带气 Ar/ (L · min ⁻¹)	掺氨比/ %
B0	0.112	0	0.10	0.080	0
N10	0.112	0.021	0.080	0.080	10
N20	0.112	0.043	0.059	0.080	20
N30	0.112	0.064	0.037	0.080	30
N40	0.112	0.085	0.016	0.080	40

1.2 热泳采样和数据处理

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. 实验中使用直径为 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,通过自锁镊子夹持,由电缸进行驱动. 停留时间为 10 ms. 后续使

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,在放大倍率为 20 000 倍下得到尺度为 200 nm 的碳烟颗粒图片. 同时,为保证后续统计样本的充足性,至少拍摄 30 张图片. 后续通过专业图像处理软件 Image-pro 对 TEM 图像中的碳烟颗粒粒径进行统计,统计样本不少于 400 个.

1.3 机理构建

苯/氨气机理通过苯机理和氨机理整合构建获得,包含 248 种组分、1 812 个反应. 其中,苯机理来自 Narayanaswamy 等^[24]的研究,该机理经过了点火延迟时间、层流火焰速度、流动反应器等诸多验证,能够准确预测苯、甲苯、乙苯、间二甲苯、1-甲基萘等芳香烃组分燃烧特性. NH₃ 子机理选用 Glarborg 机理^[25],该机理包含了完善的氮化学反应机理,同时经过广泛验证,是目前 N 反应机理研究中较优的选择. 需要提及的是,该机理中同时仅包含了 C1-C2 与 N 的交互反应,但对于更大含 C 组分仍未涉及,这是由于目前对于更大含 C 组分与 N 的交互反应研究基本处于空白阶段,难以进行耦合. 本文同样对新构建的整合机理进行了广泛验证,该机理能够较为准确预测苯或者氨点火延迟时间、层流火焰速度等数据.

2 结果与讨论

2.1 掺氨对火焰形态及碳烟粒径的影响

实验过程中通过相机对火焰形态进行拍摄,同时对火焰高度进行测量,结果如图 2 所示. 各工况下火焰高度分别为 (5.838 ± 0.100) cm (B0)、(6.127 ± 0.103) cm (N10)、(6.271 ± 0.113) cm (N20)、(6.583 ± 0.115) cm (N30) 和 (7.034 ± 0.112) cm (N40). 掺氨后,火焰高度有所提高,并且随着掺氨比例增大单调递增,这可能是由于掺氨所导致燃烧当量比增大^[26-27]. 该现象也已被众多文献所报道^[19, 26-28]. 同时,掺氨后火焰的发光区域也有所改变. 增大掺氨比,火焰上游淡黄色区域逐渐被延长,中间明黄色发光区域相应发生滞后. 淡黄色区域通常认为是碳烟成核、生长区域^[29]. 随着碳烟颗粒不断发展,大量聚集,辐射出的光线愈加强烈,呈现明黄色. 淡黄色区域的延长表明,氨气的添加延缓了燃料裂解所需时间,推迟了碳烟的成核、生长过程. 对于芳香烃燃料,由于它自身结构特殊性,形成 PAH 迅速,表征燃料裂解区域的蓝色发光区域几乎被掩盖. 也正是由于芳香烃燃料成烟倾向大,在火焰下游碳烟颗粒无法被完全氧化,存

