

# 不同压力下层流对冲 $C_2H_4$ 扩散火焰中 碳烟生成的数值模拟研究

王生福, 席剑飞, 顾中铸, 蔡 杰

(南京师范大学能源与机械工程学院, 江苏 南京 210023)

**[摘要]** 采用 Chemkin 中的对冲扩散火焰模型对  $C_2H_4$  对冲扩散火焰中碳烟颗粒的生成进行了数值模拟研究, 重点关注不同压力下碳烟颗粒及部分气相小分子和前驱物的形成. 以 0.1 atm 为增量, 探讨了 1~5 atm 内乙烯扩散火焰中多种中间产物和碳烟前驱物的浓度分布. 数值模拟结果表明, 随着压力的不断增大, 碳烟体积分数和碳烟数密度快速增加,  $H_2$ 、 $CH_4$  等气相小分子的含量总体呈现下降趋势但变化不大, 火焰面及气相小分子的生成区域变小. PAHs 和  $C_2H_2$  含量的快速增加是通过 HACA 机理实现的, 使得碳烟成核和生长速率加快, 从而促进了碳烟数密度和体积分数的迅速增加.

**[关键词]** 高压, 碳烟生成, 对冲扩散火焰, 数值模拟

**[中图分类号]** TK402 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2020)04-0016-06

## Numerical Simulation of Soot Formation in Laminar $C_2H_4$ Opposed-flow Diffusion Flames under Different Pressures

Wang Shengfu, Xi Jianfei, Gu Zhongzhu, Cai Jie

(School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** The opposed-flow diffusion flame model in Chemkin is used to simulate the formation of soot in  $C_2H_4$  diffusion flames, focusing on the formation of soot particles and some gas phase small molecules and precursors under different pressures. The concentration distributions of various intermediates and soot precursors in  $C_2H_4$  diffusion flames are investigated under pressure range of 1 to 5 atm in increments of 0.1 atm. The results show that with the increase of pressure, the volume fraction and number density of soot increase rapidly, the content of  $H_2$ ,  $CH_4$  and other small molecules decreases, and the formation area of small molecules in the flame surface and gas phase becomes smaller. The rapid increase of PAHs and  $C_2H_2$  content is realized by HACA mechanism, which accelerates the nucleation and growth rate of soot, and promotes the rapid increase of soot number density and volume fraction.

**Key words:** high pressure, soot formation, opposed-flow diffusion flame, numerical simulation

碳氢燃料在燃烧过程中产生的微小颗粒物称为碳烟, 这些微小颗粒物在空间中构成不同尺度的团聚体. 我国 70% 左右的能源来自煤等化石燃料的燃烧, 燃烧过程中产生的碳烟使得燃料的热量无法完全释放, 降低燃料的利用效率, 同时也是形成 PM2.5 的重要原因, 不仅对大气产生污染同时也严重影响着人类的健康. 国内外学者对碳烟的生成机理及其控制方式进行了大量的研究, 但由于碳烟生成的复杂性, 其在不同的火焰温度、燃料种类、燃烧压力等条件下有着不同的生成特性, 加之碳烟生成过程中有着复杂的表面反应, 使得目前碳氢燃料燃烧火焰中碳烟的生成机理仍然未被完全掌握. 大多数动力燃烧设备(如燃气轮机、内燃机等)中的燃料是在高压下进行燃烧的, 所以研究不同压力下碳烟的生成特性对于实际燃烧过程中碳烟的形成预报和排放控制具有重要意义.

国内外学者对碳烟在不同条件下的生成特性进行了大量研究. Seong 等<sup>[1]</sup>的研究显示不同燃料种类、

收稿日期: 2018-10-14.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51706107, 51878356)、江苏省自然科学基金面上项目(BK20181385).

通讯作者: 席剑飞, 博士, 副教授, 研究方向: 燃烧理论与技术. E-mail: jianfeixi@njnu.edu.cn

燃烧气氛会导致不同的碳烟形态、生长和凝聚过程. Bento 等<sup>[2]</sup>通过实验研究了 0.1~0.73 MPa 的压力范围内火焰结构和温度对碳烟生成的影响,发现碳烟体积分数随着温度的增加而增大,且压力越高时,火焰的横截面积越小. Sato 等<sup>[3]</sup>的实验研究结果表明,当温度处于 1 500~1 700 K 时,碳烟的生成速率达到峰值. Tree 等<sup>[4]</sup>对不同燃料燃烧时碳烟的生成特性进行了研究,发现燃料中碳元素的含量对碳烟生成的影响很大,碳烟体积分数随着燃料中碳元素质量分数的增加而增大. Kim 等<sup>[5]</sup>研究了 1.0~8.0 atm 下乙烯层流扩散火焰中碳烟的生成特性,并应用 HACA 机理预测了碳烟的表面生长速率,发现实验结果与 HACA 机理的预测结果吻合得很好.

