

生物质替代航空燃料掺氢或掺氨层流 扩散火焰碳烟生成的影响效应

杨帆¹, 何勇^{1,2}, 曹阳³, 朱润凡¹, 钟生辉^{4,5}, 翁武斌¹, 王智化^{1,2}

(1. 浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室, 杭州 310027; 2. 浙江大学青山湖能源研究基地, 杭州 311300;
3. 北京航空航天大学能源与动力工程学院, 北京 100191;
4. 北京航空航天大学杭州国际创新研究院, 杭州 311115;
5. 天目山实验室, 杭州 311115)

摘要: 以加氢酯及脂肪酸替代航空燃料 (HEFA-SAF) 层流伴流扩散火焰为研究对象, 探究了氢气和氨气两种零碳燃料与该燃油共燃对碳烟生成效应的影响。通过激光诱导炽光 (LII) 技术和 CHEMKIN 反应动力学模拟两种方法对碳烟体积浓度分布进行双重验证。保持接近绝热火焰温度, 用氢气和氨气作为对照组, 用以揭示氢燃料共燃对碳烟生成的化学效应。氢气的掺入削弱了碳烟氧化过程, 使得碳烟生成区域向火焰下游扩展。氨气的掺入削弱了多环芳烃 (PAH) 生长和碳烟成核过程, 使得碳烟生成区域沿火焰方向从两翼向中心移动。氨气共燃工况下实验与数值模拟结果接近, 氢气共燃工况的碳烟生成机理需要未来进一步研究。

关键词: 加氢酯及脂肪酸替代航空燃料; 氢氨燃料; 碳烟; 激光诱导炽光 (LII) 技术; CHEMKIN

中图分类号: TK11 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8740 (2025) 06-0601-14

Effects of Hydrogen or Ammonia Addition on Soot Formation in Laminar HEFA-SAF Diffusion Flames

Yang Fan¹, He Yong^{1,2}, Cao Yang³, Zhu Runfan¹, Zhong Shenghui^{4,5},
Weng Wubin¹, Wang Zhihua^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Qingshanhu Energy Research Center, Zhejiang University, Hangzhou 311300, China;
3. School of Energy and Power Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
4. Hangzhou International Innovation Institute, Beihang University, Hangzhou 311115, China;
5. Tiammushan Laboratory, Hangzhou 311115, China)

Abstract: This study investigates the impact of co-combusting hydrogen (H₂) and ammonia (NH₃) with hydroprocessed esters and fatty acids (HEFA-SAF) on soot formation in a laminar coflow diffusion flame. The research employs two methods to verify the soot volume fraction distribution: laser-induced incandescence (LII) and CHEMKIN kinetics simulation. The study also uses helium (He) and argon (Ar) as control groups to isolate the chemical effects of hydrogen on soot formation while maintaining a similar adiabatic flame temperature. The addition of hy-

收稿日期: 2025-02-20.

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2023YFE0114400); 国家自然科学基金资助项目 (52306182); 浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室开放基金资助项目 (ZJUCEU2023023).

作者简介: 杨帆 (2001—), 男, 硕士, 22227025@zju.edu.cn.

通信作者: 何勇, 男, 博士, 教授, heyong@zju.edu.cn.

drogen weakened the soot oxidation process, causing the soot formation region to extend downstream of the flame. The addition of ammonia weakened the growth of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and the soot nucleation process, causing the soot formation region to move from the two wings to the center along the flame direction. The experimental and numerical simulation results under the ammonia co-combustion condition were close, while the soot formation mechanism under the hydrogen co-combustion condition requires further investigation in the future.

Keywords: hydroprocessed esters and fatty acids (HEFA-SAF); hydrogen and ammonia fuel; soot; laser-induced incandescence (LII); CHEMKIN

当下社会对环境可持续以及人类健康的关注,促使能源研究领域向清洁高效环境友好方向转变. 燃烧过程作为能源研究领域的核心课题,其产物排放对大气环境、气候变化以及人类健康带来挑战. 在多种燃烧系统,如内燃机、燃气轮机、航空发动机等燃烧设备中,碳氢燃料的不完全燃烧会导致碳烟生成,在燃烧器的壁面发生颗粒物沉积,影响设备的工作工况以及使用寿命. 设备短时的高负载,如飞机起飞和降落时,会造成严重的颗粒排放,对大气环境造成污染和促进全球变暖的同时对人体健康产生危害. 因此,国际民航组织(ICAO)已经对碳烟颗粒物的大小和数量密度作出严格限制^[1].

氢气被认为是具有开发前景的清洁能源,氢气与航空燃料的共燃能够降低污染物排放,提高高海拔点火表现,在近年来受到航空领域的关注. 随着储氢工艺的发展,飞行器携带高能量密度氢载体在不远的将来也具有应用前景. 氨气作为清洁可再生的氢能源载体,对于减少碳氢燃料碳烟排放是另一个可选项. 与氢气相比,氨气易液化且不易点燃,这使得其能够被安全储存、运输和利用. 通过氨气与碳氢燃料共燃这一方式,一方面能够利用氨气中的能量,另一方面也能减少碳排放,减轻燃烧对环境的影响,在众多领域得到关注.

氢气对于碳烟生成的影响效应在近些年得到广泛关注,其影响效应随燃烧工况变化而变化. Liu等^[2]对轴对称甲烷层流伴流扩散火焰的数值研究表明,氢气与氮气相比促进了碳烟生成. 氢气掺入促进了甲烷碳烟火焰中苯(A1)、芘(A4)和乙炔(C₂H₂)的快速增长,进而导致碳烟生成. Sun等^[3]通过平面激光技术发现,在乙烯掺氢层流扩散火焰中碳烟体积浓度具有类似的增长趋势,即氢气与氮气相比促进了碳烟生成. Khanazar等^[4]随后对这些乙烯火焰进行了数值研究,发现相比于氮气,氢气会加速析氢-乙炔加成(hydrogen abstraction C₂H₂ addition, HACA)反应和多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH)聚合反应的反应速率,进而促进碳烟生成. Xin等^[5]

对 RP-3 层流伴流火焰的研究也发现了同样的趋势,氢气的引入使得乙炔(C₂H₂)和苯快速增长,进而促进碳烟生成. 然而,有些研究得出相反的结论. Gülder等^[6]在丙烷和丁烷火焰中得到的视线平均碳烟体积浓度测量结果表明,氢气的引入只起到物理效应的影响. Akram^[7]针对正十二烷火焰的数值研究表明氢气减少了炔类、苯和芘的生成,抑制了碳烟的生成. Xu等^[8]对乙烯对冲扩散火焰进行了实验和数值研究,发现氢气对碳烟生成存在抑制作用. 以上研究表明,氢气对于碳烟生成的影响作用不能简单预言,还需通过实验进一步研究.

近年来,氨气掺混对碳氢燃料火焰中碳烟生成的影响同样受到了学界的广泛研究. Montgomery等^[9]通过实验研究和数值模拟发现在甲烷扩散火焰中加入氨气能显著降低碳烟的浓度. Bennett等^[10]运用激光诱导荧光(LII)、平面激光诱导荧光(PLIF)和气相色谱质谱分析等多种实验方法对乙烯对冲火焰进行了研究,获得了火焰中碳烟体积浓度、多环芳烃组分浓度分布、乙烯和苯的组分浓度. 结果表明氨气对碳烟生成抑制的化学效应在比 2-3 环更大的多环芳烃中出现,起始多环芳烃的生成过程不受此效应影响. Li等^[11-12]在乙烯和正庚烷的预混火焰中研究了氨气对多环芳烃和碳烟生成的影响. 结果表明氨气减少了火焰中乙炔(C₂H₂)和丙炔基(C₃H₃)的浓度,进而抑制了苯环的形成. 乙炔浓度的降低还抑制了析氢-乙炔加成反应的正向进行,减少了大型多环芳烃的生成. Zaher等^[13]对乙烯伴流扩散火焰进行了数值和实验研究,认为氨气减少了火焰中 CH、CH₂、CH₃ 自由基的浓度,抑制了芘(A4)的生成. Ren等^[14]对乙烯扩散火焰的数值和实验研究同样发现氨气减少了火焰中乙炔(C₂H₂)和丙炔基(C₃H₃)的浓度进而抑制苯环形成. Ren等还对火焰中碳烟颗粒进行采样,发现氨气减少了碳烟颗粒的大小. Liu等^[15-16]在乙烯扩散火焰中对碳烟成核过程进行研究,认为氨气的作用在于抑制了多环芳烃增长和碳烟成核过程,并不是强化了碳烟氧化过程. Cepeda等^[17]在 0.1 ~

0.7 MPa 下对乙烯火焰进行研究,同时研究了压力和掺氨比例对碳烟生成的影响,发现高压条件下氨气依然对碳烟生成具有显著的抑制作用。

氢气与氨气在很多场合下具有相似的应用环境,因此,比较氢气与氨气对碳烟生成效应的影响在当下也受到广泛关注. Steinmetz 等^[18]对一系列甲烷和乙烯的层流伴流火焰进行研究,详细对比了氢气和氨气对碳烟生成的抑制效应. 结果表明,在层流伴流火焰中,氢气起到促进效应而氨气起到抑制效应. Boyette 等^[19]在乙烯湍流射流火焰中的研究结果得到了类似的结论,氢气和氨气的影响效应相反,氢气和氨气的混合物对碳烟生成的影响在两者之间. Yan 等^[20-21]在乙烯和正癸烷的层流扩散火焰中分别对碳烟浓度、多环芳烃以及气体产物和碳烟颗粒进行了研究. 在乙烯火焰中,随着氢气掺混比例增加,抑制效应减弱而促进效应增强. 在正癸烷火焰中,氢气和氨气分布表现出弱和强的碳烟抑制效应。