在颗粒溢出火焰的现象,导致火焰下游锋面呈现暗红色。

使用热泳采样结合 TEM 对火焰不同高度处的碳烟颗粒进行取样、观测,结果如图 3 所示。随着火焰

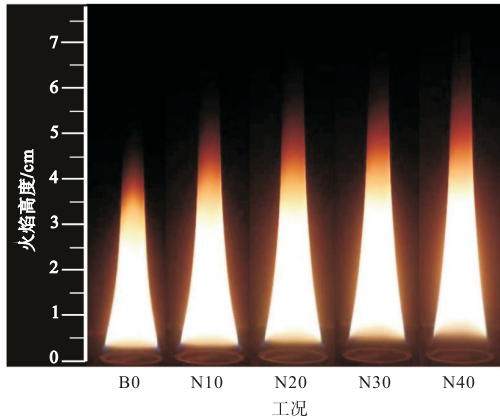


图 2 不同掺氨比下火焰图像比较

Fig.2 Comparison of flame images at different ammonia doping ratios

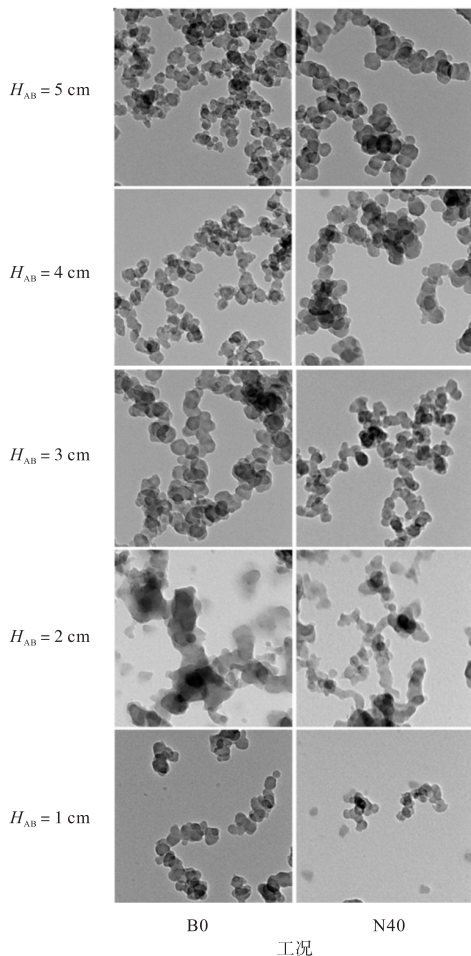


图 3 B0 和 N40 火焰不同高度的 TEM 拍摄图像

Fig.3 TEM images of different heights of B0 and N40 flames

发展,碳烟颗粒整体表现出成核、生长、融合、凝结、氧化等演变过程。对于纯芳香烃燃料,成核迅速,它的成核反应过程在 1 cm 高度处基本完成。碳烟颗粒开始发生碰撞,相互附着。在火焰高度为 2 cm 处,初级颗粒的碰撞导致它们之间互相融合,各自的形态已经难以区分。进一步往火焰下游移动,碳烟颗粒逐渐成熟,更多碳烟开始发生团聚现象。在接近火焰尖端部位(4 ~ 5 cm),氧化氛围逐渐变强,此时碳烟颗粒粒径开始减小。与纯苯燃料不同,掺氨后火焰 1 cm 高度处仍能观察到部分初级颗粒的存在。这表明,同高度下碳烟的成核生长过程被推迟,与火焰结构表现出的现象是一致的。在后续碳烟颗粒的发展中,掺氨后颗粒粒径的增长也不如纯苯。

通过 Image Pro 进一步提取了颗粒粒径分布,如图 4 所示。颗粒粒径在不同高度下均呈现近似正态分布,通过期望值 $d_{p, mean}$ 表征不同高度处碳烟颗粒粒径的整体变化。随着高度增加,初级颗粒粒径基本呈现先增后减的变化趋势,这与碳烟经历的成核、生长、氧化演变过程是一致的。在纯苯火焰中,火焰高度低于 3 cm 时,初级颗粒平均粒径增大,这表明碳烟颗粒正处于生长阶段。需要指出的是,在火焰高度为 2 cm 处,由于碳烟颗粒发生融合,初级碳烟颗粒的边界模糊,导致统计可能出现偏差。在更高火焰高度(4 ~ 5 cm),颗粒平均粒径发生大幅降低,由峰值 36.81 nm 降为 28.67 nm,这是由于碳烟氧化、破碎的结果。而掺氨后,峰值平均粒径出现位置发生滞后,由 3 cm 高度变为 4 cm,这与上文讨论一致,掺氨延缓了碳烟的成核、生长过程。同时可以发现,掺氨后颗粒平均峰值粒径大小也发生减小,由 36.81 nm 降为 34.71 nm,降幅为 5.70%。可以认为,掺氨不仅会导致碳烟成核、生长过程发生滞后,同时也对碳烟的生长过程产生抑制作用,最终导致峰值颗粒粒径降低。关于掺氨对于碳烟的抑制作用将在后续动力学分析中进一步进行。

进一步对比了不同燃料掺氨后峰值颗粒粒径变化,如图 5 所示。苯燃料的峰值颗粒粒径较乙烯、正庚烷、正癸烷更大,这是由于苯其自身结构特殊,碳烟生成倾向较大,后续碳烟成核生长过程比其他燃料更易进行。同时发现,掺氨后苯的颗粒粒径减小幅度最小。表明掺氨对于碳烟所起的抑制作用与燃料结构是息息相关的。通过与其他文献数据对比,进一步证明了实验的可靠性。