国内学者在碳烟研究领域也取得了大量成果. 王思文等<sup>[6]</sup>研究了甲烷/空气扩散火焰中碳烟颗粒的三维形貌演变,发现碳烟颗粒的碳化程度及粒子大小和火焰高度相关. 顾晨等<sup>[7]</sup>研究了温度对预混乙烯火焰中碳烟生成的影响,发现碳烟生成对火焰温度非常敏感,火焰温度约在 1 650~1 750 K 范围内对碳烟生成更有利. 梅俊宇等<sup>[8]</sup>研究了乙烯与乙烷层流预混火焰中碳烟的生成特性,发现两种燃料生成的碳烟粒径分布随高度的变化规律一致. 罗旻烨等<sup>[9]</sup>研究了滞止平板对乙烯射流扩散火焰中碳烟生成的影响,结果表明壁面作用使碳烟颗粒在滞止平板表面呈同心圆分布.

实际燃烧设备大多是在高压下运行的,压力对火焰温度、碳烟体积分数和碳烟颗粒数密度等参数有着很大的影响. 目前已有一些高压下碳烟生成特性的实验研究,本文进一步从数值模拟角度探讨了碳烟及其前驱物在不同压力条件下的生成特性和机理. 采用了对冲扩散火焰模型研究了乙烯火焰中的碳烟生成特性,通过改变燃烧过程中的压力,探究火焰温度和火焰中气相小分子与碳烟前驱物的浓度变化情况,同时关注碳烟数密度和体积分数的变化,分析不同压力对碳烟生成的影响机理.

## 1 数值模型

### 1.1 碳烟模型

本文采用 ABF 碳烟生成反应机理<sup>[10]</sup>. Wang 等<sup>[11]</sup>对乙烯/乙炔在空气中的燃烧特性开展了一系列研究,提出了燃烧过程中多环芳香烃(PAHs)的详细生成机理. Appel 等<sup>[10]</sup>在多环芳香烃详细生成机理的基础上,加入碳烟的成核、生长等动力学演化过程,形成 ABF 碳烟生成机理,该机理由 546 步基元反应构成,包含 101 种化学组分. ABF 机理详细描述了碳烟生成过程的主要步骤:多环芳香烃的生长、碳烟的成核、表面增长、颗粒凝并团聚、颗粒的氧化. 这几个过程不是独立存在而是同时发生、相互影响的. 对于多环芳香烃的生长和成核的描述是文献[11-12]提出的 HACA 机理,即脱去氢原子与添加乙炔分子机理. 具体表现为下面两个可逆反应不断重复进行:



其中,反应(1)表示碳氢化合物分子中失去一个氢原子形成自由基,拥有一个活性位. 反应(2)表示乙炔分子与碳氢化合物分子的活性位碰撞反应,生成更大分子的化合物.

ABF 碳烟生成机理认为多环芳香烃分子为碳烟成核过程的重要前驱物,如苯(A<sub>1</sub>)、萘(A<sub>2</sub>)、菲(A<sub>3</sub>)、芘(A<sub>4</sub>)等. 在碳烟生成过程中,多环芳香烃分子不断长大,由简单的二维平面结构逐渐生长为复杂的三维空间结构. PAHs 分子的生长过程也可以用 HACA 机理来描述,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 A<sub>4</sub> 在碳烟的成核与表面增长中起着重要作用,对碳烟的生成有着重要影响. ABF 碳烟机理认为两个芘分子(A<sub>4</sub>)碰撞反应生成聚合物这一过程即为碳烟成核<sup>[13]</sup>.

