

氢气/氮气添加对乙烯扩散火焰碳烟生成影响的模拟研究

闫治宇^{1,2}, 史聪灵², 熊新怡¹, 雷博涵¹, 李倩倩¹, 王金华¹, 黄佐华¹

(1. 西安交通大学绿色氢电全国重点实验室, 710049, 西安;

2. 中国安全生产科学研究院城市安全研究所, 100012, 北京)

摘要: 针对氢气添加对碳烟生成是化学促进还是抑制的问题, 采用二维数值模拟对纯乙烯、添加氮气和添加氢气的同轴协流扩散火焰开展了系统研究。分析了添加 30% 体积分数的氢气、氮气后, 其对火焰温度、碳烟体积分数、颗粒生长、成核、前驱物演变和氧化等过程的影响, 获取了相关特征参数的变化规律, 阐明了低比例氢气添加对碳烟生成的化学促进作用机制。模拟结果表明: 相较于添加体积分数为 30% 的氧气火焰, 添加体积分数为 30% 的氢气火焰能够在一定程度上促进碳烟形成, 碳烟峰值体积分数从 4.37×10^{-6} 增加至 4.52×10^{-6} , 但掺氢引起的温度场变化对碳烟生成的影响作用较小; 掺氢带来的化学促进作用主要通过加速多环芳香烃(PAHs)的生成和颗粒成核速率实现, 进而在 PAHs 沉积作用而非脱氢加乙炔反应主导下促使颗粒质量增加; 掺氢能够通过同时增加 OH 和 O₂ 的氧化速率促进颗粒氧化, 但其带来的化学促进颗粒生长作用要大于氧化促进作用。该研究可为掺氢燃烧的碳烟颗粒控制提供理论依据。

关键词: 氢气/氮气; 乙烯; 同轴协流扩散火焰; 碳烟; 化学促进作用

中图分类号: TK40 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202510013 **文章编号:** 0253-987X(2025)10-0137-11

Simulation Study on the Effect of Hydrogen/Nitrogen Addition on Soot Formation in Ethylene Diffusion Flames

YAN Zhiyu^{1,2}, SHI Congling², XIONG Xinyi¹, LEI Bohan¹,

LI Qianqian¹, WANG Jinhua¹, HUANG Zuohua¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Urban Security Institute, China Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100012, China)

Abstract: To address the question of whether hydrogen addition chemically promotes or inhibits soot formation, a two-dimensional numerical simulation is conducted to systematically investigate pure ethylene, nitrogen-added, and hydrogen-doped co-flow diffusion flames. The effects of adding 30% hydrogen/nitrogen by volume on flame temperature, soot volume fraction, particle growth, nucleation, precursor evolution, and oxidation processes are analyzed. The variations in key characteristic parameters are obtained, and the mechanism of the chemical promotion effect of low-proportion hydrogen addition on soot formation is elucidated. The simulation results show

收稿日期: 2025-02-05。 作者简介: 闫治宇(1994—), 男, 博士生; 李倩倩(通信作者), 女, 副教授, 博士生导师。
基金项目: 国家自然科学基金联合基金重点资助项目(U2341282); 航空发动机与燃气轮机基础科学中心重点资助项目(P2022-B-II-014-001)。

网络出版时间: 2025-06-09

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20250608.1653.002>

that compared to nitrogen-diluted flames, the addition of 30% hydrogen slightly promotes soot formation, with the peak soot volume fraction increasing from 4.37×10^{-6} to 4.52×10^{-6} , while the influence of hydrogen-induced temperature field changes on soot formation is minor. The chemical promotion effect of hydrogen addition is primarily achieved by accelerating the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and particle nucleation rates, thereby enhancing particle mass growth through PAHs deposition rather than dehydrogenation-acetylene reactions. Although hydrogen addition promotes particle oxidation by simultaneously increasing OH and O_2 oxidation rates, its chemical promotion of particle growth outweighs the oxidation enhancement. This study provides theoretical insights for controlling soot particles in hydrogen-doped combustion.

Keywords: hydrogen/nitrogen; ethylene; co-flow diffusion flame; soot; chemical promotion

由于碳氢燃料燃烧生成的碳烟颗粒是形成雾霾天气的主要元凶,也是人体产生呼吸道疾病的风险源之一,因此控制碳氢燃料燃烧碳烟的生成具有重要意义^[1]。氢气被认为是未来清洁能源的重要载体,并具有燃烧速度快、可燃极限范围宽、燃烧温度高等优点,但也具有存储、运输成本高、安全风险高、燃烧 NO_x 排放高等缺点。氢气直接应用于燃烧装置中还存在极大挑战,因此将氢气以不同比例与碳氢燃料掺烧,已逐渐成为过渡阶段的可行方案。

目前,已有学者在基础火焰中开展碳氢燃料掺氢燃烧对碳烟生成影响的研究。因氢气中不含碳,研究普遍认为随着掺氢比增加,碳烟体积分数随之降低^[2],但降低的程度有显著差别。掺氢主要通过稀释效应、化学效应、热效应等对燃烧过程的碳烟生成产生影响,但在二维同轴扩散火焰中,掺氢产生的化学效应是促进或是抑制还存在较大争议^[3]。

Gülder 等^[4]在 20 世纪末开展了常温、常压下乙烯同轴扩散火焰中掺混氢气的实验研究,结果表明相比于掺混 20% 氮气的稀释工况,掺混 20% 氢气时的化学作用会进一步降低碳烟体积分数。Guo 等^[5]的模拟研究指出,随着燃料管出口处氢分子含量增加,碳烟表面生长区的氢原子含量降低,导致脱氢加乙炔(HACA)机理正向反应被抑制,从而抑制了碳烟的生成。Zhao 等^[6]利用激光诊断方法指出,添加氢气不会明显改变碳烟粒径,但相较于氮气工况,掺氢会进一步降低碳烟体积分数,导致总碳烟降低量从 19% 增至 23%。Wang 等^[7]利用实验测量和耦合 ABF 机理模拟了氢气、氮气对乙烯同轴扩散火焰碳烟的影响,结果均表明掺氢存在化学抑制作用,氢气的化学效应归因于较高的 H 和 H_2 摩尔分数,以及较低的 H 与 H_2 摩尔分数之比,从而直接降低了丙烷(C_3H_8)和多环芳香烃(PAHs)的摩尔分数,进而降低了碳烟的成核速率,并间接抑制了碳烟