替代航空燃料 (sustainable aviation fuels, SAF) 是符合可持续性标准的由可再生能源或废弃物生产的航空燃料,在未来具有广泛的应用前景,对于替代航空燃料燃烧特性的研究对其应用具有重要意义^[1]. 氢气和氨气与生物航空燃料掺烧的燃烧特性研究,有利于燃烧过程进一步清洁化. 尽管学界已经进行了大量氢气和氨气对碳烟生成影响效应的比较研究,然而不同的碳氢燃料对应不同的碳烟生成机理,对于 C10 以上的大型碳氢燃料,碳烟生成机理依然需要深入研究。

本文以加氢酯及脂肪酸 (hydroprocessed esters and fatty acids, HEFA) 替代航空燃料为研究对象,使用 LII 技术对 HEFA-SAF 层流伴流扩散火焰的碳烟空间分布进行测量,分析不同掺混比例下以及氢气或氨气之间碳烟生成影响效应的差异. 研究过程中引入了包含一系列集总拟组分 BINs 的碳烟生成机理,通过实验和数值结果对比深入探究了大型碳氢燃料的碳烟生成机理。

1 实验系统与模拟设置

1.1 实验系统设置

实验使用的生物航空燃料为加氢酯及脂肪酸替代航空燃料 (HEFA-SAF). 燃料表征与传统航空煤油 RP-3 的对比如表 1 所示。

生物航空燃料预蒸发层流火焰碳烟 LII 实验系统如图 1 所示. 伴流空气经热风枪加热后通过蜂窝陶瓷板和整流钢珠为火焰提供稳定的热环境,预热温

表 1 RP-3 与 HEFA-SAF 燃料表征对比

Tab.1 Performance comparison of RP-3 and HEFA-SAF

参数	RP-3	HEFA-SAF
低位热值/(MJ/kg)	42.34	43.19
十六烷值	45	43
密度(20 °C)/(kg/m ³)	790	808
运动黏度(20 °C)/(mm ² /s)	2.38	1.83
理论空燃比	14.3	14.5

度设定在 600 K,流量设定为 60 L/min. HEFA-SAF 燃油通过注射泵提供稳定流量,煤油流量为 4.68 g/h,不确定度为 0.015 6 g/h. 用 N₂ 作为载气携带燃油进入电加热蒸发器, N₂ 流量为 200 mL/min. 设定电加热蒸发器温度为 600 K,使得燃油气化进入燃烧器. 为避免 NH₃ 在电加热蒸发器内热分解,气体燃料于蒸发器后端与燃油蒸气混合. 为确保气体流量一致,使用对应的惰性气体作为气体燃料载气,其中, H₂ 与 He 以及 NH₃ 与 Ar 具有相似的扩散特性,总流量设定为 200 mL/min. 表 2 展示了实验工况设置. 设置所有工况气体流量和为 400 mL/min 以及绝热火焰温度相近以确保掺氢/掺氨带来的化学效应在碳烟生成中起主导作用。

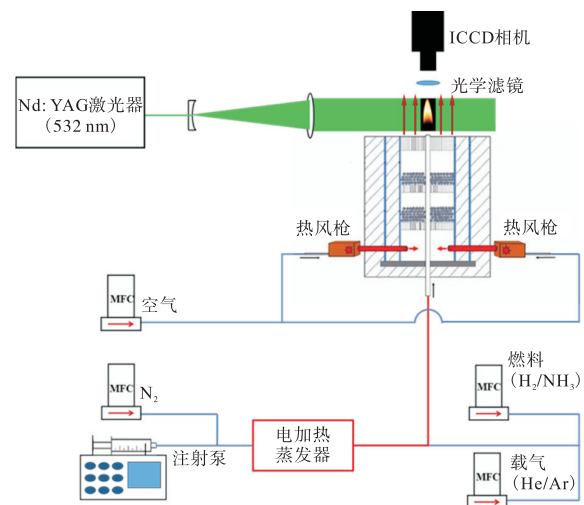


图 1 航空燃油预蒸发层流火焰碳烟-LII 实验系统

Fig.1 Jet fuel pre-evaporation laminar flame soot-LII experimental system

图 1 同样展示了碳烟 LII 系统的组成. 通过 Nd:YAG 激光器 (Powerlite DLS 8010, Continuum) 得到频率为 10 Hz、波长为 532 nm 的激发光源. 激光脉冲能量保持于 270 mJ 用于激发 LII 信号. 通过一个凹透镜 ($f = -30$ mm) 和一个凸透镜 ($f = +500$ mm) 得到高 5 mm、厚 200 μ m 的激光片. 通过装有紫外镜头 (PF10545MF-UV) 和窄带滤波片 (Edmund, central wavelength = 400 nm, FWHM = 25 nm) 的 ICCD 相机 (PI-MAX4 emICCD, Princeton Instrument) 采集 LII

信号. 相机门宽为 50 ns, 激光器和相机触发之间的时间间隔为 100 ns, 用以避免 PAH-LIF 信号的干扰. 共采集 200 帧图像, 得到碳烟 LII 信号的时均分

布. 通过消光法得到 LII 信号与碳烟体积浓度(f_v)的对应关系, 比例系数为 0.001 4.

表 2 HEFA-SAF 掺氢掺氨层流碳烟火焰工况 (0.1 MPa, 600 K)

Tab.2 HEFA-SAF laminar soot flame conditions doped with hydrogen or ammonia (0.1 MPa, 600 K)

工况	燃料/载气	燃料/ (mL/min)	载气/ (mL/min)	热值掺混比/%	N ₂ / (mL/min)	HEFA-SAF/ (g/h)	空气伴流/ (L/min)	绝热火焰温度/K
H100	H ₂ /He	200	0	40				2 340
H50He50	H ₂ /He	100	100	24				2 261
H30He70	H ₂ /He	60	140	16				2 219
He100	H ₂ /He	0	200	0	200	4.68	60	2 140
A100	NH ₃ /Ar	200	0	45				2 243
A50Ar50	NH ₃ /Ar	100	100	30				2 206
A30Ar70	NH ₃ /Ar	60	140	20				2 184
Ar100	NH ₃ /Ar	0	200	0				2 140

1.2 模拟方法与验证

为对生物航空燃油掺氢/掺氨火焰中碳烟生成反应动力学机理进行深入探究, 采用 CHEMKIN PRO 软件中的对冲扩散火焰模型, 使用 Ranzi 等^[22]研发的 (n-C₁₀H₂₂)-NH₃-PAH/soot CRECK 机理对上文提及的共计 8 个工况进行模拟计算. 该机理由 497 种物质和 24 501 种反应组成. 为简化计算过程, 采用正癸烷(N-C₁₀H₂₂)作为生物航空燃油的计算替代燃料. 在模拟计算设置中, 燃料流速设置为 8 cm/s, 氧化剂流速设置为 12 cm/s, 温度分布和燃料组分与实验设置相一致, 燃料和氧化剂出口间距设置为 3 cm.

为验证所用机理的准确性, 首先在乙烯掺氨火焰

中对机理进行验证计算. 验证机理和工况可参考文献[15]. 图 2 和图 3 为不同机理得到的验证计算结果. 对比两种机理可以发现掺氨对多环芳烃(PAHs)起抑制作用, 对于苯(A1)的摩尔分数计算结果接近. 对于 PAHs(A2-A4)摩尔分数, CRECK 机理计算得到的峰值更高而文献[15]采用的机理分布范围更大. 对于 PAHs 生成总量变化, 两种机理的计算结果一致.

上述验证计算结果表明, 该机理对掺氨火焰中碳烟前驱体 PAHs 的生成过程有预测作用, 可以使用该机理对实验工况火焰进行机理模拟计算. 对于大于或等于 20 个碳原子的大型 PAH 分子乃至碳骨架, 质