### 1.2 火焰模型

数值计算中的火焰结构采用的是轴对称对冲扩散火焰模型,如图 1 所示. 两个同轴圆形喷嘴对向布置,燃料(乙烯)和氧化剂(79% N<sub>2</sub> 和 21% O<sub>2</sub>) 分别从两个喷嘴喷出,在喷嘴之间会形成一个滞止面. 燃料燃烧产生的扩散火焰亦位于两个喷嘴之间,根据滞止面与火焰的相对位置可以将对冲扩散火焰划分为两种类型,即:仅碳烟生成火焰和碳烟生成与氧化火焰. 在仅碳烟生成火焰

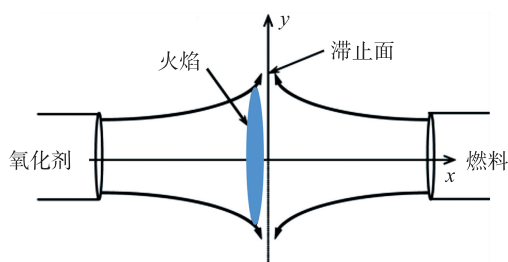


图 1 对冲火焰模型

Fig. 1 Opposed-flow diffusion flame configuration

中,滞止面位于火焰与燃料喷口之间. 本文中采用的是仅碳烟生成火焰,重点关注碳烟的成核和生长,碳烟会随着气流流入滞止面,不会接触到火焰面,不会被氧化. 设两个喷嘴之间的距离为 1 cm,燃料进口和氧化剂进口的流速和温度分别为 20 cm/s 和 300 K,压力变化范围为 1~5 atm.

轴对称对冲火焰本身是二维的,但当两个喷嘴直径较大且喷嘴间距较小时,可看作一维火焰. 此时忽略边界效应,除了径向速度之外,火焰的各项参数如温度、轴向速度、组分浓度等仅为轴向坐标的函数,与径向坐标无关<sup>[14]</sup>. 描述对冲火焰的控制方程包括质量守恒方程、动量守恒方程、组分守恒方程和能量守恒方程,各方程的具体形式见文献[15].

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 压力变化对碳烟体积分数和数密度的影响

图 2 为碳烟数密度和体积分数随着压力变化的情况,图中纵坐标为对数刻度. 当压力从 1 atm 增加到 5 atm 时,碳烟的生成区域逐渐变窄,同时碳烟数密度和体积分数均明显增加. 碳烟生成过程与燃烧时的火焰温度、气相小分子以及多环芳香烃浓度密切相关,可影响碳烟的数密度和体积分数分布. 下面从火焰温度、气相小分子、碳烟前驱物等角度分析压力对碳烟生成的影响机理.

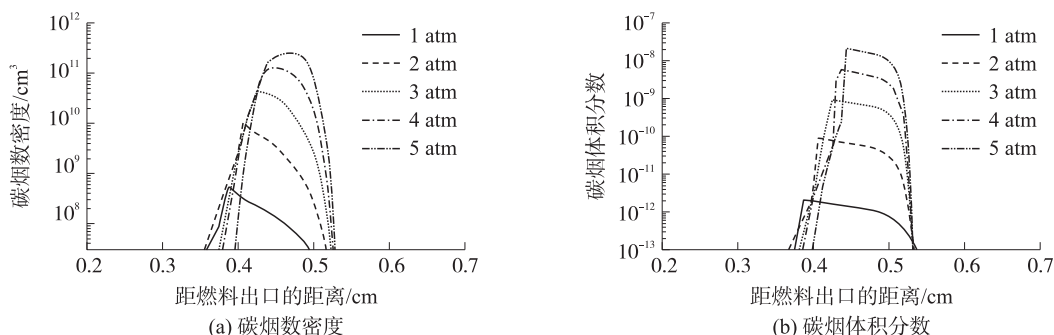


图 2 不同压力下的碳烟数密度和碳烟体积分数

Fig. 2 Soot number density and soot volume fraction under different pressures

### 2.2 压力对火焰温度的影响

图 3 显示了不同压力下  $C_2H_4$  对冲扩散火焰的温度与距燃料出口的距离之间的关系曲线. 由图可知,当压力不断变大时,高温区域不断变小,表明随着压力的增大对冲扩散火焰发生剧烈燃烧反应的区域变窄,即火焰变薄,与 2.1 节中的结论一致. 由图 3 还可以得知,随着压力的增加火焰的最高温度不断升高,火焰温度的最大值向燃料侧移动. 压力越高,燃烧反应速率加快,在更短时间内释放出更多的热量,使得温度升高,加快了燃料的裂解,使碳烟的成核加快而促进了碳烟的生成. 图 4 显示了不同压力下最高火焰温度随压力的变化情况. 在 5 atm 和 1 atm 压力下火焰的最高温度分别是 2 240.98 K 和 2 067.11 K,两者相差约 174 K. 根据 Bento 等<sup>[2]</sup>的研究,温度的升高有利于碳烟的生成,所以从火焰温度角度来看,升高压力可以促进碳烟的生成.