的表面生长过程。Lin 等^[8]指出随着掺氢量增加,甲烷火焰碳烟中芳香族和脂肪族官能团的相对含量增加,而乙烯火焰碳烟中相同官能团的相对含量大多表现出不同的变化趋势。在近些年的研究中,氢气的化学效应对碳烟的影响效果不同。Sun 等^[9]利用激光诊断技术,对比了氢气和氮气添加对乙烯层流扩散火焰中的碳烟影响,结果表明无论是稀释添加还是替换添加,氢气掺混工况对碳烟体积分数和颗粒粒径的抑制程度都弱于氮气掺混条件,掺氢 40% 可将总碳烟负荷降低约 20%,而掺混氮气可降低约 50%。Khanezhzar 等^[10]利用德国宇航中心(DLR)机理^[11]结合虚拟物种替换模拟方法,进一步证实了氢气会产生化学促进作用,且较高的表面生长速率和延迟的氧化速率能够导致碳烟体积分数增加。Yang 等^[12]测量了 1~10 bar 压力条件下氢气和氮气对乙烯扩散火焰的影响,发现无论是常压还是高压,氢气的化学效应都会增大碳烟产量,且随着压力增加效果更加明显。Liu 等^[13]通过模拟发现,氮气添加比氢气添加更能有效降低甲烷火焰中碳烟的生成,掺氢对甲烷碳烟火焰同样存在化学促进作用。Pandey 等^[14]实验观察到乙炔火焰中掺氢可将火焰中心温度提高 50~100 K,颗粒质量和初级粒子会随着氢气添加而减少,但颗粒粒径会随火焰高度的增加而增大,表明掺氢能够促进颗粒的表面生长。Sun 等^[15]利用模拟探究了不同压力下氢气添加和替代对 Jet-A1 层流扩散火焰碳烟生成的影响,结果表明氮气稀释下的碳烟峰值体积分数降低幅度最小,替代掺氢下的降低幅度最大,直接掺氢的效果介于二者之间。本研究团队也在近期采用多参量光学诊断对氢气和氮气添加的乙烯同轴扩散火焰的碳烟和 PAHs 进行了测量,发现氢气添加工况的碳烟体积分数和 PAHs 摩尔分数都高于氮气添加工况^[16]。

由以上研究可见,已有研究针对掺氢对碳烟生成的化学效应开展了实验和模拟研究,但结果尚存在较大差异。因此,关于掺氢对碳烟生成的影响还有待更加全面且深入的研究。由于 Sun 等^[9]对氢气添加和氮气添加工况的乙烯同轴扩散火焰已进行过详细的二维定量测量,因此本文选用氮气作为氢气的物理稀释对照组进行对比分析,以验证本团队实验和模拟结果规律的一致性、准确性。本文在前期氢气添加对乙烯扩散火焰碳烟生成影响的光学诊断研究结果的基础上,结合二维数值模拟手段,对纯乙烯、氮气添加及氢气添加乙烯扩散火焰开展研究,系统解析氢气添加对二维扩散火焰碳烟生成的作用机制。

1 数值模拟方法

采用加拿大多伦多大学 Murray Thomson 课题组开发的 CoFlame 碳烟计算代码^[17],对乙烯掺氢火焰的碳烟生成过程进行详细模拟。该代码在求解气体控制方程的同时,采用分区法耦合了颗粒动力学模型,并考虑了详细的碳烟成核生长氧化过程,以获得与实验相近的碳烟体积分分数、火焰温度、物种摩尔分数及成核生长速率等,详细介绍可见文献^[17]。

由于德国宇航中心构建的 DLR 机理对 C1、C2 燃料有更加精确的预测效果,因此本文采用该机理进行模拟^[18]。该机理包含 94 个物种,723 个反应,可模拟燃料裂解和 PAHs 的反应(最大可达 5 环)。模拟中,设置同轴扩散燃烧器尺寸与本团队实验所用燃烧器一致^[16],即燃料管直径为 10.9 mm,空气管直径为 89 mm。模拟工况也与实验一致,分为纯乙烯、添加 30%氮气和添加 30%氢气 3 种工况。空气流速为 12.86 cm/s。纯乙烯工况下,燃料流速为 2.86 cm/s。保证乙烯流量不变,将氮气/氢气以总体积流量的 30%直接添加至燃料中时,燃料流速为 4.08 cm/s。环境温度为 298 K,并为常压条件。

计算域设置及网格划分如图 1 所示,整个计算区域径向距离 r 为 4.5 cm,轴向距离 z 为 11.7 cm。网格划分为部分拉伸的非均匀网格,以保证碳烟形成区域的计算收敛性。网格数为 192×88 ,验证后发现进一步细化网格对计算结果的影响甚微。将火焰轴线设定为对称边界条件,上方出口应用零梯度条件,右侧设定为自由滑移边界。采用火焰温度和碳烟体积分分数判断计算是否收敛,若这两项迭代的最大相对误差均小于 0.001,则认为收敛。

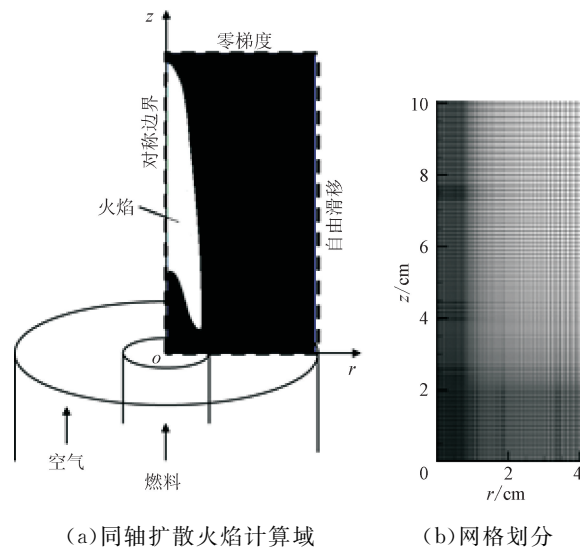


图 1 火焰计算区域与网格划分

Fig. 1 Flame calculation region and grid settings

首先,对纯乙烯工况进行验证,将本文模拟结果与文献^[9]的实验结果进行比较。实验采用的同轴燃烧器燃料管直径为 10.5 mm,空气管直径为 97.7 mm,乙烯流速为 4 cm/s,空气流速为 64.2 cm/s,温度为 20 °C,环境为常压条件。设置模拟火焰与实验一致,得到的结果如图 2 所示,其中 h_{HAB} 定义为燃烧器出口上方的高度。由图 2 可见,本文结果能较好地模拟同轴火焰内的碳烟分布,包括碳烟的起始生成位置、高体积分分数区间及高度。计算得到的碳烟峰值体积分分数为 6.34×10^{-6} ,而文献^[9]实

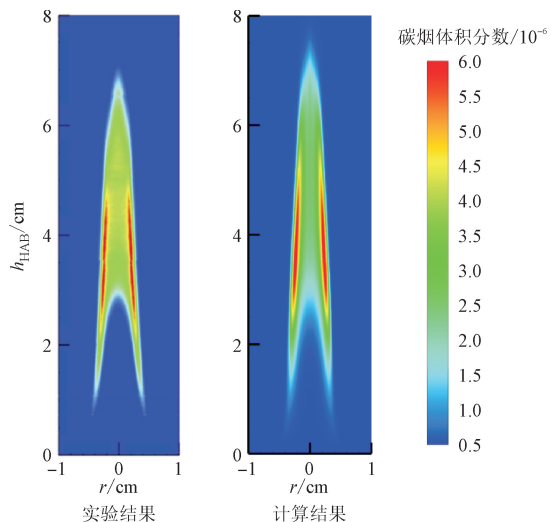


图 2 纯乙烯工况下碳烟峰值体积分数的实验结果^[9]与本文模拟结果的对比

Fig. 2 Comparison of peak volume fraction of soot between the experimental results^[9] and the simulation results in this paper under pure ethylene condition