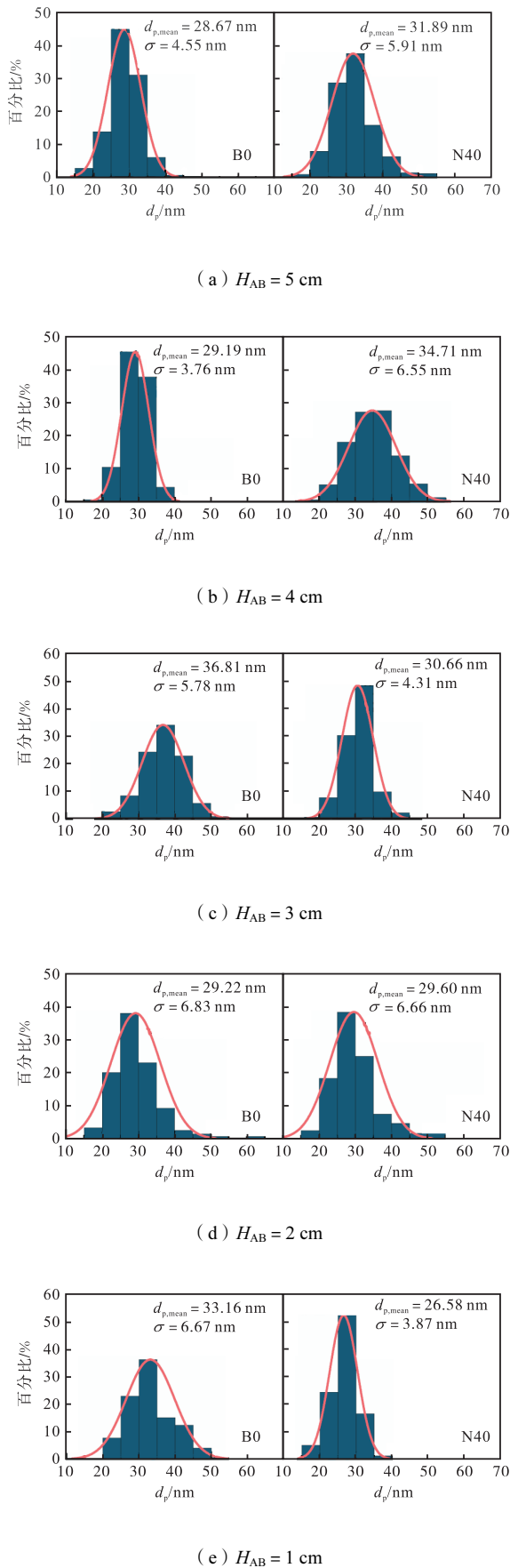


图4 B0和N40火焰各高度下的粒径分布直方图

Fig.4 Histograms of particle size distribution at different heights for B0 and N40 flames

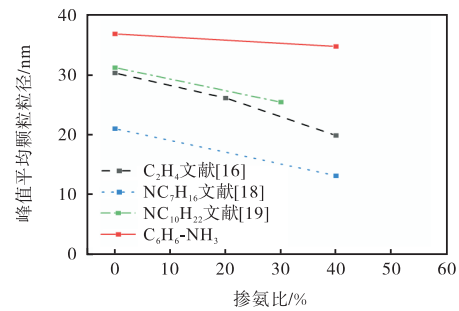


图5 不同燃料峰值平均粒径对比

Fig.5 Comparison of peak average particle size of different fuels

2.2 掺氨对苯火焰影响的动力学分析

使用 Chemkin 软件中的 OPPDIF 模型对氨/苯火焰的化学反应动力学进行分析. 需要提出的是, OPPDIF 模型模拟的是对冲扩散火焰, 与实验中的同轴扩散火焰存在区别. 但本文重点关注的是掺氨对于组分浓度以及反应路径变化的影响, 两种火焰空间分布的不同不会对上述讨论所得结论造成影响. 该方法已经在众多文献中使用^[14,17,30]. 模拟工况设置如表 2 所示. 火焰的拉伸率是影响碳烟生成的重要因素^[31], 模拟过程中, 将燃料以及空气出口流速固定为 15 cm/s, 使火焰总体拉伸率维持在 $75 s^{-1}$ ^[32]. 燃料、氧化剂的组成和温度与实验保持一致. 计算网格参数网格梯度和网格曲率均设置为 0.1.

掺氨后各组分浓度变化如图 6 所示. 无论是 H、 C_2H_2 、 C_3H_3 等小分子组分, 还是 A2、A3、A4 等大分子组分, 掺氨后浓度均呈下降趋势. 并且掺氨对更大 PAH 的抑制作用强于更小的 PAH 和小分子组分. 掺氨后, 氨气将通过反应 $NH_3 + H = NH_2 + H_2$ 、 $NH_2 + H = NH + H_2$ 消耗自由基中更多的氢自由基, 从而导致反应体系中 H 自由基浓度的降低. 同时掺氨也会带来额外的反应路径, 使部分 C 原子被 N 所固定, 形成 HCN、NCO、 CH_3CN 等 C-N 组分, 从而造成 C_2H_2 和 C_3H_3 等小分子组分浓度的降低.

对于苯燃料, 由于它自身包含一个苯环, 因此 PAH 的生成主要受苯环生长的影响, 不需要如其他燃料一样考虑初始苯环的生成. 以往研究中, PAH 的生长通常认为受 HACA 反应主导^[33-34]. 对于 HACA 反应, 它可以用以下反应表示: $Ai + H = Ai- + H_2$ 、 $Ai- + C_2H_2 = AiC_2H + H$. 可以知道, H 和 C_2H_2 自由基是影响 HACA 反应的关键组分. 由于掺氨消耗了反应体系中更多 H 自由基, 而这将对 HACA 反应产生抑制作用. 同时更低的 C_2H_2 浓度也不利于 HACA 反应进行, 最终导致 PAH 的生长受到抑制. 这与模拟所得到的掺氨后 A2、A3、A4 组分浓度的降低是一