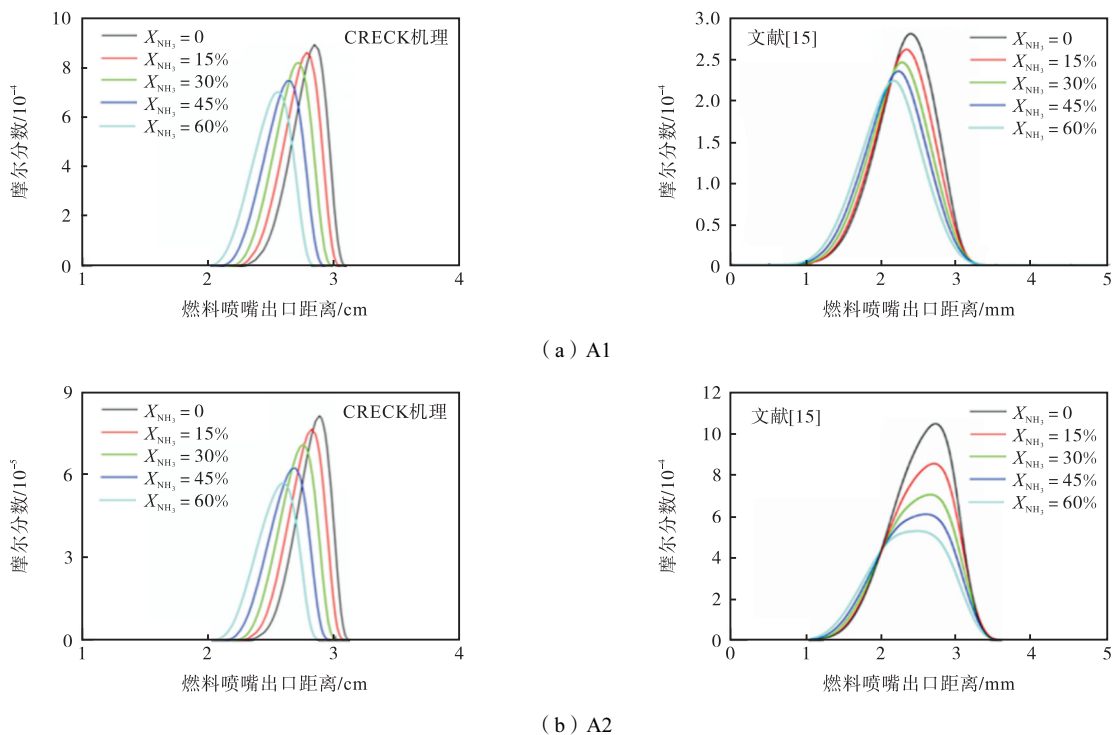


图 2 乙烯掺氨碳烟火焰 A1、A2 计算结果对比

Fig.2 Comparison of simulation results of A1, A2 in ethylene ammonia-doped soot flame

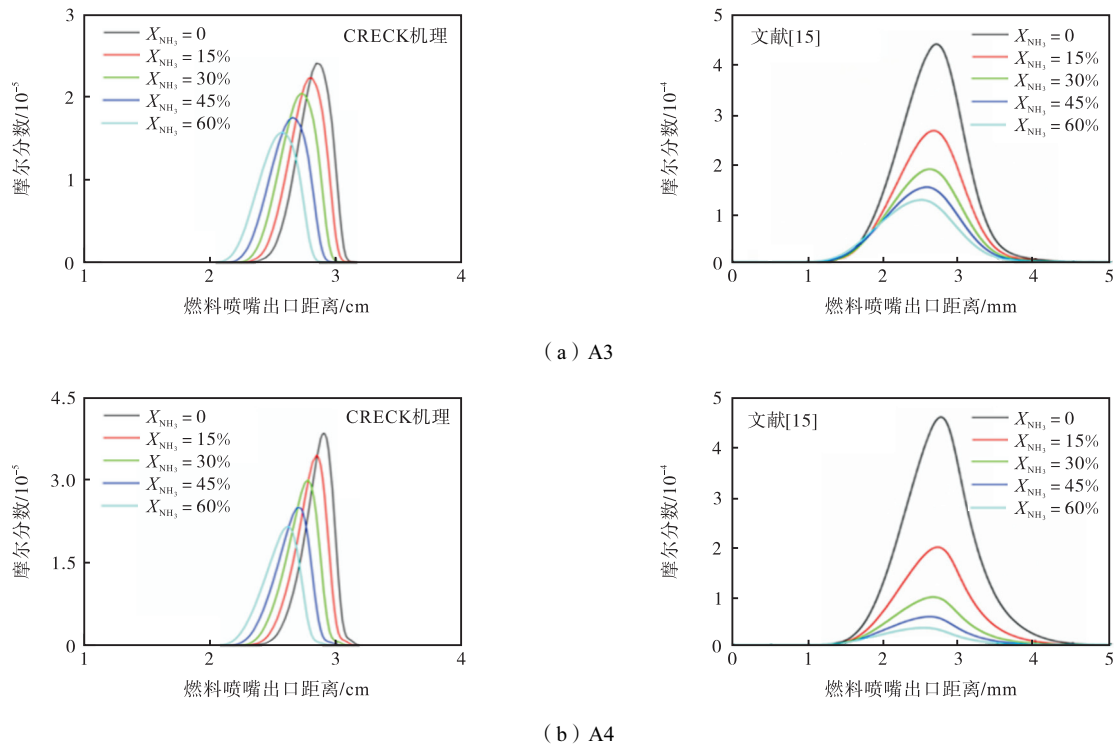


图3 乙烯掺氨碳烟火焰 A3、A4 计算结果对比

Fig.3 Comparison of simulation results of A3, A4 in ethylene ammonia-doped soot flame

量每翻一番,将这些质量相近的高分子归为一大类集总拟组分,称为 BINs,详见文献[23]. BIN5 是大型 PAH 分子向碳烟分子转变的分界点,机理模拟计算过程中, BIN5 的生成可以作为碳烟成核效应向碳烟表面生长过程转变的转捩点. 在下文的模拟结果分析中,将 BIN5+碳颗粒物的总浓度作为碳烟浓度分析.

2 实验结果与分析

2.1 碳烟体积浓度分布

图 4 为实验得到的生物航空燃油掺氢/掺氨火焰碳烟体积分数(f_v)二维分布. 图中从左到右掺混比例为 100%、50%、30%、0. 碳烟从火焰根部的两翼位置开始生成,并沿着火焰方向向中心区汇集. 对于燃油掺氢火焰,不同掺混比例下碳烟都在火焰高度为 12 mm 处附近生成,更高的掺混比例使得火焰中碳烟生成区域高度更大. 而对于燃油掺氨火焰,不同掺混比例下碳烟生成区域高度均为 10 mm,随着掺混比例升高,碳烟生成区域的起始高度也不断升高.

图 5(a)显示了燃油掺氢火焰中心线处的碳烟体积分数的轴向分布. 由图可知,在火焰高度 15 mm 处,碳烟 LII 信号在火焰中心线上开始产生,这是碳烟成核效应导致的. 沿着火焰高度向上方发展,碳烟体积浓度不断增长直至达到顶峰,这一过程中,碳烟表面增长过程起主导作用. 更高的氢气掺混比例条

件下,碳烟体积浓度峰值更高,对应火焰高度也更高. 对应于 0、30%、50%、100% 这 4 个不同掺混比例,浓度峰值依次为 1.08×10^{-6} 、 1.30×10^{-6} 、 1.41×10^{-6} 和 1.75×10^{-6} ,到达 95% 峰值的最低火焰高度依次为 19.7 mm、20.2 mm、20.7 mm 和 22.1 mm. 随着火焰高度升高,碳烟氧化效应不断增强,在达峰后起主导作用直至火焰末梢.

图 5(b)对应的是燃油掺氢火焰高度 15 mm 处碳烟体积分数的轴向分布. 由上文分析可知此时成核效应占主导地位. 此高度处中心线 LII 信号强度较低而两翼处有沿中心线对称的两个信号峰,即碳烟成核在两翼区域比在火焰中心处更早发生. 不同掺混比例下两翼区浓度峰值接近,其中 H100 工况下以 0.1×10^{-6} 的数值略高于其余 3 个掺氢工况. 图 5(c)为 20 mm 处的碳烟体积浓度分布,此处碳烟生成区域从两翼处向中心区汇集并转移,在中心区域形成一处平台,信号强度略有波动,但不同工况信号处于平均水平. 对于 15 mm 和 20 mm 两个火焰高度,此时成核效应和表面生长过程起主导作用,可以推断氢气掺混对这两个过程的影响并不显著. 图 5(d)对应于 25 mm 处的火焰高度,由上文可知此处碳烟氧化效应起主导作用,此处浓度峰值出现在火焰中心处,且越高的掺混比例对应更高的峰值. 氢气掺混显著抑制了火焰中碳烟氧化效应的强度,使得碳烟体积浓度峰值更高且达峰更晚.