验测量到的峰值体积分数为 6.20×10^{-6} , 二者的相对误差为 2.3%。

相同工况下, 本团队前期采用激光诱导荧光法测得的碳烟体积分分数实验结果^[16]与模拟结果的对比如图 3 所示。由图可见, 相较于纯乙烯工况, 氮气添加工况模拟结果中, 火焰轴线位置的碳烟生成滞后和碳烟区间高度下降现象均得到较好捕捉。与氮气添加工况相比, 添加氢气后, 碳烟生成位置有所提前, 生成区间变大, 该现象在模拟结果中也得到呈现。此外, 模拟中的碳烟峰值体积分数的位置和变化结果与实验结果也具有较好的一致性。因此, 认为该碳烟计算模型能够较好地预测碳烟分布, 可用于后续计算。

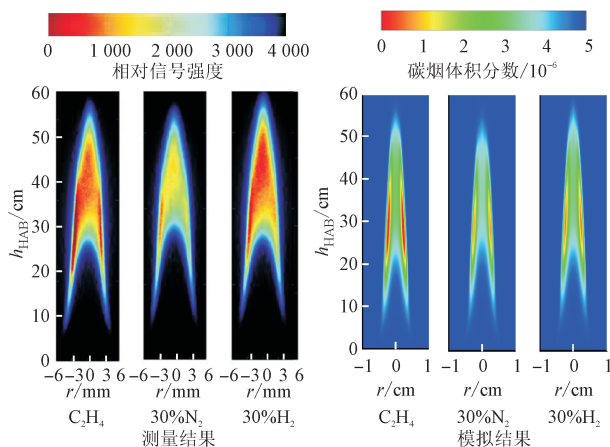


图 3 碳烟体积分分数实验结果^[16]与本文模拟结果的对比

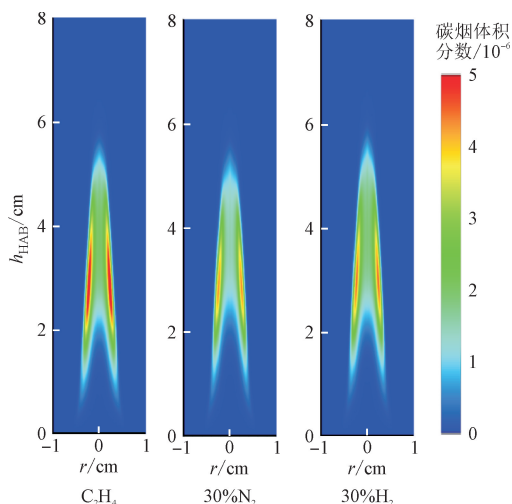
Fig. 3 Comparison of soot volume fraction between the experimental results^[16] and the simulation results in this study

2 结果与讨论

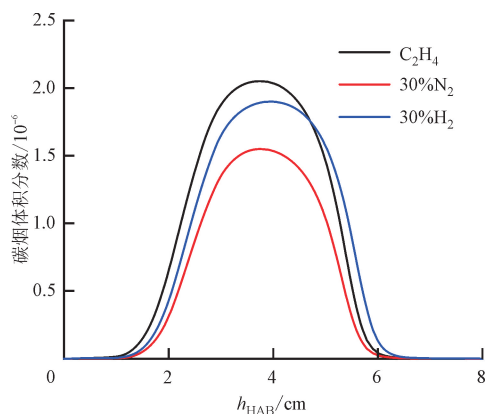
2.1 氢气、氮气添加对碳烟体积分数的影响

纯乙烯火焰、添加体积分分数为 30% 的氮气和添加体积分分数为 30% 的氢气时, 火焰的碳烟体积分分数计算结果如图 4 所示。由图可见, 与实验结果类似, 火焰两翼的碳烟体积分分数较高, 即靠火焰外侧的环形区域。结合图 4(a)与 4(b)可以看出, 相较于纯乙烯火焰, 氮气添加使得碳烟生成位置延后, 生成区间缩小。与氮气稀释火焰相比, 氢气的添加又使得碳烟生成位置提前, 拓宽了碳烟生成区间, 明显提升了碳烟生成量。在火焰中轴线处, 添加氮气能明显降低碳烟体积分分数, 掺氢工况和纯乙烯工况下的碳烟体积分分数较为接近。计算得到纯乙烯、氮气添加和氢气添加工况下的碳烟峰值体积分分数为 5.31×10^{-6} 、

4.37×10^{-6} 、 4.52×10^{-6} , 后两种工况下的降低幅度为 17.7%、14.9%。综上, 氮气和氢气添加对碳烟体积分分数分布和峰值的影响均与实验结果吻合较好。后续将进一步讨论氢气添加对颗粒动力学机制的影响。



(a) 二维火焰碳烟体积分分数分布云图



(b) 火焰轴线位置碳烟体积分分数对比

图 4 不同工况下的碳烟体积分分数分布云图和火焰轴线碳烟体积分分数

Fig. 4 Cloud map of soot volume fraction distribution and comparison of soot volume fraction at flame axis positions under different conditions

图 5 展示了碳烟颗粒质量的分布情况, 可看出在同轴扩散火焰内碳烟颗粒的质量分布与碳烟体积分分数分布基本一致, 即大质量颗粒主要分布于燃烧器出口上方 2~4 cm 处的火焰两翼。纯乙烯、氮气添加和氢气添加工况下的峰值颗粒质量分别为 1.01×10^{-5} 、 8.32×10^{-6} 、 8.58×10^{-6} mg, 后 2 种工况下碳烟质量的降低幅度为 17.6%、15.0%, 与碳烟体积分分数的降低幅度基本一致。

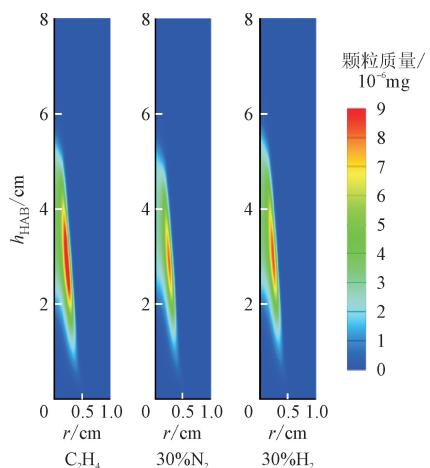
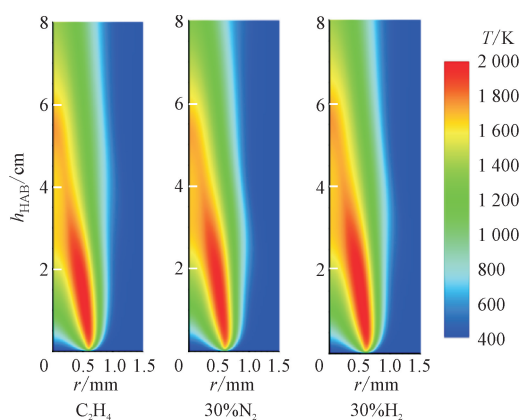


图 5 不同工况下碳烟颗粒质量分布对比

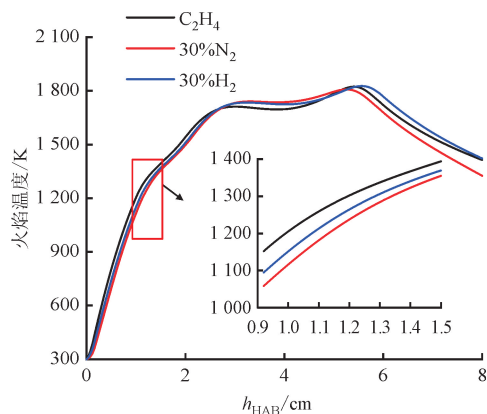
Fig. 5 Comparison of mass distribution of soot particle under different conditions