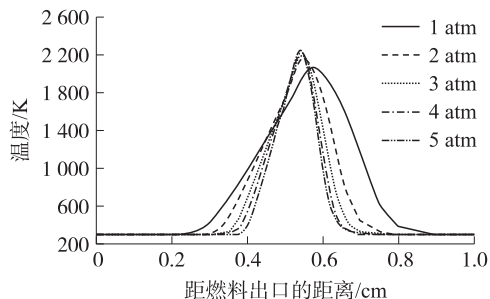


图 3 不同压力下的火焰温度

Fig. 3 Flame temperature at different pressures

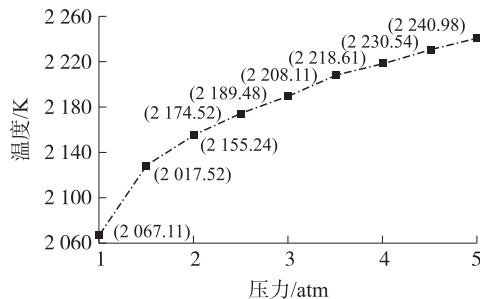


图 4 不同压力下的最大火焰温度

Fig. 4 Maximum flame temperature at different pressures

### 2.3 压力对气相小分子与多环芳香烃浓度分布的影响

燃料在高温环境下会反应生成小分子中间组分(如  $CH_3$ 、 $C_2H_2$ 、 $C_4H_5$  等). 由这些小分子可通过两条

途径生成初始苯环或者苯基<sup>[10]</sup>:

(1) 碳原子数为偶数时的路径,即 C<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub> 分子进行反应.



(2) 碳原子数为奇数时的路径,即 C<sub>3</sub> 和 C<sub>3</sub> 及 C<sub>5</sub> 和 C<sub>1</sub> 分子之间的反应.



ABF 碳烟生成机理中,初始苯环的生成情况对接下来的 PAHs 分子生长过程非常重要. 并且包含初始苯环的两种物质(苯和苯基)可以相互转换,其转换过程反应如下:



由以上反应可知,气相小分子物质(H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)对反应的影响是非常重要的. 由图 5 可见,火焰中气相小分子 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 的摩尔分数在不同压力下随距离的变化情况. 经分析可知,随着压力的升高气相小分子摩尔分数发生变化的区域减小,这与图 2、图 3 所得出反应区域变窄的结论是一致的. 随着压力的升高气相小分子的摩尔分数略微变小但相差并不大,在同一数量级中发生变化. 压力变大使得反应温度和反应速率加快,同时使得这些气相小分子的含量增加. 但作为基元反应里的小分子同样消耗速率也加快,所以这些气相小分子的摩尔分数并没有出现很大的变化.