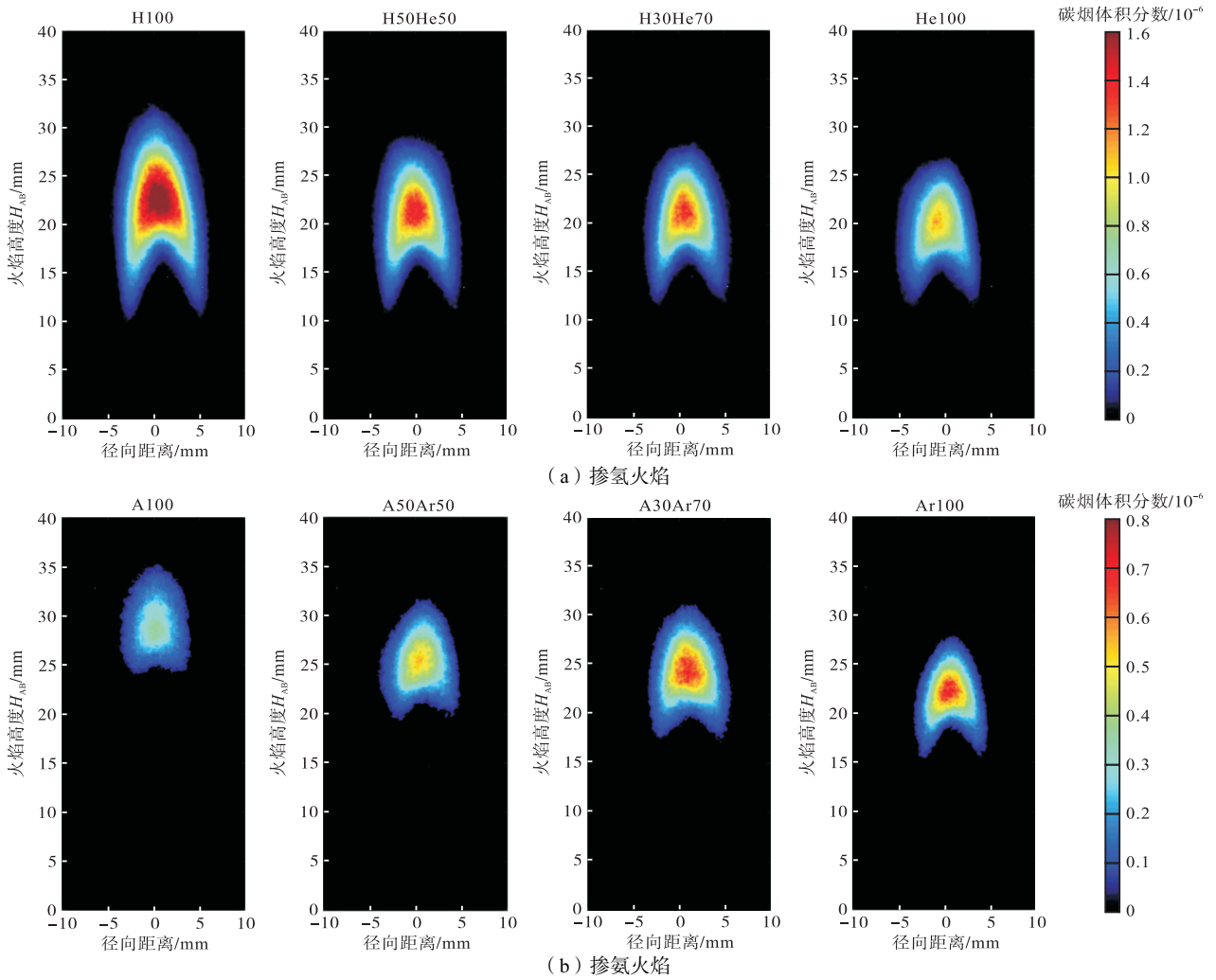


图4 HEFA-SAF燃油掺氢/掺氩火焰碳烟体积浓度(f_v)二维分布

Fig.4 2D-distribution of soot volume fraction (f_v) in doped HEFA-SAF soot flames

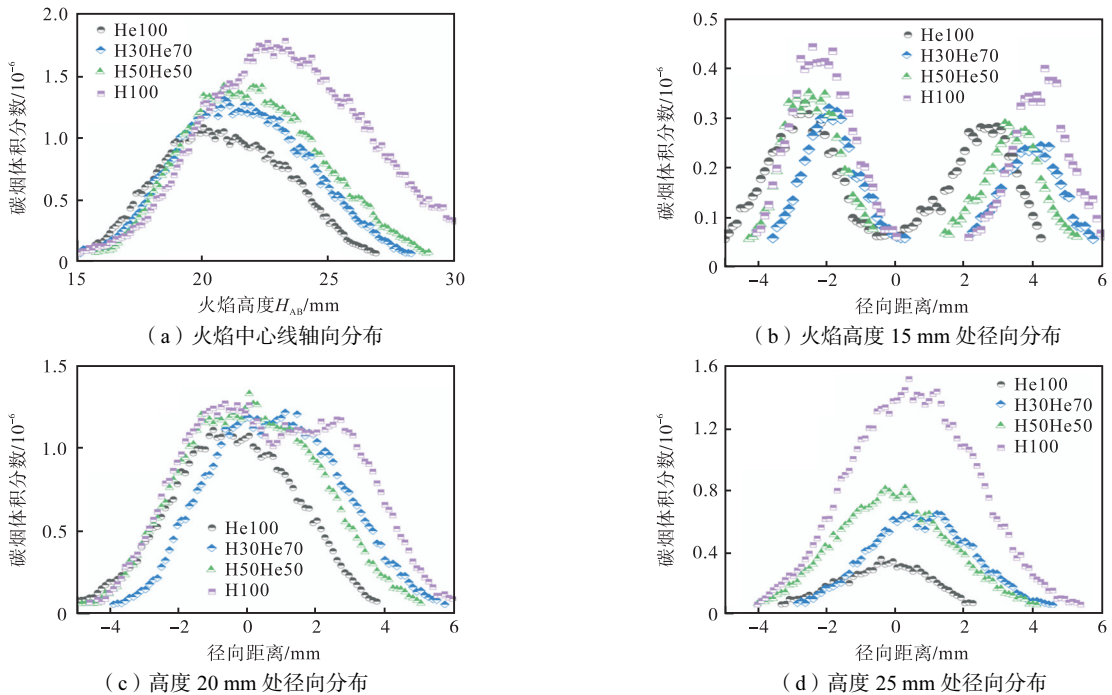


图5 HEFA-SAF燃油掺氢火焰碳烟体积分数(f_v)一维分布

Fig.5 1D-distribution of soot volume fraction (f_v) in hydrogen-doped HEFA-SAF soot flames

图 6 展示了燃油掺氨火焰 f_v 的轴向和径向分布. 与掺氨火焰相比, 氨掺混对于燃油火焰碳烟生成过程的影响有显著差异, 也不便于在同一火焰高度下对不同掺氨工况进行有效比较. 对应于 0、30%、50%、100% 这 4 个不同掺混比例, 碳烟起始高度分别为 18.7 mm、19.9 mm、21.4 mm 和 25.4 mm, f_v 峰值分别为 0.69×10^{-6} 、 0.63×10^{-6} 、 0.55×10^{-6} 和 0.38×10^{-6} , 到达 95% 峰值的对应高度为 21.9 mm、23.8 mm、24.7 mm 和 27.7 mm, 对应的碳烟增长率为 $0.17 \times 10^{-6}/\text{mm}$ (稀释工况) 和 $(0.12 \pm 0.01) \times 10^{-6}/\text{mm}$ (掺氨工况). 可以发现, 随着氨气掺混比例的升高, 火焰中

碳烟成核效应被削弱, 碳烟生成高度也越来越高, 低碳烟生成高度下两翼区的信号峰被显著削弱 (见图 4 工况 A100). 同时, 中心线处 f_v 峰值也显著降低, 显示了掺氨对表面生长过程的显著抑制. 对于燃油掺氨火焰, 可以认为中心线处 f_v 峰值即为火焰 f_v 峰值, 可以作为火焰碳烟生成效应的参照指标. 氨气掺混对于航煤火焰的碳烟成核效应和表面生长过程均有显著抑制作用, 对于火焰末端的碳烟氧化作用, 由于上述抑制作用的二次效应, 氨气掺混的一次效应需要深入分析.

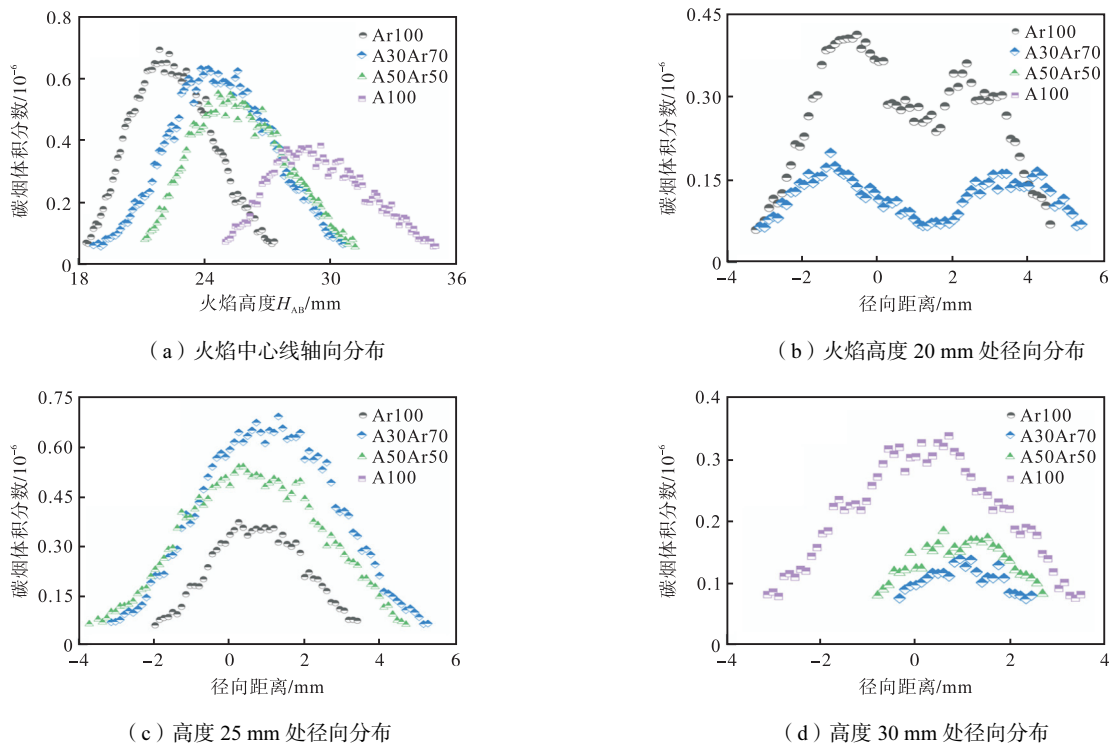


图 6 HEFA-SAF 燃油掺氨火焰碳烟体积浓度 (f_v) 一维分布

Fig.6 1D-distribution of soot volume fraction (f_v) in ammonia-doped HEFA-SAF soot flames