图 6 展示了不同工况下火焰的温度分布及变化情况。从图 6(a)中可以看出,火焰的高温区主要集中在燃烧器出口上方 0~2.5 cm 的火焰两翼位置(红色区域),温度范围在 1 800~2 100 K。该高度区间的轴线位置为相对低温区,温度范围在 1 500 K 以内。在燃烧器出口上方 2.5 cm 附近,火焰温度为 1 500~1 800 K。该温度特征分布的主要原因是在燃料管出口边缘,燃料与氧气快速混合,发生氧化反应释放大热,而靠近轴线位置氧气不足,只能通过对流和传导方式传递热量从而带动燃料发生裂解反应;而当燃烧器出口上方高度大于 2.5 cm 后,由于碳烟颗粒的形成和出现吸收了大热并向外进行辐射耗散,导致火焰温度降低。图 6(b)给出了 3 种工况下轴线位置火焰温度的变化规律。可以看到,在燃烧器出口上方 2.5~5.5 cm 区间,火焰温度明显处于平台区间且不再显著上升,甚至还呈现略微下降趋势,这都是由于碳烟生成所导致的^[19]。对比纯乙烯、氮气添加和氢气添加工况的峰值火焰温度(2 081.4、2 054.4、2 093.4 K)可以看出,相较于纯乙烯火焰,后 2 种工况下的温度分别降低、升高了 27 K 和 12 K,且掺氢相较于掺氮提高了 39 K。该温度差异主要受化学反应过程所影响。由图 6(b)还可以看出,在温度升高最快的区域内,掺氢相较于掺氮,火焰温度差异也在 50 K 以内,且在整个碳烟区间内,二者的温度曲线都极为接近。可以推测,掺氢导致的碳烟体积分数升高与火焰温度升高存在一定关系,但对比整个区间尤其是图 4(b)和图 6(b)轴线位置信息可以看出,温度差异应该不是造成碳烟

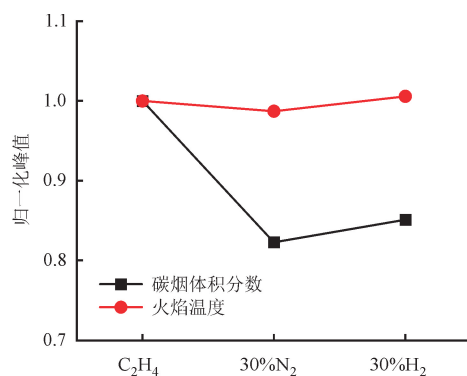
体积分数明显变化的主要因素。由归一化碳烟峰值体积分数和火焰温度也可明显看出二者变化的弱相关性,如图 6(c)所示。



(a) 火焰温度分布云图



(b) 轴线位置的火焰温度对比



(c) 碳烟体积分数和火焰温度峰值归一化结果

图 6 不同工况下的火焰温度和碳烟峰值体积分数

Fig. 6 Flame temperature and peak volume fraction of soot under different conditions

2.2 氢气、氮气添加对碳烟颗粒生长的影响

碳烟的体积分数和质量是颗粒基本粒子的宏观体现,而颗粒密度直接影响着颗粒碰撞与团聚过程,也决定了团聚体尺寸。图 7 展示了 3 种工况下碳烟颗粒密度的对比。

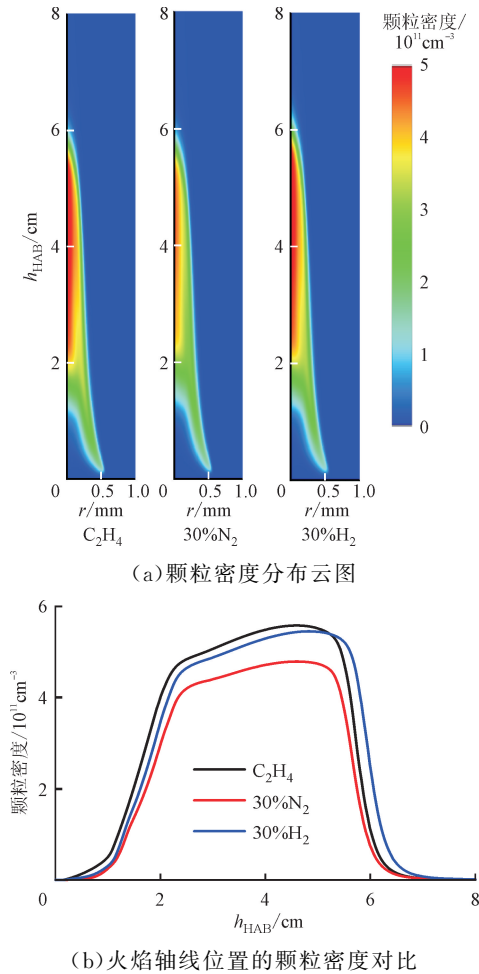


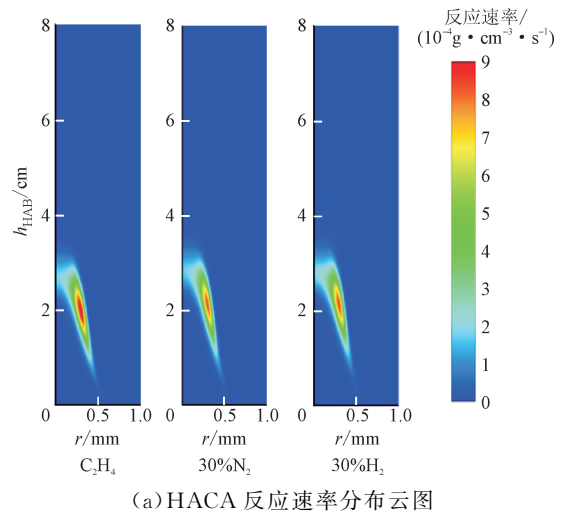
图7 不同工况下的碳烟颗粒密度分布

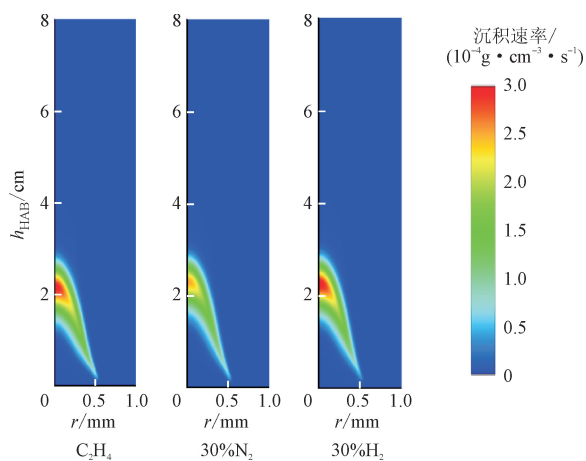
Fig. 7 Distribution of soot particle density under different conditions