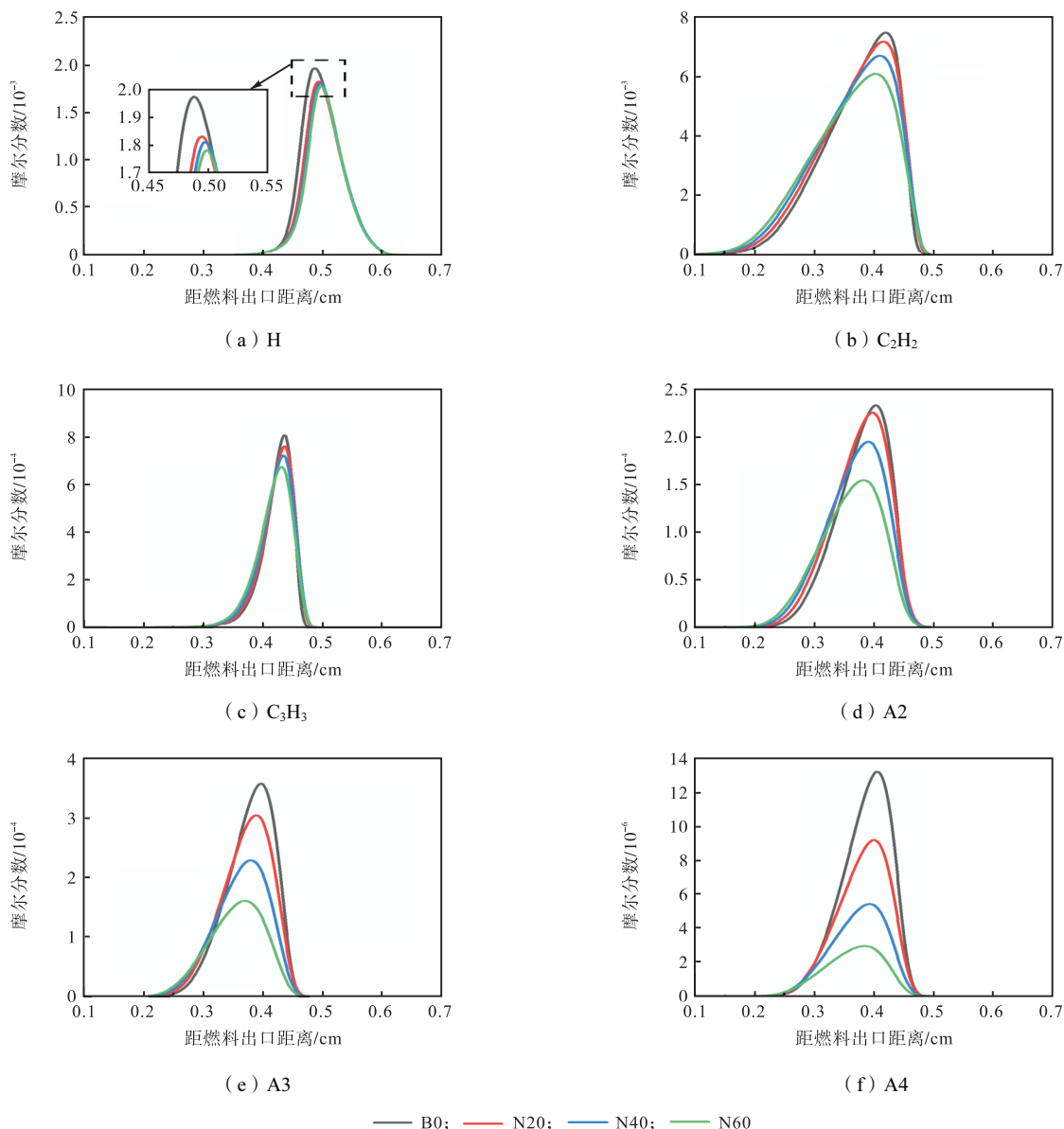
致的. 同时, 更大 PAH 的生成需要经过更长的生长过程, 导致抑制作用逐渐叠加, 进而使更大的 PAH 浓度降幅更大. 对于碳烟生长, 它主要受到 PAH 沉积和 HACA 表面生长控制^[35-36]. 掺氨后 H、C₂H₂ 以及

HACA 浓度的降低有利于抑制碳烟表面生长的进行, 这与实验过程中碳烟峰值颗粒径所表现出的减小是一致的. PAH 以及 C₂H₂ 均是碳烟生成过程中的重要前驱体, 它们浓度的降低也不利于碳烟的生成.

表 2 氨/苯扩散火焰模拟工况

Tab.2 Simulation conditions of ammonia/benzene diffusion flames

工况	燃料					氧化剂			
	$X_{C_6H_6}$	X_{NH_3}	X_{Ar}	$V_F / (cm \cdot s^{-1})$	T_F / K	X_{O_2}	X_{N_2}	$V_F / (cm \cdot s^{-1})$	T_F / K
B0	0.15	0	0.85	15	393	0.21	0.79	15	393
N20	0.15	0.2	0.65						
N40	0.15	0.4	0.45						
N60	0.15	0.6	0.25						



— B0; — N20; — N40; — N60

图 6 H、C₂H₂、C₃H₃ 及 PAH 组分浓度变化

Fig.6 Changes in concentration of H, C₂H₂, C₃H₃ and PAH

进一步对 A4 生成的反应路径进行分析, 如图 7 所示. 苯燃料由于其自身结构的特殊, 它生成 A4 的路径较其他碳氢燃料也有所不同. 首先, 它不需要经

过初始苯环生成这一过程. 同时由于在反应体系中 A1 充足, 它主要通过反应 $A1 + A1 = P2 + H$, 再通过 HACA 反应快速生成 A3, 进而形成 A4. 中间过程与

其他直链碳氢燃料相比更短,这也是芳香烃燃料碳烟生成倾向大的原因.图中也给出了纯苯和40%掺氨比在1400 K时各条路径反应速率的对比.氨的加入将会导致对H自由基的争夺,从而使反应A1+H=A1-+H₂受到抑制,进而阻碍后续苯环的生长.同时,掺氨后涉及H自由基消耗的反应均受到了抑制,如

$C_9H_8+H=C_9H_7+H_2$ 、 $A2+H=A2-+H_2$ 、 $P2+H=P2-+H_2$ 和 $A3+H=A3-H_2$.HACA反应不仅作用于PAH的生长,它对于碳烟的表面生长同样重要.氨对H自由基的争夺,以及对部分C原子的固定抑制了碳烟前驱体PAH的生成,同时也会对碳烟HACA表面生长产生抑制,最终体现在峰值平均颗粒粒径的减小.