对应于 0、30%、50%、100% 这 4 个不同掺混比例, 到达 95% 峰值的最高火焰高度分别为 22.3 mm、25.6 mm、25.3 mm 和 29.5 mm, LII 信号消失高度 (小于 0.1×10^{-6}) 分别为 26.7 mm、29.8 mm、30.2 mm 和 34.0 mm, 对应的碳烟分解率为 $0.13 \times 10^{-6}/\text{mm}$ 、 $0.12 \times 10^{-6}/\text{mm}$ 、 $0.09 \times 10^{-6}/\text{mm}$ 和 $0.06 \times 10^{-6}/\text{mm}$. 碳烟掺氨火焰碳烟分解率与峰值碳烟体积浓度关系如图 7 所示, 呈现良好的线性关系, 因此, 对于燃油掺氨火焰, 需要控制峰值碳烟体积浓度在合理浓度, 峰值浓度太高会造成严重污染, 而峰值浓度太低会使得碳烟在燃烧过程中呈现更长的停留时间.

C_2H_2 的分布范围显著大于 C_3H_3 , 且 C_2H_2 的摩尔分数峰值比 C_3H_3 大两个数量级. 对于 Ar100 工况, 两种

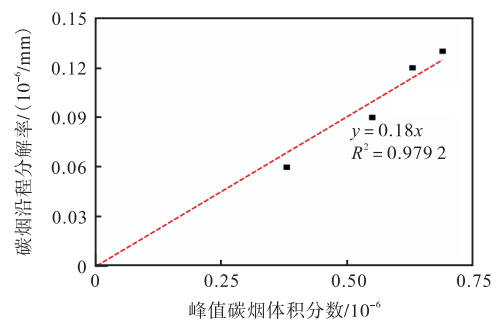
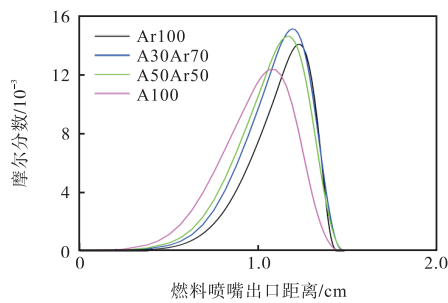


图 7 燃油掺氨火焰碳烟分解率与峰值碳烟体积浓度关系
Fig.7 Relationship between soot decomposition rate and peak soot volume fraction of ammonia doped flames

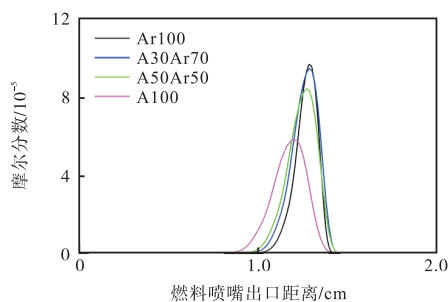
2.2 一维碳烟浓度分布模拟

图 8 展示了计算得到的苯 (A1) 的两个前驱体 C_2H_2 和 C_3H_3 的摩尔分数分布. 由计算结果可得,

前驱体的峰值均出现在距燃料出口 1.3 cm 处的位置. 火焰掺入氨气使得反应物摩尔分数峰值前移, 对于 C_2H_2 , 低浓度氨气掺混促进了反应物生成, 只有 A100 工况下 C_2H_2 生成受到抑制. 氨气对 C_3H_3 生成有抑制作用, 在高掺混比例下抑制作用变得更为显著.



(a) C_2H_2 摩尔分数



(b) C_3H_3 摩尔分数

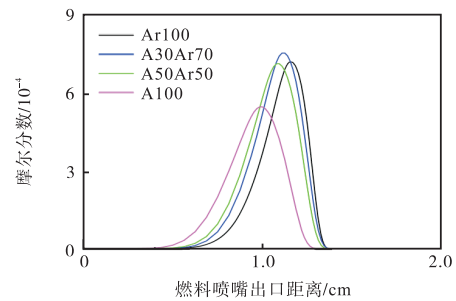
图 8 计算得到的燃油掺氨火焰 C_2H_2 和 C_3H_3 摩尔分数分布

Fig.8 The calculated distribution of C_2H_2 and C_3H_3 mole fractions of ammonia doped flames

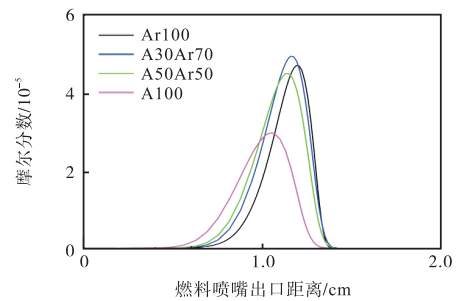
图 9 展示了计算得到的碳烟生成过程中 4 种重要的前驱体 PAHs 的摩尔分数分布, 依次为 A1 (C_6H_6)、A2 ($C_{10}H_8$)、A3 ($C_{14}H_{10}$) 及 A4 ($C_{16}H_{10}$). 由计算结果可知, 与掺氨对 C_2H_2 分子生成影响类似, 氨气对小分子 PAH 的生成随掺混比例增长先促进后抑制, 随着 PAH 分子从小变大, 促进作用减弱而抑制作用增强. 对于 A4 分子, 氨气掺混完全起到抑制作用. 这说明氨气掺入有利于 PAH 平均分子量的减少, 抑制了大分子 PAH 的形成, 有助于削弱碳烟成核效应.

为进一步说明掺氨对不同 PAHs 生成的影响, 图 10 展示了计算得到的不同掺混比下 4 种 PAHs 的归一化峰值浓度对比. 以 Ar100 工况作为基准. 可以发现, 当掺氨比在 50% 及以下时, 氨气掺混对 A1、A2、A3 等小分子 PAH 生成的影响并不明显, 小分子 PAH 的峰值浓度变化小于 6%. 当掺氨比在 30% 以下时, 低氨气浓度使得火焰中 PAHs 生成更加接近燃油火焰. 当掺氨比达到 100% 时, 所有 PAHs 的生成都受

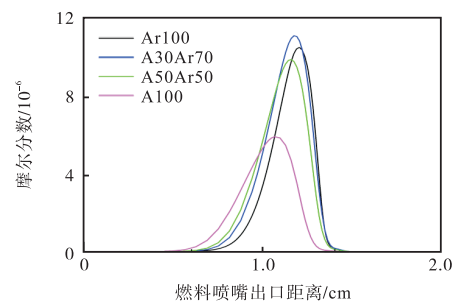
到了高氨气浓度的抑制, 且 PAHs 的分子越大, 受到的抑制效果越显著. A100 工况下 A1 浓度峰值减少了 24.1%, 通过 PAH 增长路径的放大作用, 使得 A4 的浓度峰值减少了 63.8%. A4 浓度的大幅减少, 对



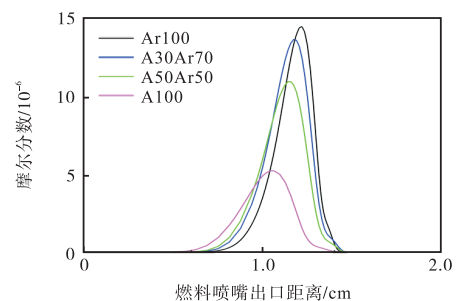
(a) A1



(b) A2



(c) A3



(d) A4

图 9 计算得到的燃油掺氨火焰 A1、A2、A3、A4 的摩尔分数分布

Fig.9 The calculated distribution of A1, A2, A3 and A4 mole fractions of ammonia doped flames

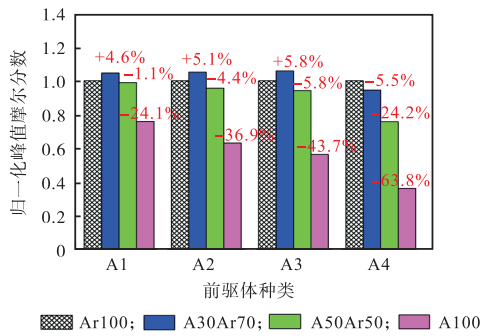
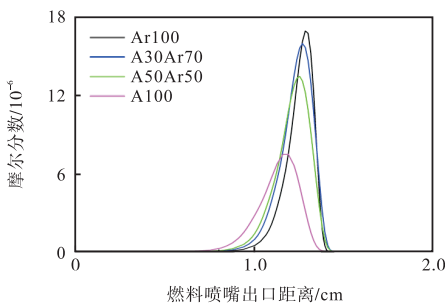


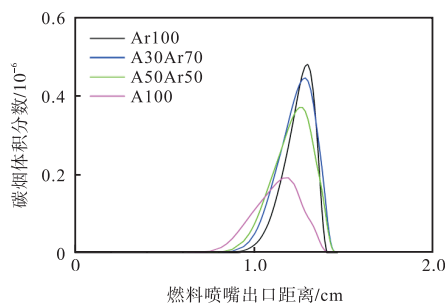
图 10 不同燃油掺氨工况下归一化 PAHs 峰值浓度对比
Fig.10 Comparison of normalized PAHs peak mole fractions under different ammonia doping ratios

于 PAH 增长路径的下游直至碳烟形成, 都有显著的抑制作用.