由图7(a)可见,对于初级颗粒来说,当燃烧器出口上方高度大于1 cm时,沿轴线位置的颗粒密度明显高于径向位置。提取轴线数据得到图7(b),从中可以看出,碳烟颗粒数在燃烧器出口上方高度大于1 cm后开始明显增加,在燃烧器出口上方高度为1.2~2.2 cm时呈现快速增加,表明颗粒成核速率增大,并在单位体积内产生大量初级粒子。当高度为2.2~5.5 cm时,成核颗粒数明显减少,这一方面是因为大量粒子通过碰撞形成团聚体,降低了颗粒密度,另一方面则是由于成核速率的快速下降。当高度大于5.5 cm后,由于氧化速率逐渐增加,已经成熟的碳烟颗粒和较晚形成的初级粒子在OH和O₂的氧化下,快速由固相转变为CO、CO₂等气相组分,导致颗粒数急剧下降。当添加氮气和氢气后,颗粒密度均有不同程度降低。当燃烧器出口上方高度为2~6 cm时,结合图6(b)可以看出,此时轴线上氮气添加和氢气添加工况的火焰温度十分相近,且均高于纯乙烯火焰

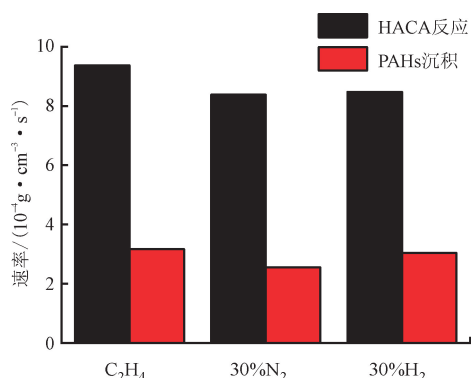
温度。这是掺氢带来的温度提升与颗粒辐射之间的竞争所导致。此时,掺氢工况下的颗粒密度明显高于掺氮工况,表明在与掺氮火焰温度相近的情况下,掺氢火焰更多是因其内部反应速率的变化促进了颗粒生成。进一步提取峰值颗粒密度,得到纯乙烯、氮气添加和氢气添加工况下的颗粒密度分别为 $5.58 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ 、 $4.79 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ 和 $5.45 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ 。由于颗粒密度主要取决于颗粒的成核速率,因此下文将对成核速率差异进行讨论。

由上可知,相较于氮气添加工况,添加氢气能够增加颗粒质量,并增大碳烟体积分数。颗粒总质量一方面由颗粒数决定,另一方面由成核之后的表面生长速率决定。本文主要考虑两种主要情况:一为HACA表面生长反应;二为PAHs沉积,即通过PAHs与颗粒碰撞并沉积于颗粒表面实现质量增长。图8展示了纯乙烯火焰、氮气添加和氢气添加火焰工况下,计算得到的HACA反应速率和PAHs沉积速率的二维分布。由图可见,HACA反应的高速率区主要位于火焰两翼,而PAHs沉积的高速率区位于火焰轴线,这与以往典型的同轴扩散火焰碳烟研究结果相一致^[20]。对比HACA反应速率与PAHs沉积速率可以看出,HACA的反应速率要高于PAHs的沉积速率,这表明HACA反应在同一火焰内的碳烟质量增长中占据更加重要的地位^[21]。纯乙烯、氮气添加和氢气添加工况下,HACA反应的峰值速率分别为 9.37×10^{-4} 、 8.39×10^{-4} 、 $8.48 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$,掺氢比掺氮的HACA反应速率高了 $0.09 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$;PAHs沉积峰值速率分别为 3.17×10^{-4} 、 2.55×10^{-4} 、 $3.04 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$,掺氢比掺氮的沉积反应速率高了 $0.49 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ (约为HACA的5.4倍)。通过图8(d)归一化对比也不难看出,相较于HACA反应速率,PAHs沉积速率的明显增加是掺氢后颗粒质量增长的主要原因。

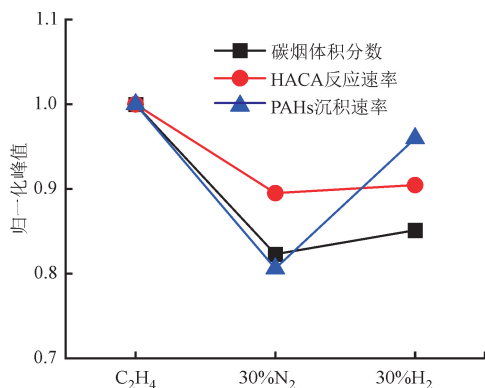




(b) PAHs 沉积速率分布云图



(c) 峰值速率对比



(d) 峰值归一化结果

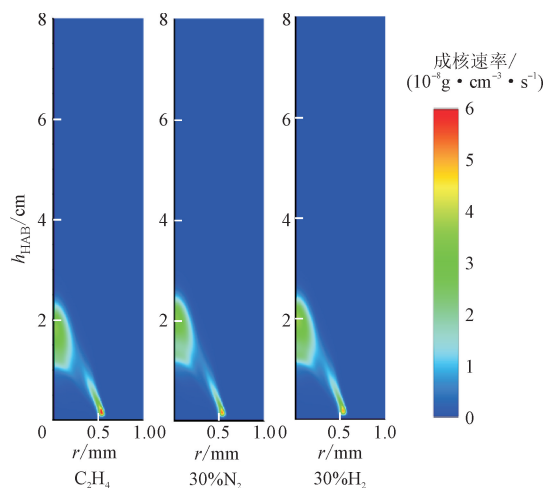
图 8 不同工况下的 HACA 反应速率和 PAHs 沉积速率

Fig. 8 HACA reaction rate and PAHs deposition rate under different conditions

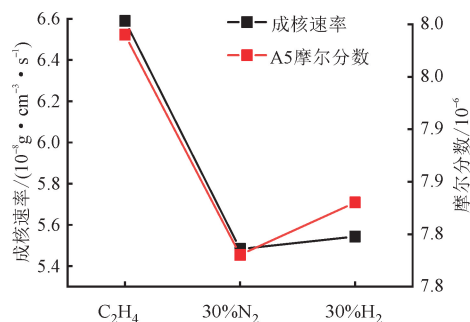
碳烟总质量受表面生长作用影响的同时,也受颗粒成核速率的影响。本文使用的颗粒成核模型以五元环(A5)碰撞为颗粒成核核心,因此 A5 的摩尔分数直接决定了颗粒的成核速率。图 9 给出了成核速率的分布云图及与 A5 的摩尔分数对比。

结合图 8 可以看出,颗粒的成核区间紧邻 HACA 反应和 PAHs 沉积反应区间,即颗粒在成核之后立即开始表面生长。成核速率的量级为 10^{-8} ,

远小于 HACA 反应和 PAHs 沉积速率量级 10^{-4} ,表明颗粒成核对碳烟总质量的直接贡献远小于生长反应。然而,成核之后产生的大量初级粒子核心又是发生表面生长反应的重要基础。由图 9(a)可知,颗粒的成核区间主要分布在燃烧器燃料管出口附近和火焰轴线处,该分布特征与过往研究相类似^[22],即主要与五元环的摩尔分数分布相关。图 9(b)展示了 3 种工况下峰值成核速率和 A5 峰值摩尔分数的比较。可以看出,A5 摩尔分数的变化直接影响到颗粒的成核速率,在氮气稀释下,火焰温度降低,导致 A5 生成摩尔分数明显降低。加入等比例氢气之后,A5 摩尔分数又有一定程度增加,表明氢气的加入可以改变燃料的化学反应路径或速率,进而影响颗粒的成核过程。