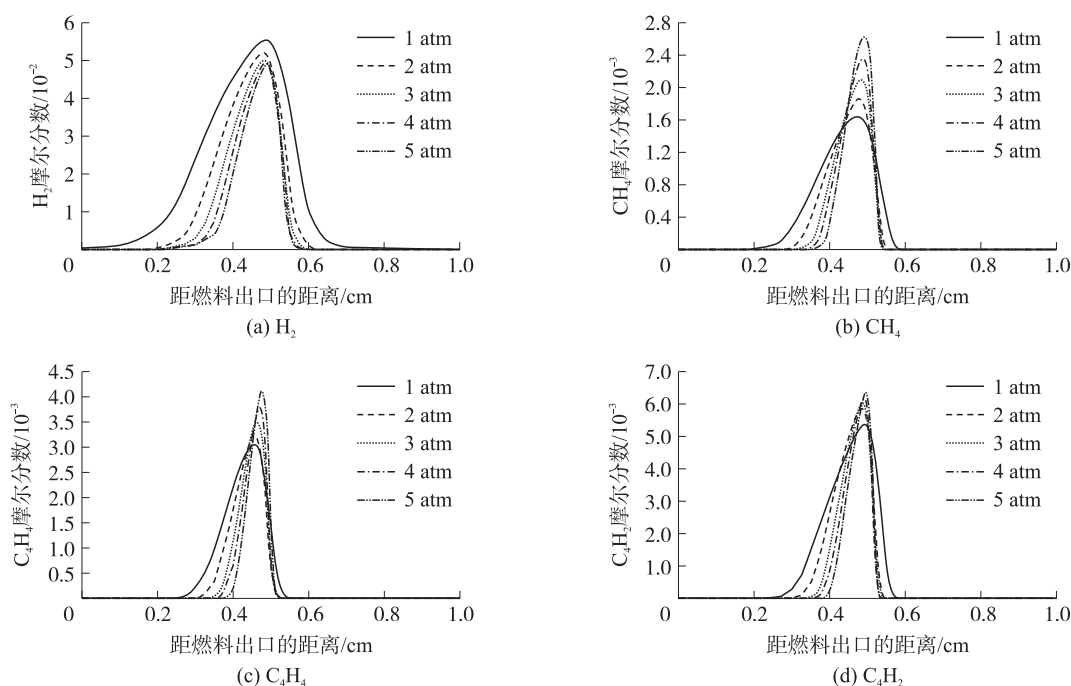


图 5 不同压力气相小分子 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 的摩尔分数分布

Fig. 5 Mole fraction distributions of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> under different pressures

图 6 为多环芳香烃 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> 的摩尔分数在不同压力下的变化情况. 与图 2、图 3、图 5 中的结果相似,摩尔分数变化区域随着压力的增大而变小. 但与图 5 中气相小分子的浓度随压力变化的程度不同. 多环芳香烃随着压力的增大发生了不在同一数量级的变化,当压力增大时多环芳香烃摩尔分数急剧增大. 这些作为形成碳烟重要前驱体的多环芳香烃含量随压力的急剧增大促进了碳烟的成核. 所以从多环芳香烃的角度看,压力变大使得多环芳香烃含量增多,促进了碳烟的生成.

## 2.4 压力变化对 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 A<sub>4</sub> 的影响

A<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的含量直接影响到碳烟的成核和生长. 图 7 为 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 A<sub>4</sub> 的摩尔分数随压力的变化情况,



可以看到随着压力的增大,  $A_4$  的含量出现了不同量级的变大, 而  $C_2H_2$  含量发生了些许的减小.  $C_2H_2$  作为碳烟生成的重要中间产物, 一方面通过燃料裂解生成, 另一方面通过 HACA 机理消耗, 在这两方面的共同作用下使得  $C_2H_2$  的摩尔分数只发生了很小的降低. ABF 碳烟机理中芘分子 ( $A_4$ ) 碰撞反应形成聚合物是碳烟颗粒成核的直接途径, 由图 7 中芘分子 ( $A_4$ ) 和  $C_2H_2$  的变化情况可知, 压力越大, 生成碳烟的前驱物含量急剧增大, HACA 机理的作用更加明显, 使得碳烟颗粒数密度和碳烟体积分数均增大.

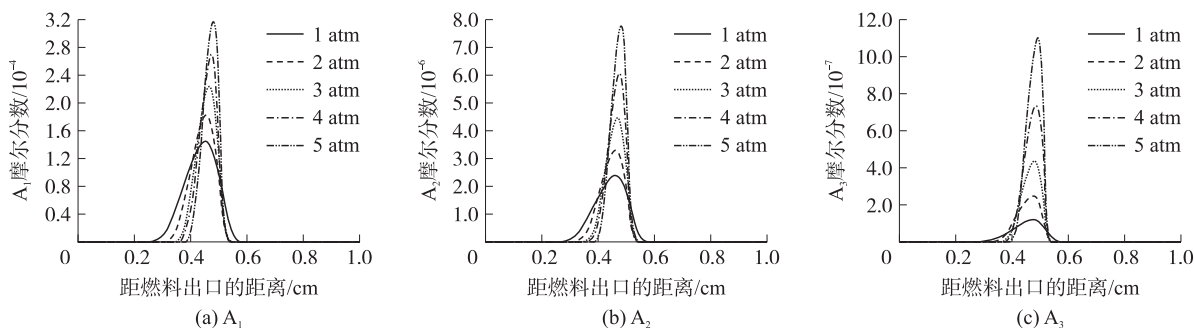


图 6 不同压力下的多环芳香烃  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  的摩尔分数分布

Fig. 6 Mole fraction distributions of PAHs  $A_1$ ,  $A_2$  and  $A_3$  under different pressures