图 11 为计算得到的两组集总拟组分 BINs 的摩尔分数分布. 其中, 大型 PAHs 包括 20~160 个碳原子的一系列 BINs, 碳烟体积分数则是大于等于 320 个碳原子的伪组分, 即 BIN5 及更大的 BINs 的浓度和. 从图中可以看出, 掺氨对这两类组分的浓度影响总体上与 A4 是一致的. 同时注意到, 碳烟体积分数的模拟结果与实验结果处于同一数量级, 这为通过机理模拟预测碳烟生成提供了可信的依据. 图 12 为燃油掺氨火焰计算与实验得到的碳烟体积分数峰值对比



(a) 大型 PAHs 摩尔分数



(b) 碳烟体积分数

图 11 计算得到的燃油掺氨火焰大型 PAHs (BIN1-4) 摩尔分数和碳烟体积分数 (BIN5+) 分布

Fig.11 The calculated distribution of mole fraction of large PAHs (BIN1-4) and soot volume fraction (f_v , BIN5+) of ammonia doped flames

比. 从图中可得出, 机理模拟与实验得到的碳烟体积分数峰值随着氨气掺混比例升高, 表现出一致的变化趋势, 且体积掺氨比小于等于 50% 时或热值掺混比小于等于 30%, 模拟值与实验值的比值基本维持稳定, 接近 0.7.

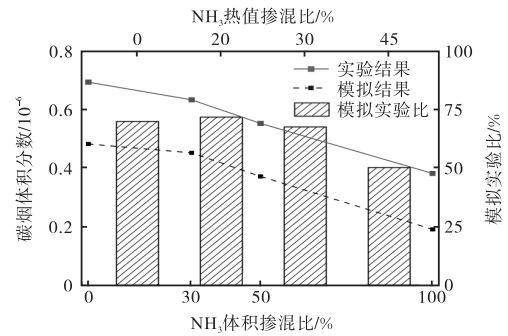
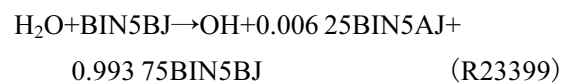
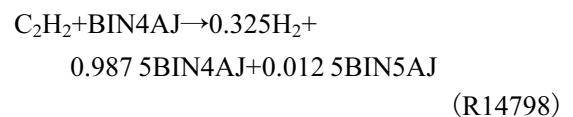


图 12 计算与实验得到掺氨工况的碳烟体积分数峰值对比

Fig.12 Comparison of peak soot volume fraction of ammonia doped flames obtained by simulation and experiment

为深入探究掺氨工况下影响碳烟生成的关键化学反应, 下面以 BIN5AJ 作为碳烟代表组分, 对其生成速率 (ROP) 影响最大的 10 步反应进行了分析, 掺氨工况下的 ROP 分布如图 13 所示.

由图 13 可以发现, 掺氨工况下重要的 BIN5AJ 生成反应为反应 (R14798)、(R17061) 和 (R23399). 对应的反应方程式如下所示:



可以发现, 反应 (R14798) 为 HACA 过程, 反应 (R17061) 为碳烟脱氢碳化过程, 而反应 (R23399) 为碳烟加氢过程, 反应 (R17061) 和 (R23399) 总体使得碳烟脱氢碳化. 随着掺氨比上升, C₂H₂ 生成浓度降低, HACA 过程和碳烟脱氢碳化过程均被抑制, 这一变化抑制了碳烟表面生长过程的进行, 进而降低了火焰中碳烟生成水平.

下文开始对燃油掺氨火焰的模拟计算结果进行分析. 图 14 和图 15 为模拟得到的碳烟火焰中关键组分 C₂H₂、C₃H₃、A1、A2、A3、A4、大型 PAHs 和碳烟的体积分数分布图. 与掺氨火焰不同, 燃油掺氨火焰的模拟结果与实验数据相比存在较大偏差. 对于

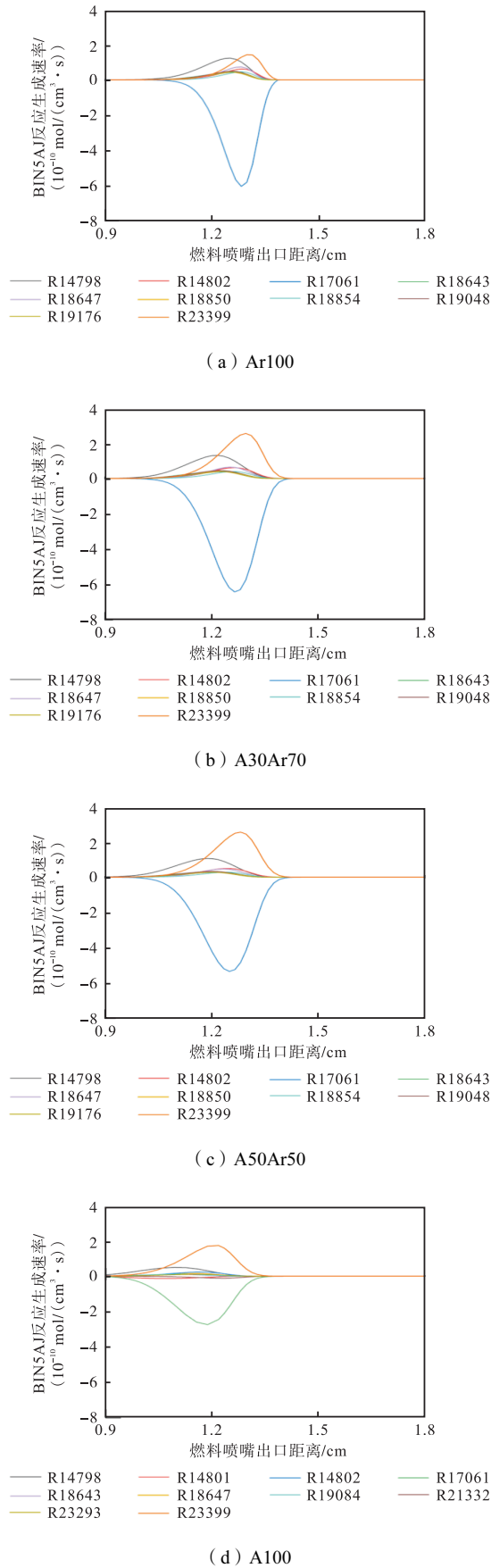


图 13 计算得到的燃油掺氨火焰 BIN5AJ 的生成速率分布
Fig.13 The calculated distribution of rate of production (ROP) of BIN5AJ of ammonia doped flames

掺氢火焰, A1 生成的浓度相比于掺氨火焰更取决于活性自由基 C_3H_3 的生成, 在模拟计算过程中, 高掺氢比显著抑制了多种 PAHs 的生成, 进而抑制了碳烟成核效应, 这与碳烟 LII 实验得到的结论并不一致. 笔者先前的研究^[5]认为在碳烟生成过程中, 氢气的引入虽然抑制了传统的 PAH 增长路径析氢-乙炔

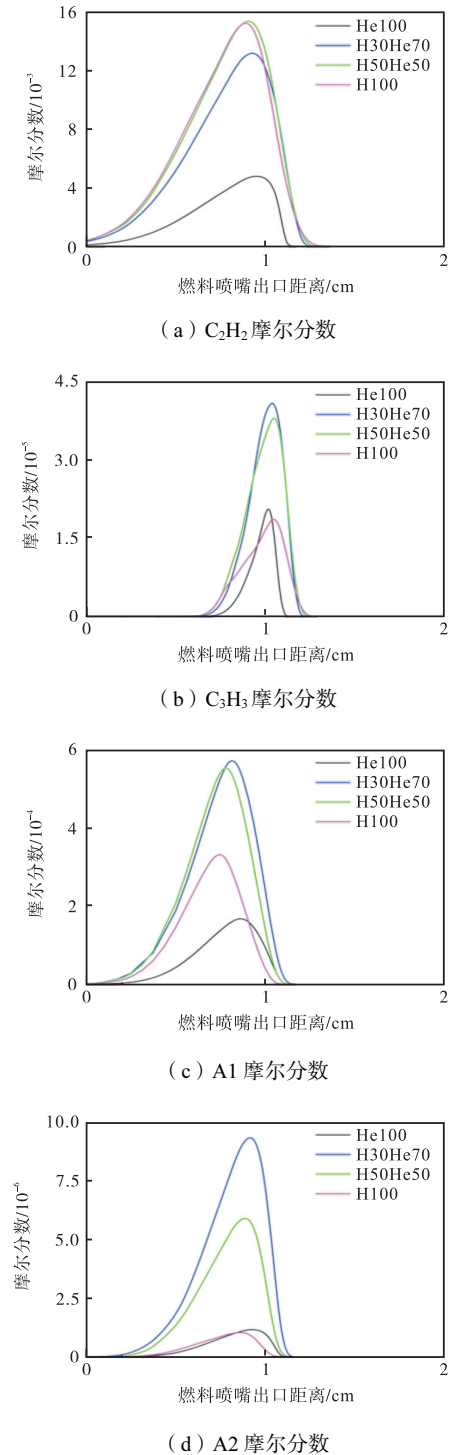


图 14 计算得到的燃油掺氨火焰 C_2H_2 、 C_3H_3 、A1、A2 的摩尔分数
Fig.14 The calculated distribution of mole fractions of C_2H_2 , C_3H_3 , A1, A2