(a) 成核速率分布云图



(b) 峰值成核速率与 A5 峰值摩尔分数

图 9 不同工况下的成核速率和 A5 摩尔分数

Fig. 9 Nucleation rate and A5 mole fraction under different conditions

2.3 氢气、氮气添加对碳烟前驱物的影响

由以上分析可知,无论成核还是生长,PAHs 摩尔分数的变化都是掺氢产生化学促进效果的主要因素。苯(A1)、萘(A2)、菲(A3)和芘(A4)4 种芳香烃都是碳烟颗粒形成的重要前驱物。图 10 展示了纯乙烯火焰中 A1~A4 的摩尔分数分布。由图可见,A1~A4 主

要分布于燃烧器出口和碳烟之间,高摩尔分数区域主要位于火焰轴线位置,且随着环数增加,芳香烃生成的起始位置也在逐渐向下游移动,表明芳香烃的生长是从小到大依次生长。此外,高摩尔分数区域也与成核区间、PAHs 沉积区间具有较高的重合度,表明芳香烃在生长的同时也在参与颗粒的成核与生长。

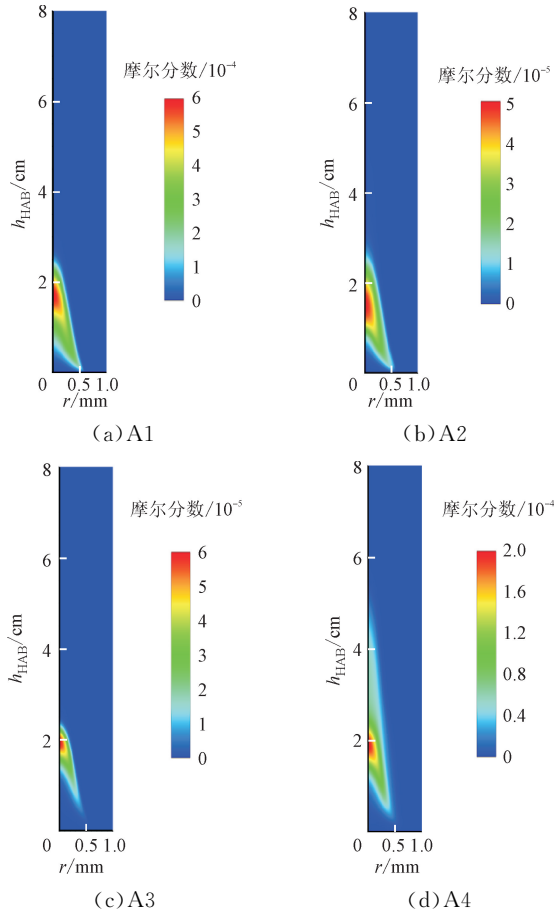
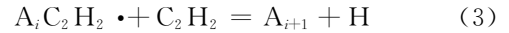
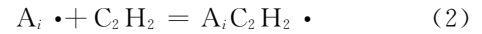
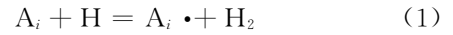


图 10 纯乙烯火焰下 A1~A4 的摩尔分数分布

Fig. 10 Mole fraction distribution of A1—A4 in pure ethylene flame

进一步提取火焰轴线处 A1~A4 摩尔分数的变化,如图 11 所示。可以看出,添加氮气工况下,A1~A4 的摩尔分数都显著下降,生成区间减小,同时峰值摩尔分数位置也明显右移,表明 A1~A4 的生成被明显抑制,且起始生成位置也得到了延迟,这主要归因于燃料摩尔分数的降低和火焰温度的下降^[23]。结合图 6(b)可以看出,在 PAHs 主要生成区(0~3 cm),火焰轴线位置上的 PAHs 摩尔分数随火焰温度增加呈现先升后降趋势,对应于反应进程中的单环芳香烃到多环芳香烃的生成和转化,PAHs 峰值摩尔分数位置(约在 $h_{\text{HAB}} = 2$ cm 处)对应的火焰温度也随着苯环的增加而有所增加。在此区间内,添加氮气和氢气均能降低火焰温度,从而降低

了燃料热解和成环速率。与纯乙烯工况相比,虽然氢气添加之后仍为抑制效果,但相较于氮气添加,氢气添加所带来的化学效能够提升火焰温度,并明显促进芳香烃的生成。对于多环芳香烃的生长,一般遵从 HACA 反应机理的生长原则,生长反应^[24]可表示为



式中: i 为芳香烃环数。与颗粒表面生长反应相类似,芳香烃通过脱氢形成表面活性位点,之后与乙炔结合,实现环数增加。对于乙烯火焰中 A1 的形成,其反应路径通常为 $C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$ ^[24]。由此可见, C_2H_2 、H 的摩尔分数对 PAHs 的形成和生长均具有重要意义。

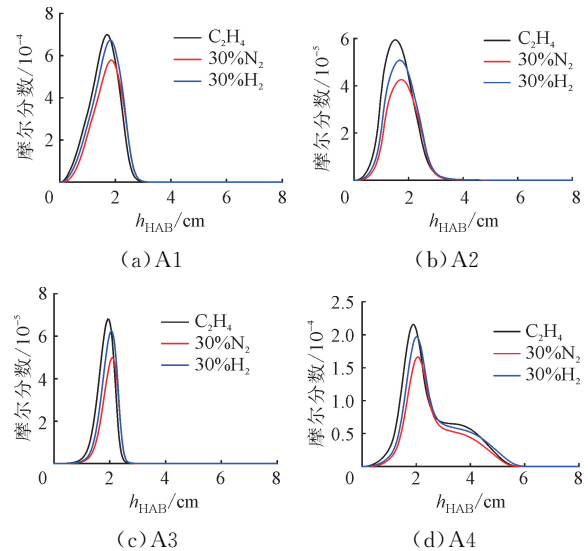


图 11 不同工况下 A1~A4 沿轴线的摩尔分数分布

Fig. 11 Mole fraction distribution along the axis of A1—A4 under different conditions

纯乙烯、氮气添加和氢气添加工况下, C_2H_2 和 H 的摩尔分数分布如图 12。由图可见,乙炔的生成几乎紧接燃料管出口,其分布呈现“钟形”结构。3 种工况下, C_2H_2 峰值摩尔分数分别为 5.28×10^{-2} 、 4.87×10^{-2} 和 5.27×10^{-2} ,与纯乙烯工况相比,氮气和氢气添加下的摩尔分数分别下降了 7.77%、0.19%。3 种工况下 H 的峰值摩尔分数分别为 3.37×10^{-3} 、 3.29×10^{-3} 和 3.72×10^{-3} ,与乙烯工况相比,氮气和氢气添加工况下的摩尔分数分别下降了 2.37% 及增加了 10.39%。H 的摩尔分数主要分布于火焰两翼,这是由于此处发生快速氧化反应,火焰内生成的 H_2 与 O 结合生成 OH 和 H,导致大量的 H 原子分布于此。通过峰值归一化处理得到图 13,可以看出,氢气添加之后的化学效能明显促进了

C_2H_2 的生成,甚至抵消了稀释作用的影响。氢原子摩尔分数明显高于纯乙烯工况,正是 C_2H_2 和 H 的影响导致多环芳香烃逐级生长促进,因此促进了颗粒成核。此外, C_2H_2 和 H 也同时参与了颗粒的 HACA 表面生长反应过程,二者摩尔分数的增加同样也是颗粒 HACA 表面生长反应速率增加的原因。