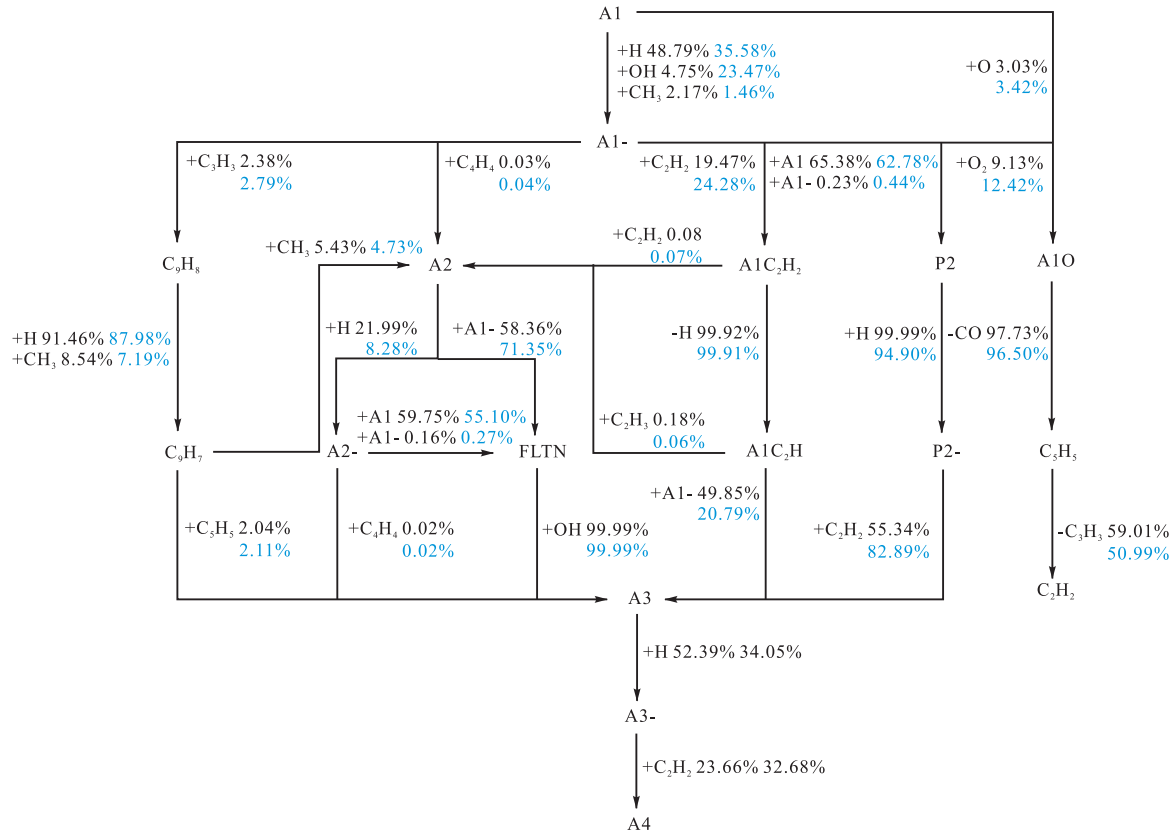


图7 纯苯(黑色)和40%掺氨比(蓝色)在1400 K时A4生成路径

Fig.7 A4 formation paths for pure benzene (black) and 40% ammonia doping ratio (blue) at 1400 K

2.3 化学效应、热效应的解耦分析

在研究掺氨对碳氢燃料碳烟生成的影响时,为控制变量需要保持不同工况间的碳流量一致.但掺氨后将导致燃料总热值增大从而引起火焰温度场变化,同时由于氨与平衡气比热容间的差异,热效应也将导致温度发生变化.温度是影响化学反应速率的重要因素,温度的改变为研究掺氨对碳烟生成所起的化学效应带来了困难.因此引入虚拟氨气(FNH₃),它的热力学参数与真实氨气保持一致,但它不参与燃烧反应,达到分离热效应的作用.

不同工况下的温度分布如图8所示.与真实NH₃相比,FNH₃的加入降低了火焰温度.这是由于氨的比热容是平衡气Ar的4倍左右,热效应导致了火焰温度的降低.掺氨比例达到60%时,温度峰值由1955.4 K降为1696.1 K,降幅为13.26%.也正是由于热效应的存在,尽管掺氨后火焰总热值增大,但实

际上火焰温度仅由1955.4 K上升为2013.0 K,增幅为2.94%.在扩散火焰中,火焰温度的升高不利于降低碳烟的生成.但掺氨所导致的化学效应不仅体现在温度上,还有对自由基池、反应路径等的影响.本文将化学效应所导致的温度变化称为燃烧温度效应,而对新燃料加入而导致的自由基池、反应路径变化称为额外路径效应,两者均属于化学效应类别.结合模拟结果可知,燃烧温度效应所导致的温度变化强于热效应,两者的竞争之下,火焰温度峰值略微升高.额外路径效应的存在是影响碳烟生成的关键.