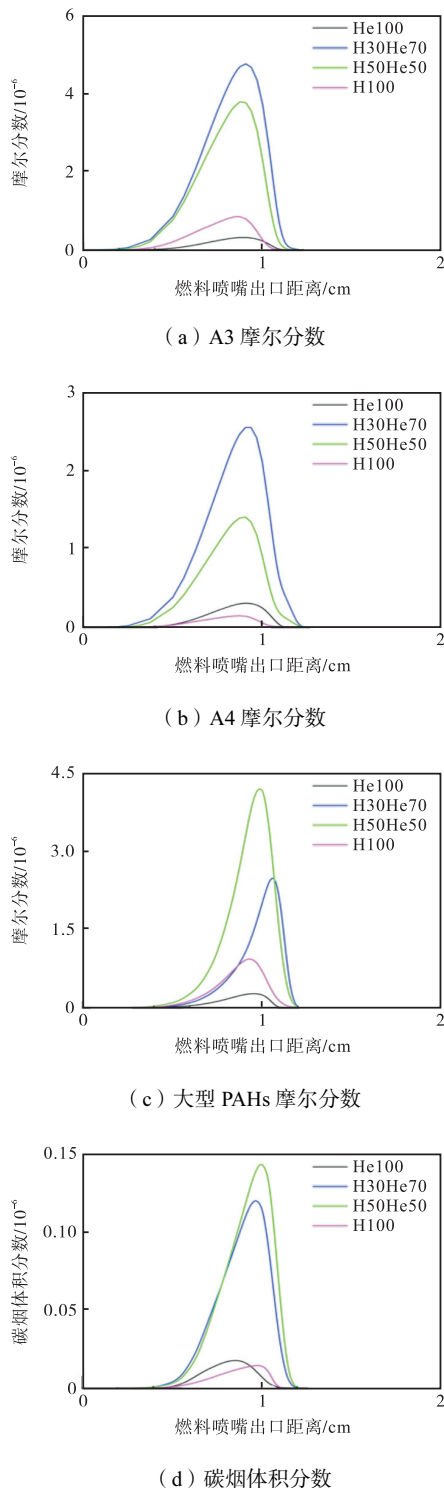


图 15 计算得到的燃油掺氢火焰 A3、A4、大型 PAHs 的摩尔分数和碳烟体积分数分布

Fig.15 The calculated distribution of mole fractions of A3, A4 and Large PAHs and soot volume fraction of hydrogen doped flames

加成(HACA)过程,但是新型的 PAH 增长路径如多环芳烃的二聚等过程没有被纳入机理考虑中.因此需要对燃油掺氢火焰中 PAHs 增长的过程进行深入研究,进一步发展 PAH/soot 机理,以便对实验结果进行更好的预测.

本文认为高掺氢比下模拟计算结果与实验结果不相符,并不可靠,但是中低掺氢比工况下模拟计算结果具有一定的参考价值.图 16 为计算得到的中低掺氢比下燃油掺氢火焰 C_2H_2 和 C_3H_3 的分布.两种 A1 前体随掺氢比变化呈现不同趋势,依次命名为 C_2H_2 模式和 C_3H_3 模式.

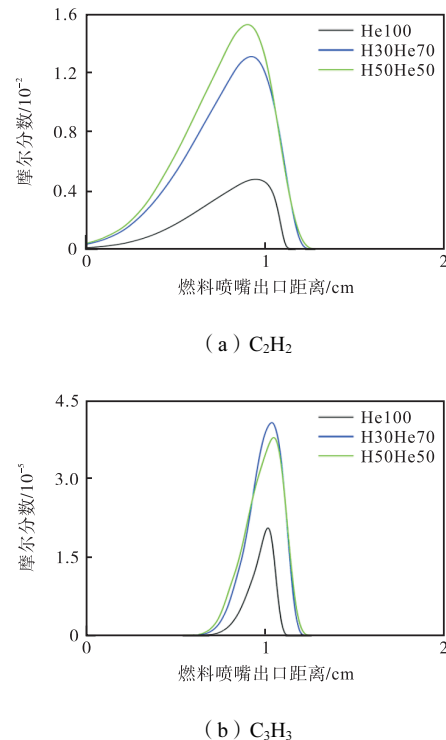


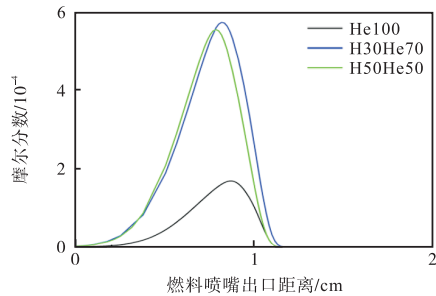
图 16 计算得到的燃油掺氢火焰 C_2H_2 和 C_3H_3 摩尔分数分布(H100 除外)

Fig.16 The calculated distribution of C_2H_2 and C_3H_3 mole fractions of hydrogen doped flames (except H100)

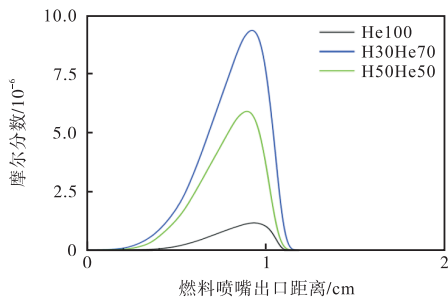
图 17 为计算得到的中低掺氢比下燃油掺氢火焰 4 种重要 PAHs 的摩尔分数分布.多种 PAHs 的分布区域和浓度峰位置具有良好的 consistency,表现为 C_3H_3 模式.与掺氢工况相比,在燃油掺氢火焰中, C_3H_3 的浓度对后续多环芳烃的生成起到决定性作用.与零掺氢工况 He100 相比,氢掺混促进了全部 4 种重要 PAHs 的生成,尽管掺氢比 50% 工况下 4 种 PAHs 的浓度要低于掺氢比 30% 工况,但仍高于零掺氢工况,这些小型 PAHs 继续向大型 PAHs 转变,使得掺氢工况下碳烟生成变多.

图 18 为计算得到的中低掺氢比下两组集总拟组分的摩尔分数分布,表现为 C_2H_2 模式,与 4 种重要 PAHs 随掺氢比的变化规律不同.这说明掺氢火焰中大型 PAHs 除了从小型 PAHs 增长而来,还有其他来源,这些大型 PAHs 进一步增长形成碳烟以后,模拟得到的碳烟随掺氢比变化的规律与实验结果相符合,这验证了中低掺氢比下模拟结果的参考价值.

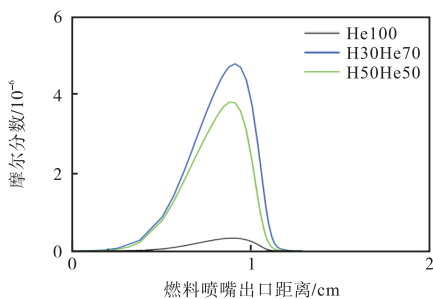
基于以上结论,为深入探究掺氢工况下影响碳烟生成的关键化学反应,下面以 BIN5AJ 作为碳烟代表组分,对其生成速率(ROP)影响最大的 10 步反应进行了分析,掺氢工况下(H100 除外)的 ROP 分布如图 19 所示.



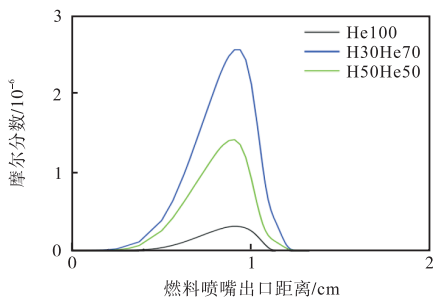
(a) A1



(b) A2



(c) A3

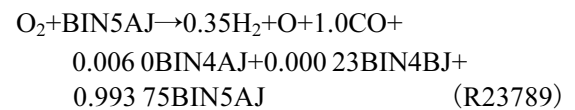
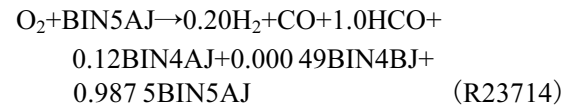
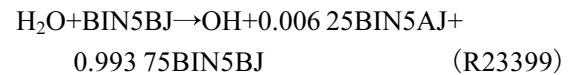
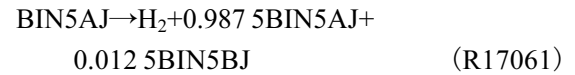
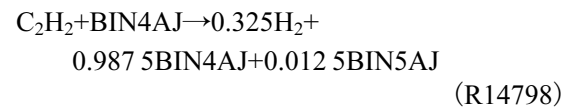