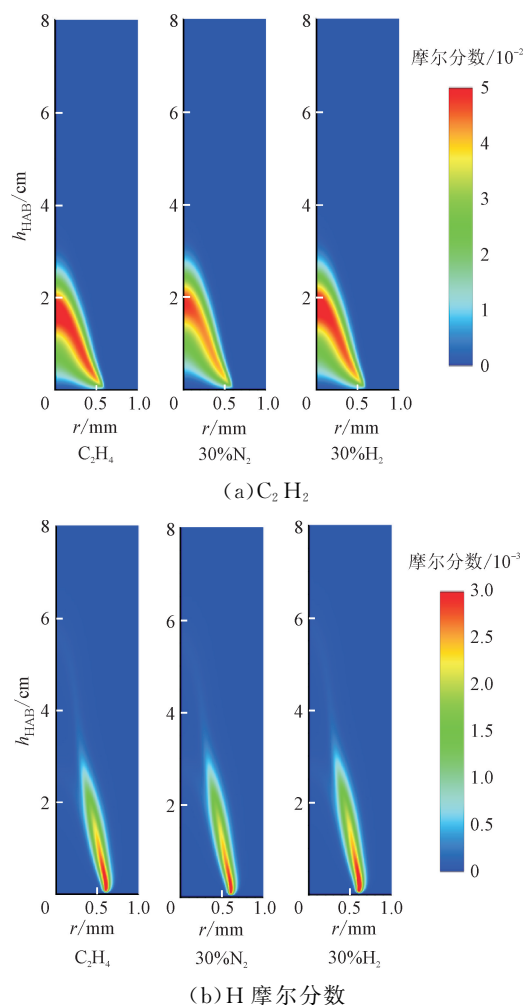


图 12 不同工况下 C_2H_2 和 H 的摩尔分数分布

Fig. 12 Mole fraction distribution of C_2H_2 and H under different conditions

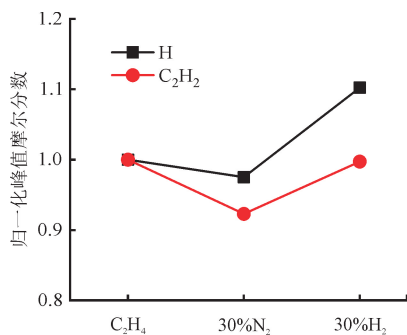


图 13 C_2H_2 和 H 归一化峰值摩尔分数

Fig. 13 Comparison of normalized peak C_2H_2 and H concentrations

2.4 氢气、氮气添加对碳烟氧化的影响

氧化作用同样也能决定碳烟体积分数和颗粒质量。在颗粒氧化模拟中,常以 OH 和 O_2 为主^[25],通过颗粒碰撞使粒子发生破碎。图 14 展示了纯乙烯火焰中 OH 和 O_2 的氧化速率及摩尔分数分布。可以看出,虽然高摩尔分数 OH 主要分布于火焰上游,但反应速率更快的地方发生在火焰中下游,这主要是由于在上游,碳烟颗粒尚未大量形成,其氧化主要以气相物种之间反应为主,而高摩尔分数颗粒主要分布于火焰中下游,因此大幅提升了颗粒的氧化速率。 O_2 主要由外侧进入燃烧反应中,且相比高摩尔分数的 OH, O_2 离高摩尔分数碳烟区更远。对比 OH 和 O_2 发现,碳烟颗粒先被 OH 所氧化,之后在火焰末端被 OH 和 O_2 共同氧化, O_2 的氧化速率要明显高于 OH 的氧化速率。

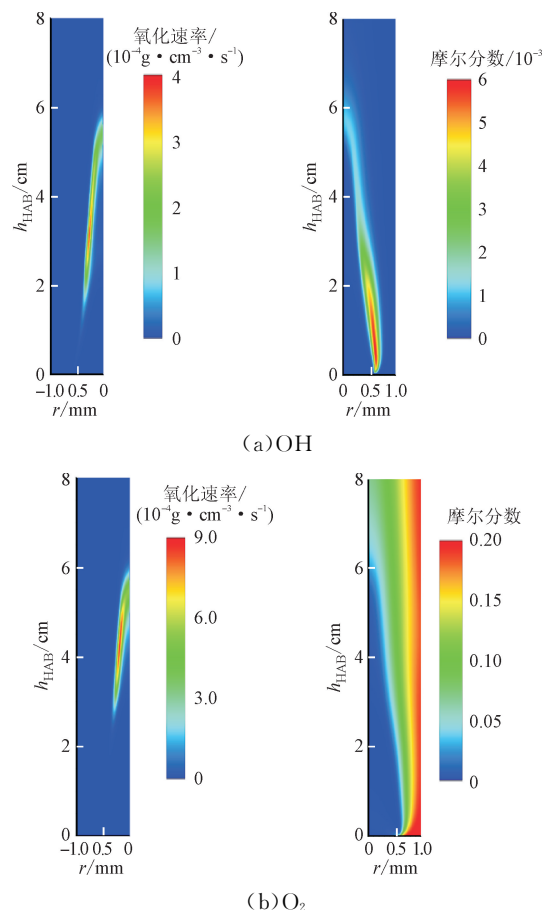
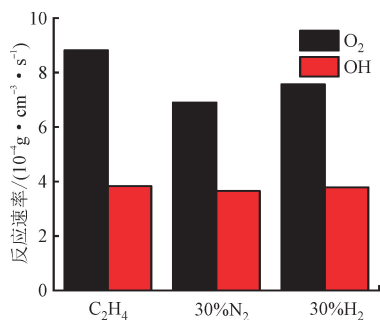


图 14 纯乙烯火焰下 OH 和 O_2 氧化速率和摩尔分数分布

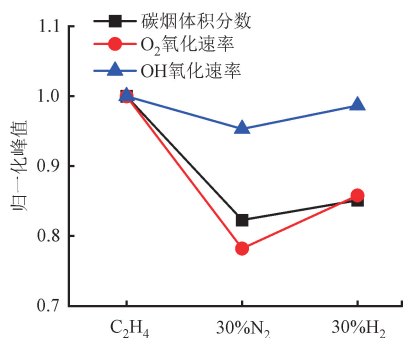
Fig. 14 Oxidation rate and mole fraction distribution of OH and O_2 in pure ethylene flame

图 15 为纯乙烯、氮气添加和氢气添加工况下, O_2 和 OH 峰值反应速率对比。可以看出,添加氮气或氢气均可降低 O_2 和 OH 的氧化速率,即抑制碳烟氧化。相较氮气工况,添加氢气后, H_2 和 H 原子

的摩尔分数增加,导致 OH 摩尔分数增加,从而氧化速率增加。在颗粒氧化部分,掺氢能够一定程度通过化学效应促进颗粒氧化速率。化学效应虽有助于碳烟颗粒的消耗和质量的降低,但同时在颗粒成核生长侧,其也能带来明显的生长促进作用,在竞争作用下,最终呈现出氢气的化学效应能增大碳烟体积分数。