进一步通过各组分浓度的变化,定性得到各效应作用大小的对比,如图9所示.无论是H、C₂H₂、C₃H₃等小分子,还是A2、A3、A4等大分子组分,加入虚拟氨气后浓度均低于真实氨气.以C₂H₂为例,通过对比纯苯和掺混虚拟氨气以及真实氨气火焰中组分浓度变化可分别得到热效应以及综合效应的大小,两者

相互比较最终获得化学效应大小. 可以发现, 掺氨热效应降低了各组分浓度, 而化学效应整体表现出提高组分浓度的趋势. 同时, 热效应整体作用强于化学效应, 最终综合效应对各组分浓度呈现抑制作用.

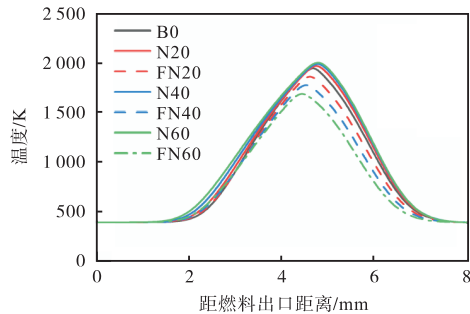
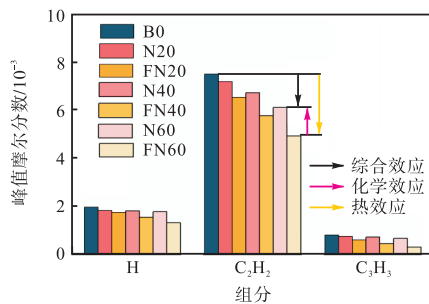
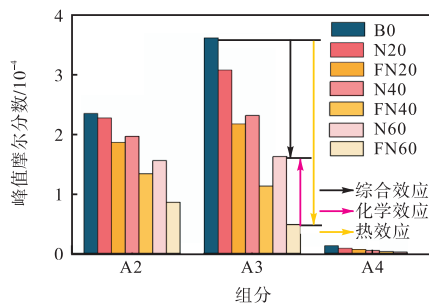


图8 不同工况下的温度分布

Fig.8 Temperature distribution under different operating conditions



(a) 小分子组分



(b) 大分子组分

图9 不同效应作用大小对比

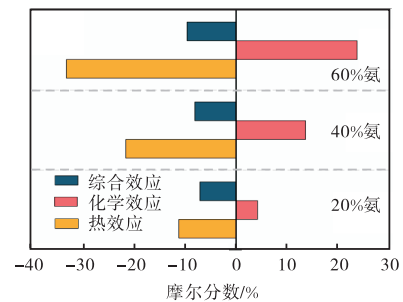
Fig.9 Comparison of different effects

上文提到化学效应中存在燃烧温度效应以及额外路径效应, 结合温度分析, 可以认为燃烧温度效应与额外路径效应存在相互制约的关系, 导致整体化学效应表现弱于热效应. 燃烧温度效应促进了各组分生成, 而额外路径效应有利于抑制 H、C₂H₂、PAH 等组分的生成, 在两者共同作用下化学效应整体促进了各组分生成. 一定程度上可以认为化学效应中的燃烧温度效应强于额外路径效应.

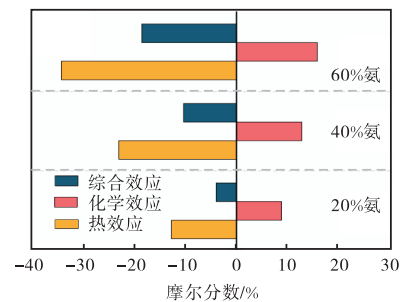
由于化学效应中存在的两种效应相互制约, 热效应主导了 H、C₂H₂ 以及 A4 浓度的降低, 从而有利于

抑制碳烟表面生长, 减少碳烟体积分数. 同时 PAH 浓度的降低也有利于抑制碳烟的成核.

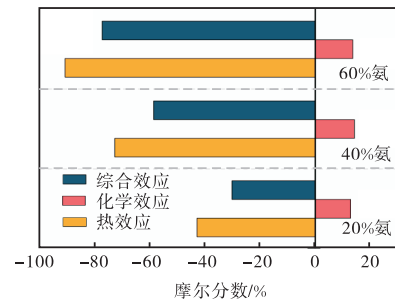
进一步增大掺氨比, 各效应变化如图 10 所示, 对于不同组分, 化学效应、热效应所起的作用大小不同. 相比 H 以及 C₂H₂, 热效应对 A4 浓度的影响最大. 与此相反, 化学效应对 A4 浓度的影响最小. 热效应的影响体现在温度上, 温度降低不利于反应进行, 从而使各个组分生成减少. 而对于大分子组分 PAH, 它的形成需要经过持续地生长, 对温度的变化更加敏感. 而对于化学效应, 掺氨后小分子组分新增的有关反应路径有限, 导致额外路径效应较弱, 与燃烧温度效应整体表现出较强的化学效应影响. 而对于更大组分 PAH, 掺氨后新增的有关化学反应路径大幅增加, 固碳作用增强, 额外路径效应与燃烧温度效应整体差距不大, 整体表现出较弱的化学效应影响.