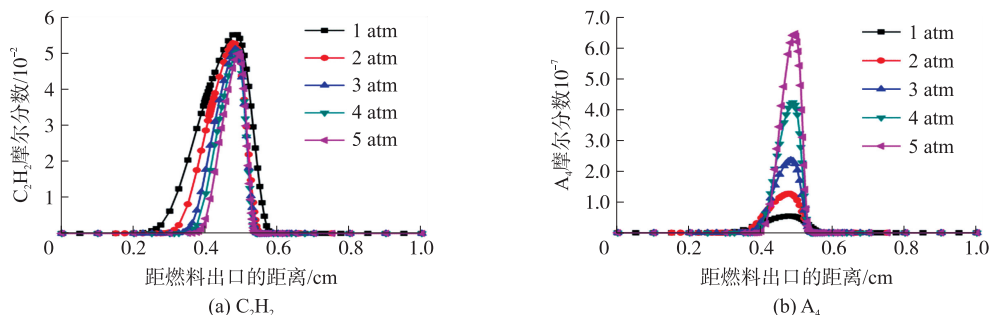


图 7 不同压力下  $C_2H_2$  和  $A_4$  的摩尔分数分布

Fig. 7 Mole fraction distributions of  $C_2H_2$  and  $A_4$  under different pressures

通过对  $C_2H_4$  燃烧产生碳烟过程进行化学路径分析我们得到  $A_4 + H \leftrightarrow A_4^- + H_2$  和  $A_4 + OH \leftrightarrow A_4^- + H_2O$  这两个反应对  $A_4$  含量的变化有着重要的影响. 以 0.1 atm 为增量时, 可近似将压力的变化视为连续变量, 分析得到随着压力增大可逆反应重要组份 H、OH、 $H_2O$  含量变化云图, 见图 8. 从图中可以看到, H 含量随着压力的增大而明显减少, 在 5 atm 压力下 H 的含量变得非常小. 图 8(b) 和图 8(c) 分别显示了 OH 和  $H_2O$  的摩尔分数随压力升高的变化情况, 云图颜色的变化范围随着压力增大而变得更窄, 总体往燃料出口处偏移. 这与前文中的结果是一致的. 由云图不同压力下颜色变化可以得到, 随着压力的增大 OH 和  $H_2O$  含量只发生了很小的变化. 在压力升高后 H 含量大量减少, OH 和  $H_2O$  含量基本不变, 使得反应  $A_4 + H \leftrightarrow A_4^- + H_2$  向着生成  $A_4$  的方向进行, 从而使得  $A_4$  的摩尔分数随着压力增大而快速变大. 通过  $A_4$  的变化进一步影响碳烟颗粒的数密度和体积分数.

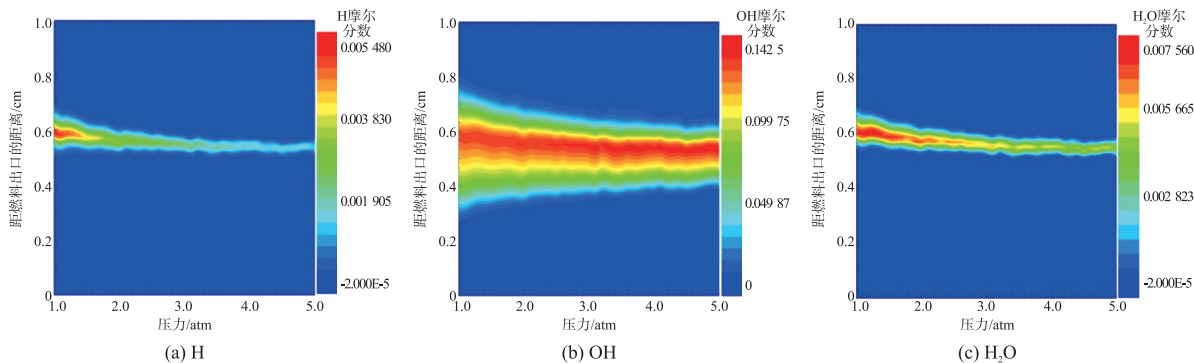


图 8 不同压力下 H、OH、 $H_2O$  的摩尔分数分布

Fig. 8 Mole fraction distributions of H, OH and  $H_2O$  under different pressures

### 3 结论

使用 Chemkin 中的对冲火焰模型研究了不同压力下乙烯对冲扩散火焰温度、多种气相小分子与多环芳香烃摩尔分数、重要前驱体含量、碳烟数密度和体积分数的变化情况. 应用 ABF 机理和脱氢加乙炔理论 (HACA) 从不同的角度阐述压力对碳烟生成的影响. 结果表明:

(1) 火焰的温度随着压力的变大出现了较大的升高, 高压与低压下的火焰最高温度相差约 174 K. 同时, 温度变化的区域也在减小, 反应区域变窄. 压力使温度升高, 促进了碳烟的生成.