(d) A4

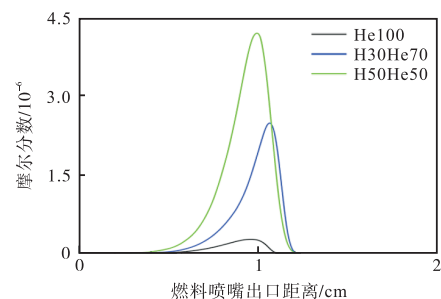
图 17 计算得到的燃油掺氢火焰 A1、A2、A3、A4 的摩尔分数分布(H100 除外)

Fig.17 The calculated distribution of A1, A2, A3 and A4 mole fractions of hydrogen doped flames(except H100)

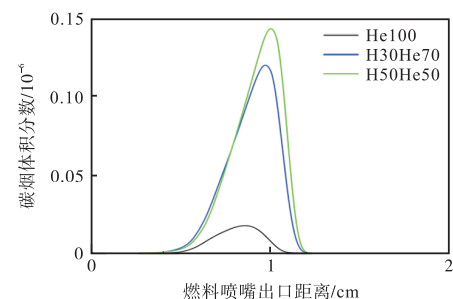
由图 19 可以发现,掺氢工况下重要的 BIN5AJ 生成反应为反应(R14798)、(R17061)、(R23399)、(R23714)和(R23789). 对应的反应方程式如下:



其中反应(R14798)为 HACA 反应,反应(R17061)为碳烟碳化过程,反应(R23399)为碳烟加氢过程,反应(R23714)和(R23789)为碳烟氧化分解过程. 可以发现纯油工况下所有反应均发生,掺氢以后碳烟加氢过程(R23399)和碳烟碳化过程的逆反应 R-17061 显著增强,同时抑制了碳烟分解过程的反应(R23714)和(R23789). 氢掺混使得碳烟氧化分解受到抑制,使得碳烟生成变多,这与本文实验得出的结论一致.



(a) 大型 PAHs 摩尔分数



(b) 碳烟体积分数

图 18 计算得到的燃油掺氢火焰大型 PAHs(BIN1-4)摩尔分数和碳烟体积分数(BIN5+)分布(H100 除外)

Fig.18 The calculated distribution of mole fraction of Large PAHs(BIN1-4) and soot volume fraction (f_v , BIN5+) of hydrogen doped flames(except H100)

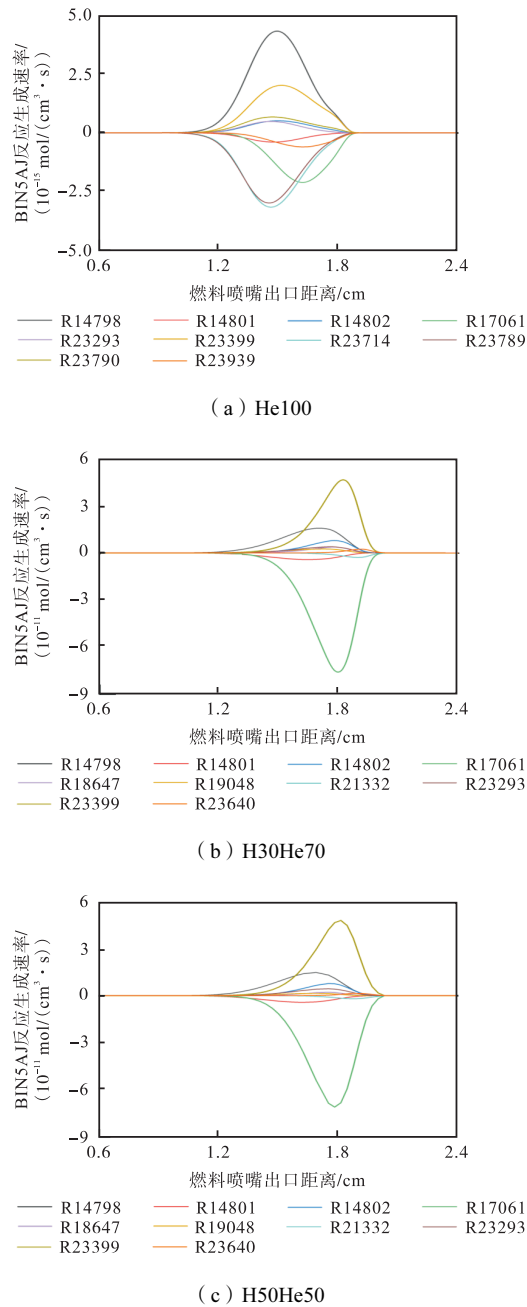


图 19 计算得到的燃油掺氢火焰 BIN5AJ 的生成速率分布 (H100 除外)

Fig.19 The calculated distribution of rate of production (ROP) of BIN5AJ of hydrogen doped flames (except H100)

3 结论

本文针对加氢酯及脂肪酸替代航空燃料 (HEFA-SAF) 层流伴流扩散火焰的碳烟生成过程, 通过实验和数值模拟的方式对氢气或氨气掺入对碳烟生成过程的影响效应进行了研究, 旨在进一步揭示该航空燃料与氢氨燃料共燃碳烟生成的内在机理. 得出的主要结论为:

(1) HEFA-SAF 掺氢/掺氨火焰的碳烟主要在火

焰两翼区生成, 沿着火焰方向向中心区汇聚. 氢掺混对 HEFA 火焰的碳烟成核和表面生长过程影响不大, 最主要的作用机理为对碳烟氧化分解过程的延迟启动作用. 氨掺混对碳烟生成过程带来了两方面的影响, 一方面使得碳烟生成速率降低, 另一方面使得碳烟分解速率降低, 因此选择合适的掺氨比可使两者综合作用下的碳烟浓度达到最低.

(2) 本文使用的模拟方法除高氢掺混比工况外, 对其余工况的实验结果预测均较好. 氨掺混工况下的 BIN5AJ (碳烟代表组分) 的 ROP 分析结果表明, 掺氨比上升抑制了火焰中 C_2H_2 的生成, 使得碳烟表面生长过程的 HACA 反应受到抑制. 氢掺混工况下的 BIN5AJ (碳烟代表组分) 的 ROP 分析结果表明, 掺氢比上升使火焰中 H 自由基浓度上升, 抑制了碳烟氧化分解反应的进行.

参考文献:

- [1] Xu Z, Wang M, Chang L, et al. Assessing the particulate matter emission reduction characteristics of small turbofan engine fueled with 100% HEFA sustainable aviation fuel[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 945: 174128.
- [2] Liu F, Ai Y, Kong W. Effect of hydrogen and helium addition to fuel on soot formation in an axisymmetric coflow laminar methane/air diffusion flame[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(8): 3936-3946.
- [3] Sun Z, Dally B, Nathan G, et al. Effects of hydrogen and nitrogen on soot volume fraction, primary particle diameter and temperature in laminar ethylene/air diffusion flames[J]. *Combustion and Flame*, 2017, 175: 270-282.
- [4] Khanehazar A, Cepeda F, Dworkin S B. The influence of nitrogen and hydrogen addition/dilution on soot formation in coflow ethylene/air diffusion flames[J]. *Fuel*, 2022, 309: 122244.
- [5] Xin S, He Y, Weng W, et al. Effects of hydrogen on PAH and soot formation in laminar diffusion flames of RP-3 jet kerosene and its surrogate[J]. *Fuel*, 2024, 358: 130220.
- [6] Gülder Ö L, Snelling D R, Sawchuk R A. Influence of hydrogen addition to fuel on temperature field and soot formation in diffusion flames[J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1996, 26(2): 2351-2358.
- [7] Akram M Z. Study of hydrogen impact on lean flammability limit and burning characteristics of a kerosene sur-

- rogate[J]. *Energy*, 2021, 231: 120925.
- [8] Xu L, Yan F, Wang Y, et al. Chemical effects of hydrogen addition on soot formation in counterflow diffusion flames: Dependence on fuel type and oxidizer composition[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 213: 14-25.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Li Y, Zhang Y, Zhan R, et al. Experimental and kinetic modeling study of ammonia addition on PAH characteristics in premixed n-heptane flames[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 214: 106682.
- [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] Ren F, Cheng X, Gao Z, et al. Effects of NH_3 addition on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation in C_2H_4 co-flow diffusion flames[J]. *Combustion and Flame*, 2022, 241: 111958.
- [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] 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.
- [17] Cepeda F, Dworkin S B, Karataş A E. Investigation of soot suppression by ammonia addition to laminar ethylene flames at varying pressure[J]. *Combustion and Flame*, 2023, 251: 112728.
- [18] Steinmetz S A, Ahmed H A, Boyette W R, et al. Effects of ammonia and hydrogen on the sooting characteristics of laminar coflow flames of ethylene and methane[J]. *Fuel*, 2022, 307: 121914.
- [19] Boyette W R, Steinmetz S A, Guiberti T F, et al. Soot formation in turbulent flames of ethylene/hydrogen/ammonia[J]. *Combustion and Flame*, 2021, 226: 315-324.
- [20] Yan Z, Yang Y, Li Q, et al. Study on effects of NH_3 and/or H_2 addition on the characteristics of soot formation and gas emissions in a laminar ethylene diffusion flame[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 242: 107633.
- [21] 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.
- [22] Pejpichestakul W, Ranzi E, Pelucchi M, et al. Examination of a soot model in premixed laminar flames at fuel-rich conditions[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(1): 1013-1021.
- [23] Saggese C, Ferrario S, Camacho J, et al. Kinetic modeling of particle size distribution of soot in a premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame[J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(9): 3356-3369.