(a) O₂ 和 OH 峰值反应速率的对比



(b) O₂ 和 OH 归一化峰值速率的对比

图 15 不同工况下 O₂ 和 OH 氧化速率

Fig. 15 Oxidation rate of O₂ and OH under different conditions

3 结 论

针对氢气添加对乙烯层流扩散火焰的碳烟生成特性影响,开展数值模拟研究,并从化学反应动力学和颗粒动力学角度揭示了掺氢对碳烟的影响,得到如下主要结论。

(1) 氮气添加和氢气添加均能在一定程度上抑制碳烟生成,但氮气添加可明显延迟碳烟的生成位置和降低碳烟的峰值体积分数,而掺氢火焰能一定程度促进碳烟形成。火焰高温区主要分布在火焰上游两翼,紧邻燃料出口。当添加体积分数为 30% 的氮气、氢气后,火焰温度曲线未发生明显改变,掺氮和掺氢分别降低、升高峰值温度 27、12 K,不同气体添加产生的温度场变化对碳烟生成过程影响较小。

(2) 添加体积分数为 30% 的氢气对 A1~A4 的生成均产生了化学促进的作用,提升了颗粒成核速

率。PAHs 的促进可归因于掺氢之后可明显提升 H 原子和 C₂H₂ 的摩尔分数,二者对于苯环的形成、PAHs 和颗粒的 HACA 生长反应都起到了重要的化学促进作用。

(3) 在颗粒成核阶段,添加体积分数为 30% 的氢气能够增加颗粒的成核速率,进而在火焰内产生更多的初级粒子核心;在生长阶段,虽然掺氢能促进两类表面生长反应速率的提升,但颗粒质量增加的主要因为 PAHs 沉积而非 HACA 反应。掺氢提升了单位空间内的颗粒密度和颗粒直径,使得掺氢工况的颗粒生长演变过程与纯乙烯工况更为相近。

(4) 在颗粒氧化方面,对比体积分数为 30% 氮气添加和氢气添加工况可以看出,掺氢通过增加 OH 和 O₂ 的氧化速率促进了颗粒氧化。总体来看,掺氢通过化学反应促进颗粒生长的作用要大于氧化的作用,与氮气添加工况相比,表现为碳烟颗粒体积分数和质量的增加。

参考文献:

- [1] 玄铁民, 史智钊, 商伟伟, 等. 正十二烷喷雾火焰中碳烟的瞬态生成特性 [J]. 西安交通大学学报, 2024, 58(3): 15-24.
XUAN Tiemin, SHI Zhizhao, SHANG Weiwei, et al. A study on transient in-flame soot evolution of n-dodecane spray [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2024, 58(3): 15-24.
- [2] KHARE R, VLAVAKIS P, LANGENTHAL T V, et al. Experimental investigation of the effect of hydrogen addition on the sooting limit and structure of methane/air laminar counterflow diffusion flames [J]. Fuel, 2022, 324(Part B): 124506.
- [3] WANG Yang, GU Mingyan, ZHU Yuhuan, et al. A review of the effects of hydrogen, carbon dioxide, and water vapor addition on soot formation in hydrocarbon flames [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(61): 31400-31427.
- [4] 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.
- [5] GUO Hongsheng, LIU Fengshan, SMALLWOOD G J, et al. Numerical study on the influence of hydrogen addition on soot formation in a laminar ethylene-air diffusion flame [J]. Combustion and Flame, 2006, 145(1/2): 324-338.

- [6] ZHAO Huayong, STONE R, WILLIAMS B. Investigation of the soot formation in ethylene laminar diffusion flames when diluted with helium or supplemented by hydrogen [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(3): 2144-2151.
- [7] WANG Yang, GU Mingyan, GAO Yongpan, et al. An experimental and numerical study of soot formation of laminar coflow H_2/C_2H_4 diffusion flames in O_2/CO_2 atmosphere [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 221: 50-63.
- [8] LIN Yuyu, ZHU Bencheng, CHEN Jinchao, et al. Study of soot functional groups and morphological characteristics in laminar coflow methane and ethylene diffusion flames with hydrogen addition [J]. *Fuel*, 2020, 279: 118474.
- [9] SUN Zhiwei, 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.
- [10] KHANEHZAAR 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.
- [11] SLAVINSKAYA N A, FRANK P. A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames [J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(9): 1705-1722.
- [12] YANG S S, KARATAŞ A E, GÜLDER Ö L. Effect of hydrogen enrichment of laminar ethylene diffusion flames on thermal structure and soot yields at pressures up to 10 bar [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(2): 2507-2516.
- [13] LIU Fengshan, MIGLIORINI F, CIGNOLI F, et al. Effects of hydrogen and helium addition to fuel on soot formation in axisymmetric coflow laminar methane-air diffusion flame [C]//ASME/JSME 2007 Thermal Engineering Heat Transfer Summer Conference collocated with the ASME 2007 InterPACK Conference. New York, USA: ASME, 2007: 633-642.
- [14] PANDEY P, PUNDIR B P, PANIGRAHI P K. Hydrogen addition to acetylene-air laminar diffusion flames; studies on soot formation under different flow arrangements [J]. *Combustion and Flame*, 2007, 148(4): 249-262.
- [15] SUN Mingshan, GAN Zhiwen. A numerical study on the influence of hydrogen addition on soot formation in a laminar aviation kerosene (jet A1) flame at elevated pressure [C]//ASME Turbo Expo 2021: Turbomachinery Technical Conference and Exposition. New York, USA: ASME, 2021: V03AT04A045.
- [16] YAN Zhiyu, YANG Yilan, LI Qianqian, 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.
- [17] EAVES N A, ZHANG Qingan, LIU Fengshan, et al. CoFlame: a refined and validated numerical algorithm for modeling sooting laminar coflow diffusion flames [J]. *Computer Physics Communications*, 2016, 207: 464-477.
- [18] CHERNOV V, THOMSON M J, DWORKIN S B, et al. Soot formation with C_1 and C_2 fuels using an improved chemical mechanism for PAH growth [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(2): 592-601.
- [19] KHOLGHI M R, VESHKINI A, THOMSON M J. The core-shell internal nanostructure of soot: a criterion to model soot maturity [J]. *Carbon*, 2016, 100: 508-536.
- [20] CHU C, ZHANG Tongfeng, THOMSON M J. The chemical structure effects of alkylbenzenes on soot formation in a laminar co-flow flame [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 204: 237-249.
- [21] 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.
- [22] JEREZ A, CONSALVI J L, FUENTES A, et al. Soot production modeling in a laminar coflow ethylene diffusion flame at different oxygen indices using a PAH-based sectional model [J]. *Fuel*, 2018, 231: 404-416.
- [23] LIU Haifeng, CUI Yanqing, CHEN Beiling, et al. Effects of flame temperature on PAHs and soot evolution in partially premixed and diffusion flames of a diesel surrogate [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 11821-11829.
- [24] WANG Yang, LIU Xiaofang, GAO Yongpan, et al. Numerical simulations on effects of oxygen concentration on the structure and soot formation in a two-dimensional axisymmetric laminar $C_2H_4/(O_2-CO_2)$ diffusion flame [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 137(2): 689-702.
- [25] WANG Yu, LIU Haifeng, FENG Lei, et al. Effects of oxygen enrichment on diesel spray flame soot formation in O_2/Ar atmosphere [J]. *Combustion and Flame*, 2024, 260: 113244.

(编辑 李慧敏)