(2) 压力的增大使燃料和氧化剂的消耗速率增加, 使得燃烧更加剧烈. 反应生成气相小分子浓度随压力的变化不是很明显,  $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_4H_4$ 、 $C_4H_2$  的摩尔分数略微减少.

(3) 随着压力的增大,  $C_2H_2$  和  $A_4$  的含量变化有着很大的差异,  $A_4$  的摩尔分数随压力的增大迅速增加,  $C_2H_2$  的浓度略微下降. 通过脱氢加乙炔理论 (HACA) 进行分析, 压力使得  $A_4$  含量大量增加而  $C_2H_2$  含量基本维持不变, 促进了碳烟的成核和表面增长.

(4) 随着压力的增大, 碳烟的体积分数和数密度均大幅度增加, 这与多环芳香烃这些重要前驱物的变化趋势是一致的. 压力越大时, H 含量有所降低, 使得反应  $A_4 + H \leftrightarrow A_4^- + H_2$  向着生成  $A_4$  的方向进行, 促进了碳烟的成核.

### [参考文献] (References)

- [1] SEONG H J, BOEHMAN A L. Impact of intake oxygen enrichment on oxidative reactivity and properties of diesel soot[J]. Energy and Fuels, 2011, 25(2): 602–616.
- [2] BENTO D S, THOMSON K A, GULDER O L. Soot formation and temperature field structure in laminar propane-air diffusion flames at elevated pressures[J]. Combustion and Flame, 2006, 145(4): 765–778.
- [3] SATO H, TREE D R, HODGES J T, et al. A study on the effect of temperature on soot formation in a jet stirred combustor[J]. Symposium (international) on Combustion, 1991, 23(1): 1469–1475.
- [4] TREE D R, SVENSSON K I. Soot processes in compression ignition engines[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2007, 33(3): 272–309.
- [5] KIM C, XU F, FAETH GM. Soot surface growth and oxidation at pressures up to 8.0 atm in laminar nonpremixed and partially premixed flames[J]. Combustion and Flame, 2008, 152(3): 301–316.
- [6] 王思文, 宋崇林, 陈男, 等. 甲烷/空气扩散火焰中碳烟颗粒的三维形貌演变[J]. 燃烧科学与技术, 2016, 22(4): 364–369.
- [7] 顾晨, 林柏样, 邵灿, 等. 温度对预混合乙炔火焰碳烟生成的影响[J]. 内燃机学报, 2016, 34(2): 156–162.
- [8] 梅俊宇, 唐权喜, 游小清. 乙烯与乙烷层流预混火焰碳烟生成特性实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(16): 4505–4512.
- [9] 罗旻烨, 应遥瑶, 刘冬. 滞止平板对乙烯射流扩散火焰碳烟特性影响[J]. 工程热物理学报, 2018, 39(12): 2804–2808.
- [10] APPEL J, BOCKHORN H, FRENKLACH M. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of  $C_2$  hydrocarbons[J]. Combustion and Flame, 2000, 121(1): 122–136.
- [11] 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): 173–221.
- [12] FRENKLACH M, WANG H. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth[J]. Symposium (international) on Combustion, 1991, 23(1): 1559–1566.
- [13] SCHUETZ C A, FRENKLACH M. Nucleation of soot molecular dynamics simulations of pyrene dimerization[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2002, 29(2): 2307–2314.
- [14] HAHN W A, WENDT J O L, TYSON T J. Analysis of the flat laminar opposed jet diffusion flame with finite rate detailed chemical kinetics[J]. Combustion Science and Technology, 1981, 27: 1–17.
- [15] 袁也, 席剑飞, 顾中铸, 等.  $H_2/CO$  合成气层流扩散燃烧产物  $NO_x$  生成机理的数值分析[J]. 热能动力工程, 2017, 32(12): 102–105.

[责任编辑: 陈 庆]