(a) H 峰值摩尔分数变化



(b) C₂H₂ 峰值摩尔分数变化



(c) A4 峰值摩尔分数变化

图10 不同掺氨比下各效应变化

Fig.10 Changes of each effect at different ammonia doping ratios

增大掺氨比,不同组分表现出热效应、化学效应的变化幅度也不同.对于 H,掺氨比例为 20%时,热效应导致 H 自由基浓度增长幅度为 11.3%.增大掺氨比为 60%时,增长幅度变为 33.4%,变化幅度为 22.1%.此时化学效应变化幅度为 19.6%,略低于热效应.化学效应对于 H 自由基的影响主要是燃烧温度效应占据主导,增大掺氨比例对于燃烧温度效应和热效应的影响相当,最终导致对于 H 自由基的化学效应和热效应变化幅度相似.对于 A4,增大掺氨比对热效应的促进作用远大于化学效应.掺氨比由 20%增长为 60%时,对于 A4 的热效应变化幅度为 48%.化学效应变化幅度仅为 0.8%,远低于热效应.这是由于掺氨对大分子组分的额外路径效应与燃烧温度效应整体差距不大,因此增大掺氨比例所引起的整体化学效应变化幅度较小.

为进一步解耦分析化学效应中存在的燃烧温度效应以及额外路径效应,将化学效应对不同组分的变化单独提取出来,如图 11 所示.化学效应变化幅度一定程度上代表了额外路径效应和燃烧温度效应的差距变化.在较低掺氨比时,化学效应对大分子组分 A4 的影响最大,表明此时额外路径效应和燃烧温度效应差距最大.随着掺氨比的增大,额外路径效应和燃烧温度效应差距增幅逐步下降.当掺氨达到 60%时,两者的差距开始减小,并且小于 H 以及 C_2H_2 .对于大分子组分 A4,掺氨后新增有关反应路径较多,随着掺氨比增大它的额外路径效应的增长幅度较大,导致化学效应整体表现出与 H 以及 C_2H_2 不同的变化趋势.而对于更小的组分 C_2H_2 以及 H,由于额外路径效应对于两者的影响较弱,随着掺氨比增大,两者差距难以减小.

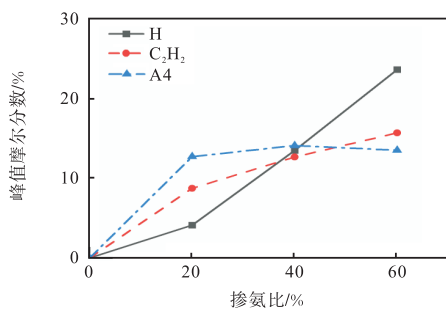


图 11 不同组分下随掺氨比增大化学效应的变化

Fig.11 Changes in chemical effect with increasing ammonia doping ratio for different components

2.4 不同效应在苯同轴火焰中影响的进一步分析

与对冲火焰不同,同轴火焰本质是二维火焰,它存在空间分布的差异,因此各效应在火焰不同位置可能发挥不同作用.

结合实验结果以及动力学分析,在火焰上游,燃料主要处于裂解阶段,整体放热不强,各组分生成主要受到热效应影响.掺氨后,热效应导致火焰温度降低, C_2H_2 和 PAH 等碳烟前驱体生成速率减小,导致碳烟生成、生长区域在更高火焰高度发生,表现为淡黄色发光区域发生轴向延伸,区域面积增大.在火焰中下游,随着燃烧放热逐渐增强,在燃烧温度效应与热效应共同作用下温度峰值略有升高,但整体变化不大,该现象在众多文献中均已得到报道^[10,17].同时,由于掺氨引入了额外反应路径,消耗了反应体系中更多 H 自由基,减少了生成碳烟所需的有效 C 原子数目,造成 H、 C_2H_2 以及 PAH 浓度的降低.PAH 浓度的减少不利于碳烟的生成,同时 H 以及 C_2H_2 浓度的降低将会抑制 HACA 反应,不利于碳烟的生长.因此,在火焰中下游,由于燃烧温度效应与热效应相互竞争,额外路径效应实际上主导了对碳烟生长的抑制作用,最终使火焰中的峰值平均颗粒粒径减小.

需要指出的是,由于模拟的局限性,对于同轴火焰不同位置下各效应对碳烟演变过程的影响仍需要深入研究.并且对于不同燃料,不同效应的作用机制是否会发生变化,也是有意义的研究.

3 结论

本文通过热泳采样结合 TEM 探究了氨/苯同轴扩散火焰中碳烟形态以及粒径变化,同时使用化学动力学模拟对氨/苯火焰中 PAH 生成反应路径进行分析,最后引入虚拟氨气对化学效应和热效应进行解耦,结果表明:

(1) 掺氨后火焰可视化高度增加,火焰上游淡黄色区域延长.掺氨后峰值平均粒径位置发生滞后,峰值粒径减小.掺氨比例为 40%时,峰值平均颗粒粒径由 36.81 nm 降为 34.71 nm,降幅为 5.70%.

(2) 燃料苯主要通过反应 $A1 + A1 = P2 + H$,再通过 HACA 反应快速生长生成 A4,进而生成碳烟颗粒. NH_3 的加入新增了 $NH_3 + H = NH_2 + H_2$ 和 $NH_2 + H = NH + H_2$ 等反应,加剧了 H 自由基的消耗.同时,由额外 C-N 交互反应路径生成的 HCN、NCO、 CH_3CN 等 C-N 组分固定了部分 C 原子.火焰中的 H、 C_2H_2 以及 PAH 等组分浓度降低,反应 $A1 + A1 = P2 + H$ 以及 HACA 反应受到抑制.

(3) 与整体化学效应相比,热效应主导了对火焰中 H、 C_2H_2 以及 PAH 等组分浓度的抑制作用.化学效应可分为燃烧温度效应以及额外路径效应,两者相互制约,并且燃烧温度效应强于额外路径效应,化学

效应整体表现出对各组分浓度的促进作用。

(4) 在火焰上游, 掺氨所引起热效应主导了碳烟成核、生长过程的延缓。火焰中下游, 燃烧逐渐剧烈, 燃烧温度效应与热效应相互竞争, 额外路径效应导致了对碳烟生长的抑制作用, 最终使火焰中的峰值平均颗粒粒径减小。

参考文献

- [1] 张瑞方, 张 扬, 张 海. 氨燃料在燃烧设备中的应用及展望[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(5): 46-55.
Zhang Ruifang, Zhang Yang, Zhang Hai. Application and prospect of ammonia fuel in combustion facilities[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(5): 46-55 (in Chinese).
- [2] 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).
- [3] 王 宇, 孔成栋, 乌晓江, 等. 等离子体拓展氨/空气预混旋流火焰贫燃极限[J]. 燃烧科学与技术, 2024, 30(5): 457-465.
Wang Yu, Kong Chengdong, Wu Xiaojiang, et al. Plasma-extended lean blowout limit of ammonia/air premixed swirl flame[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2024, 30(5): 457-465 (in Chinese).
- [4] Sun Y, Zhao D, Cai T. Dilution effect on thermal performances and NO emission characteristics of an ammonia-oxygen micro-thermophotovoltaic system[J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2022, 34: 101401.
- [5] Cai T, Zhao D, Sun Y, et al. Evaluation of NO emissions characteristics in a CO₂-Free micro-power system by implementing a perforated plate[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 145: 111150.
- [6] 屈海俊, 苟小龙. 两级浓淡燃烧室内氨-氢-空气预混旋流燃烧过程的 NO_x 排放特性[J]. 燃烧科学与技术, 2024, 30(1): 32-42.
Qu Haijun, Gou Xiaolong. NO_x emission characteristics of ammonia-hydrogen-air premixed swirl combustion in two-stage rich-lean combustor[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2024, 30(1): 32-42 (in Chinese).
- [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] Li T, Duan Y, Wang Y, et al. Research progress of ammonia combustion toward low carbon energy[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 248: 107821.
- [9] 张芮琳, 王智化, 陈晨霖, 等. 氨煤掺混燃烧减碳方案经济性分析[J]. 燃烧科学与技术, 2023, 29(6): 667-675.
Zhang Ruilin, Wang Zhihua, Chen Chenlin, et al. Economic analysis of carbon reduction scheme for ammonia-coal blending combustion[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2023, 29(6): 667-675 (in Chinese).
- [10] 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.
- [11] Cai T, Zhao D, Gutmark E. Overview of fundamental kinetic mechanisms and emission mitigation in ammonia combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458: 141391.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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]. *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, 1991, 23(1): 1501-1507.
- [21] Li T, Zhang C, Chu C, et al. H_2/NH_3 addition effects on flame characteristics and soot formation in ethylene inverse diffusion flame[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(13): 9514-9529.
- [22] 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.
- [23] Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(11): 2028-2037.
- [24] Narayanaswamy K, Blanquart G, Pitsch H. A consistent chemical mechanism for oxidation of substituted aromatic species[J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(10): 1879-1898.
- [25] Glarborg P, Miller J A, Ruscic B, et al. Modeling nitrogen chemistry in combustion[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 67: 31-68.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Feng S, Hong R, Qi J, et al. Effect of NH_3 addition on soot morphology and nanostructure evolution in laminar ethylene diffusion flame[J]. *Fuel*, 2023, 350: 128845.
- [29] 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.
- [30] Li Y, Zhang Y, Yang G, et al. A comparative study on PAH characteristics of ethanol and ammonia as fuel additives in a premixed flame[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2022, 101: 56-66.
- [31] Wang Y, Chung S H. Strain rate effect on sooting characteristics in laminar counterflow diffusion flames[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 165: 433-444.
- [32] Li G, Zhou M, Wang Y. Sensitivity of soot formation to strain rate in steady counterflow flames determines its response under unsteady conditions[J]. *Combustion and Flame*, 2022, 241: 112107.
- [33] Wang H, Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames[J]. *Combustion and Flame*, 1997, 110(1/2): 173-221.
- [34] Frenklach M, Wang H. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth[J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1991, 23(1): 1559-1566.
- [35] 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.
- [36] 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.